Diverses Modélisations Appliquées au Champs de la Microélectronique et des Nanotechnologies

Christophe Krzeminski

▶ **To cite this version:**

Christophe Krzeminski. Diverses Modélisations Appliquées au Champs de la Microélectronique et des Nanotechnologies. 2023. hal-04174371

HAL Id: hal-04174371
https://hal.science/hal-04174371

Preprint submitted on 6 Sep 2023

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.

Public Domain

Diverses Modélisations Appliquées au Champs de la Microélectronique et des Nanotechnologies

Christophe Krzeminski
Laboratoire Central iemn, Cité Scientifique, Avenue Henri Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq

En date du 31 juillet 2023.

Table des matières

Modélisation de Procédés et Applications à la Microélectronique et aux Nanotechnologies **1**

I Modélisation multiéchelle de procédés **3**

I Modélisation de l'oxydation plane du silicium **9**
I.1 Modélisation de l'oxydation sèche du silicium 10
I.1.1 Introduction 10
I.1.2 Une approche basée sur la cinétique chimique 12
a) Introduction 12
b) Le modèle 12
c) Conditions périodiques 14
d) Méthode de calibration 15
e) Résultat de la calibration 16
f) Premiers tests 18
I.1.3 Application de l'oxydation sèche à basse température 19
a) Expériences d'oxydation à faible température 19
b) Caractérisation par ellipsométrie et microscopie TEM 21
I.1.4 Simulation de l'oxydation à faible température. 22
a) Introduction 22
b) Comparaison avec le modèle de Deal et Grove 22
c) Comparaison avec le modèle de Massoud 23
d) Comparaison avec l'approche de la cinétique chimique 24
I.1.5 Conclusion 24
I.2 Modélisation de l'oxynitruration du silicium par oxyde nitreux 25
I.2.1 Introduction 25
I.2.2 Modélisation de la décomposition en phase gazeuse 26
I.2.3 Schéma de réaction 27
I.2.4 Résultats 30
I.2.5 Un modèle compact pour l'oxynitridation N_2O 32
a) Description du système 32
I.2.6 Principales réactions avec le silicium 33
a) Le modèle minimal 34
b) Origine physique de l'influence de l'azote 35
c) Introduction de l'influence de l'azote 36
d) Calibration 37
I.2.7 Comparaison modèle compact et résultats expérimentaux 38
a) Comparaison avec des systèmes d'oxydation rapide 38

b) Comparaison avec des systèmes thermiques classiques 39
I.3 Conclusion 40

Bibliographie **41**

II Modélisation de la recristallisation du silicium **49**
II.1 Introduction 49
II.2 Modélisation de la recristallisation 51
II.2.1 Evaluation de la vitesse de recristallisation atomistique 52
a) Simulation à base de dynamique moléculaire classique 52
b) Construction d'un cluster amorphe 52
c) Construction 53
d) Propriétés 54
II.2.2 Propriétés de l'interface a-Si/c-Si 55
II.2.3 Recristallisation d'une couche de silicium amorphe 56
II.3 Résultats et comparaison avec la littérature 58
a) Comparaison avec l'expérience 60
II.3.1 Conclusion 64
II.4 Recristallisation et applications 65
II.4.1 Effets d'orientation, génération de défauts, etudes expérimentales 65
a) Mécanisme de recristallisation et épitaxie en phase solide 65
b) Influence du dopage bore sur l'interface a-Si :B/c-Si 70
II.4.2 Couche mince encapsulée et phénomène de nucléation aléatoire 72
II.5 Conclusion et perspectives 74

Bibliographie **77**

III Modélisation et ingénierie de contraintes pour des transistors pMOS **83**
III.1 Introduction 83
III.2 Méthodologie 86
III.2.1 Modélisation par éléments finis 86
III.2.2 Modélisation des contraintes 87
III.2.3 Paramètres rhéologiques 88
III.3 Résultats 89
III.3.1 Simulation de la contrainte pour des stresseurs eSiGe 89
a) Stresseur eSiGe et caractérisation par micro-Raman 90
b) Distribution eSiGe et holographie électronique 92
c) Stresseur eSiGe, imagerie à transmission et modélisation 92
III.3.2 Simulation des contraintes issues par couche encapsulée CESL 93
III.4 Transistor pMOS avec ingénierie de contraintes 95
III.4.1 Modélisation de procédés 95
III.4.2 Résultats 96
III.5 Conclusion et perspectives 97

Bibliographie **99**

II Applications à la modélisation de composants nanoélectroniques **105**

IV Modélisation et optimisation d'une mémoire nanométrique **109**

IV.1 Introduction . . . 109
IV.2 Fabrication du dispositif . . . 111
IV.3 Simulation de l'oxydation humide du silicium . . . 112
IV.3.1 Modélisation de l'étape d'oxydation . . . 112
a) Définition de la grille . . . 113
b) Influence de l'Arsenic . . . 113
c) Influence des contraintes mécaniques . . . 114
d) Limites au niveau de la modélisation . . . 115
IV.3.2 Modélisation du phénomène de surgravure . . . 116
IV.4 Conditions de formation du nanocristal . . . 118
IV.4.1 Influence de la température d'oxydation . . . 118
a) Temps de vie du nanocristal sous oxydation . . . 118
b) Influence de la taille du nanocristal . . . 118
c) Discussion . . . 119
IV.4.2 Influence de la largeur du nanofil . . . 121
a) Etude expérimentale des dimensions critiques . . . 121
b) Influence théorique de la largeur du nanofil . . . 121
c) Simulation des propriétés du nanocristal . . . 123
IV.4.3 Conclusion . . . 124
IV.5 Evaluation de la réduction des dimensions ? . . . 125
IV.5.1 Problèmatique de réduction d'échelle . . . 125
IV.5.2 Variation de la largeur des lignes . . . 125
IV.5.3 Evolution des paramètres clefs . . . 126
IV.5.4 Conclusions . . . 128
IV.6 Conclusion . . . 128

Bibliographie **129**

V Modélisation et amincissement de transistors verticaux **133**
V.1 Introduction . . . 133
V.2 Nanofabrication . . . 133
V.2.1 Détails expérimentaux . . . 133
V.2.2 Mécanismes d'oxydation retardé . . . 135
a) Débat : phénomènes autolimités versus retardés . . . 135
V.2.3 Eclairage expérimental . . . 135
V.3 Recalibration des paramètres de l'oxydation humide du silicium . . . 137
V.3.1 Effect d'orientation et oxydation planaire . . . 139
V.3.2 Effet oxydation concave/convexe et nanostructure cylindrique . . . 140
V.4 Simulation de procédé bidimensionnelle . . . 142
V.4.1 Modélisation . . . 142
V.4.2 Modélisation unidimensionelle . . . 146
V.5 Effet d'oxydation pour des systèmes nano-ailette . . . 152
V.6 Extension du modèle analytique plastique pour des formes cylindriques . . . 154
V.6.1 Effets d'oxydation limités dans des nanofils de silicium . . . 155
V.7 Amincissement des nanofils de silicium et ingénierie du ratio d'aspect . . . 155
V.8 Conclusion . . . 160

Bibliographie **160**

VI Analyse d'architecture source/drain transistor double grille 171
VI.1 Introduction . . . 172
VI.2 Optimisation des architectures source/drain . . . 172
VI.2.1 Modélisation de la résistance source/drain . . . 172
VI.3 Optimisation de l'abrupté latérale de la jonction . . . 173
VI.3.1 Prédictions de la feuille de route de la microélectronique . . . 173
a) Abrupté basée sur les résistances source/drain . . . 173
b) Abrupté basée sur des effets canaux-courts . . . 174
VI.3.2 Etat de l'art en terme d'étude d'optimisation performances . . . 174
VI.4 Simulation de transport . . . 175
VI.4.1 Paramètres du dispositif et détails de modélisation . . . 175
VI.4.2 Paramètres clefs et métrique . . . 176
VI.5 Présentation des résultats . . . 177
VI.5.1 Caractéristiques électriques des transistors double grille . . . 177
VI.5.2 Impact paramètres technologiques et caractéristique de transfert de l'inverseur 179
VI.5.3 Impact paramètres sur les délais de l'inverseur . . . 180
VI.5.4 Estimation vs simulation délai de l'inverseur . . . 181
VI.5.5 Impact de la résistivité sur l'inverseur . . . 183
VI.6 Conclusion . . . 183

Bibliographie 184

III De la microélectronique aux nanotechnologies 195

VII Quelques modélisations appliquées aux nanotechnologies 203
VII.1 Introduction . . . 203
VII.2 Modélisation de l'auto-assemblage de molécules à symétrie ternaire . . . 204
VII.2.1 Définition de l'autoassemblage . . . 204
VII.2.2 Aspect thermodynamique . . . 206
VII.2.3 Paramètres physiques influençant l'autoassemblage . . . 207
VII.2.4 Modélisation d'assemblages moléculaires sur une surface Si(111)-B . . . 208
a) Dérivés moléculaires pour l'auto-assemblage . . . 209
b) Méthodes de modélisation utilisée . . . 209
c) Modélisation théorique de influence des terminaisons sur l'auto-assemblage 215
d) Molécule isolée, surface d'énergie libre et barrière de diffusion . . . 215
e) Interaction dimères et motif supramoléculaire . . . 217
f) Réseau supramoléculaire et influence de la compacité . . . 217
g) Comparaison expérimentale par microscopie à effet tunnel . . . 221
VII.2.5 Conclusion . . . 222
VII.3 Modélisation de candidats de composants memristifs . . . 223
a) Approche de type Von-Neumann . . . 223
VII.3.1 Brève présentation de l'approche neuromorphique . . . 224
VII.3.2 Modélisation par élements finis d'un candidat de memristor . . . 227
a) Introduction . . . 227
b) Modèle comportemental . . . 229
c) Modélisation de dispositifs . . . 231
d) Propriétés statiques . . . 233
e) Influence de la grille flottante . . . 233

f) Conclusion 235
VII.4 Modélisation de réseaux de nanoparticules auto-assemblés 238
VII.4.1 Notion d'interrupteur opto-moléculaire 238
VII.4.2 Intérêt applicatif des réseaux auto-assemblés de nanoparticules 241
VII.4.3 Challenge structural de jonctions à base de photochromes moléculaires . . . 241
VII.4.4 Simulation structurelle de jonctions moléculaires 242
a) Simulation par dynamique moléculaire de nanoparticules interdigités par des interrupteurs photochromiques 245
b) Synthèse 246
c) Modélisation des propiétés électroniques de photochromes moléculaires 248
d) Liens vers des aspects expérimentaux 254
VII.5 Modélisation du blocage chimique de dérivés moléculaires acidochromiques 258
VII.5.1 Protonation et déprotonation de jonctions moléculaires 258
VII.5.2 Principe de simulation de la protonation 258
VII.5.3 Simulation des variations de propriétés électroniques 259
VII.6 Conclusion 263

Bibliographie **263**

IV Résumé **273**

> *"Seeing is believing, as the saying goes, but the reverse is also true : knowing is seeing.", Arthur Koestler in "The Act of Creation".*

Remerciements

Ce mémoire est le fruit du travail effectué à l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies) à Villeneuve d'Ascq et à l'ISEN qui fût l'institut Supérieur d'électronique du Nord puis du Numérique à Lille. C'est, non sans un plaisir certain, que je retrouve la langue française pour synthétiser ces quelques années de travaux de recherches. Il est important de noter que chacune des parties sont largement indépendantes.

L'ensemble de ces études dans un cadre recherche (Chap. IV) n'a bien évidemment pas été réalisé *ex-nihilo* et a été mené en lien avec un nombre impotant de personnes. Probablement, les échanges scientifiques fructueux avec les technologues et les expérimentateurs ont été la source d'inspiration et de réflexion principale pour ces travaux en simulation, modélisation. Une grande partie des modélisations a été réalisée par mes soins. D'autres résultats, fruits de collaboration avec des personnes plus proche de la simulation, ayant à mes yeux, une pertinence dans le cadre de ce document, ont été mis en avant (Chap. II), (Chap. VI), Chap. 7.2.4 , (Chap. (VII.4.4). Par ailleurs, j'adresse mes chaleureux remerciements aux personnes ayant donné un peu de leur temps à sa relecture.

Ce document aurait dû être normalement le support d'une habilitation à diriger des recherches mais il semble que les conditions ou plutôt que l'adhésion actuelle du corps à ce diplôme universitaire, spécificité française, dans cette période si particulière de crise sanitaire, faille un peu défaut. La majorité, de ces études, ont été réalisés " à temps contraint" (Section IV) et peuvent présenter, avec le recul, une profondeur variable, par rapport à la litérature.

Nomenclature

AzBT *Composé diazobenzene-bithiol mémoire optique organique*

CBED *Analyse par diffraction électronique cohérente*

CESL *Technologie et couche arrêt de gravure (contraintes)*

CMOS *Transistor à effet de champ Métal-Oxyde-Semiconducteur*

DFT *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*

DGMOS *Transistor MOSFET Double Grille*

DIBL *Abaissement de la Barrière de potentiel du Drain*

eSiGe *Stresseur Silicium-Germanium*

EKV *Modèle compact de transistor (Enz, Krummernacher, Vittoz)*

ITRS *Feuille de route des industriels de la microélectronique silicium*

GLFS *Décalage généralisé des niveaux de Fermi*

GDIIS *Algorithme de minimisation itératif de conformation molcülaire*

GPA *Analyse géométrique de Phase de champs de contraintes*

HOMO *Position du dernier niveau moléculaire occupé*

LUMO *Position du premier niveau moléculaire vide*

LOCOS *Structure isolation par Oxidation locale du silicium*

MOS *Hétérojonction Métal/Oxyde/Semiconducteur*

MOSFET *Transistor à effet de champ Metal/Oxyde/Semiconducteur*

MM3 *Champ de force méanique moléculaire (Norman Allinger)*

nMOS *Transistor MOS de type n*

FGMOS *Transistor mémoire à grille flottante*

NBTI *Phénomène complexe d'instabilité (transitor) en température*

NVT *Ensemble thermodynamique (Nombre, Volume, Température fixé)*

pMOS *Transistor MOS de type p*

PADOX *Procédé d'oydation variable en fonction du motif*

PECVD *Dépôt chimique en phase vapeur assisté par lasma*

SEM *Microscope électronique à balayage*

SOI *Substrat silicium sur Isolant*

STI *Procédé d'isolation par tranchée*

TCAD *Technologie de conception assistée par le numérique*

TDDFT *Théorie fonctionnelle de densité dépendant du temps*

TEM *Microscope par Transmission électronique*

vdW *Interaction de Van der Waals*

WWW *Méthode de géneration d'amorphe de Wooten Weiner Weaire*

Introduction

Dans le cadre de ce document, on trouvera une synthèse des activités de recherche dans un cadre contractuel ou académique depuis plus d'une vingtaine d'années. En effet, ces activités se sont principalement intégrées dans le cadre de la modélisation de procédés nanotechnologiques. Cette dernière est le fruit d'un héritage lié au développement de l'activité de microélectronique au sein du laboratoire IEMN [1]. Celle-ci vise principalement à supporter les travaux des technologues de la nanoélectronique en cherchant à développer de nouveaux modèles ou à les appliquer à des dispositifs de recherche innovants ou alternatifs dans un cadre plus académique. Le lecteur ne trouvera pas dans ce manuscript, une description exhaustive de l'ensemble des méthodes de simulation utilisées qui tendent à former à l'heure actuelle un paysage diverse, très hétéroclyte formé de savoir oublié, non transmis, de dynamique passée, complexe en terme d'implémentation et d'architecture logicielle, mais pouvantêtre appliquées avec intérêt sur la modélisation de systèmes, de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Le caractère original de ces travaux se situe au niveau du lien proche et souvent négligé entre les théoriciens et les aspects expérimentaux.

Dans un première partie, les principaux aspects concernant le développement de modèles pour de nouveaux procédés technologiques sont présentés. Ces derniers ont été développés tout le long de la feuille de route des industriels de la microélectronique. Dans le cadre de ce bilan, trois directions principales ont été observées et sont décrites dans le cadre de cette première partie. Le premier chapitre concerne la modélisation de la croissance d'oxyde mince de silicium. En effet, dans le cadre de l'amélioration des techniques de structure d'isolation, de nombreux travaux dans la littérature se sont attachés à décrire la croissance d'oxyde micrométrique mais peu se sont focalisés sur la croissance nanométrique d'oxyde. Le second chapitre concerne lui la modélisation de procédés pour la fabrication de jonctions minces. En effet, de manière à réduire la profondeur des jonctions, l'amorphisation du matériaux ou un recuit non-thermique mais laser ont été étudiées. Dans ce cadre, le besoin était de mieux comprendre les phénomènes de recristallisation du silicium. Enfin, la troisième approche concerne l'introduction de manière ad-hoc de sources de contraintes mécaniques importantes résultant des forces exercées par ces matériaux très différents en terme de comportement rhéologique qui a consisté en un changement complet d'orientation. A l'origine, les études ont cherché à minimiser les niveaux de contraintes résiduelles introduites par les procédés technologiques avant de découvrir à partir du nœud technologique (90 nm) que des procédés spécifiques inspirées des héterojonctions pou-

1. Vincent Senez, *La modélisation et la simulation numérique de procédés de fabrication silicium : contributions et réflexions*, Habilitation à Diriger des Recherches n^o 2724, Université de Lille 1, (2001).

vait augmenter le mobilité des charges au niveau du canal du transistor silicium. Dans une seconde partie, la simulation que ce soit au niveau procédé technologique ou de transport électronique est appliqué afin d'aider au développement de composants alternatifs (nanofils, transistor double grille) par rapport aux composants standards planaires. La troisième partie ouvre quelques problématiques des nanosciences, d'architecture quelques problématiques spécifiques, parfois régressive ou en hors des standards. Elle aborde, dans un cadre principalement moléculaire la modélisation des techniques d'autoassemblage, de calcul de structure moléculaire et d'interrupteurs opto-mécaniques au sens large et enfin de calcul cognitif ou synaptique.

En annexe, un résumé des publications dans diverses revues scientifiques liées à ces différents travaux de recherche. Un index final réalisé par mes soins résume avec quelques mots, des concepts pour certains totalement disparus de l'environnement de recherche. Cet index précise probablement une partie du cadre global de ces recherches et peut-être reconstruit partiellement une vision "en hauteur" de l'architecture et de la créativitée vraisembablement guidée de ces études principalement en sciences des matériaux et des interfaces ?

L'ensemble des figures et du matériel scientifique utilisé dans l'écriture ce document est issu pour la grande majorité de travaux dont j'ai été l'auteur ou le co-auteur de la publication. Quelques figures sont extraites d'autres travaux de la litérature permettant un meilleur éclairage et compréhension et s'inscrivent dans le droit français de citation du code de la propriété intellectuelle (Art L122-5 CPI).

Première partie

Modélisation multi-échelle de procédés technologiques

Introduction

Jusqu'à ces derniers temps, le développement de la microélectronique puis de la nanoélectronique a été gouverné par la loi de Moore. L'idée principale sous-jascente émise, par Gordon Moore [2], était que le coût d'un circuit intégré diminuerait avec le progrè technologique en terme de procédés de fabrication et avec l'intégration de plus en plus importante du nombre de composants sur un même circuit. Comme le montre la figure (.1), il existait à l'époque un minimum au niveau du coût de fabrication par composants en fonction du nombre de composants par circuit intégré. De ce constat

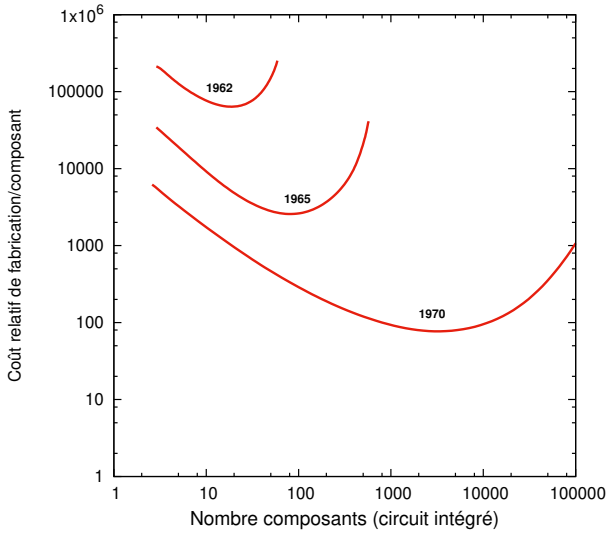


Figure .1 Coût relatif de fabrication vs nombre de composants par circuit intégré [2] .

réalisé, sur des circuits comportant seulement une dizaine de transistors, une prédiction a été ainsi réalisée sur le fait que le nombre de transistors sur un même circuit intégré augmenterait très rapidement. Cette prédiction correspond à la loi de Moore originale (Figure .2). La poursuite de cette vision bien au-delà même des limites physiques envisagées par les pionniers de la microélectronique a été le principal moteur à la fois en terme de recherches et développement durant quelques décénnies mais aussi en terme de modèle d'affaires avec une concentration progressive en terme du nombre d'acteurs de l'industrie micro-électronique.

2. Gordon E. Moore, *Lithography and the Future of Moore's Law*, SPIE's 1995 Symposium on Microlithography (p. 2-17).

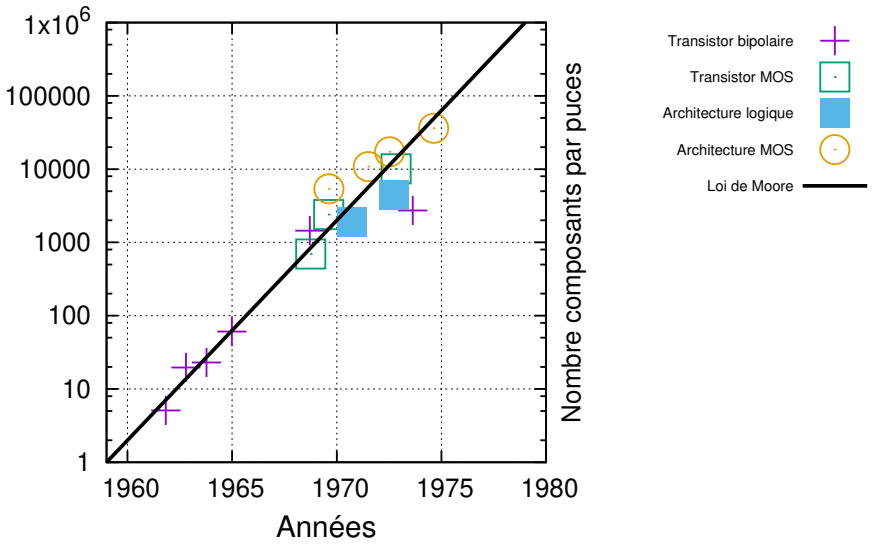


Figure .2 Estimation du nombre de composants par circuit intégré pour différent types de technologies en comparaison avec la prédiction initiale de la loi de Moore [3].

De manière, à pouvoir réduire les dimensions du transistor tout en préservant ses caractéristiques électriques, des règles de mise à l'échelle ont été introduites, très tôt, dans le développement de la microélectronique. Ces règles sont celles de Robert Dennard [3]. En effet, l'analyse du fonctionnement d'un transistor classique à effet de champs et notamment de sa largeur de charge d'espace montre que si l'on applique un facteur d'échelle (κ) sur les facteurs dimensionnels clefs comme l'épaisseur d'oxyde (t_{ox}), la longueur (L) ainsi que la largeur (W) du canal, cela implique la réduction d'un certain nombre de paramètres comme la tension (V), le courant (I) et la puissance dissipée. A contrario, il est nécessaire d'augmenter la concentration de dopant dans le canal du transistor silicium.

Paramètres	Facteur d'échelle
Dimension (t_{ox}, L, W)	$1/\kappa$
Dopant concentration	κ
Tension (V)	$1/\kappa$
Courant (I)	$1/\kappa$
Délai (VC/I)	$1/\kappa$
Puissance dissipée	$1/(\kappa)^2$

L'ensemble de ces règles d'échelle introduit parfaitement les deux premiers chapitres, à savoir la croissance d'oxyde mince qui explique les recherches intenses sur les nouvelles techniques et procédés pour la réalisation de jonctions minces qui sont caractérisées par un dopage de plus en plus élevé et éventuellements des problèmes liés à la recristallisation. Par contre, le dernier chapitre de cette partie introduit un changement de paradigme puisqu'il aborde la problématique d'introduction des contraintes mécaniques. En effet, pendant de nombreuses années, la principale motivation a été de chercher à minimiser le niveau de contraintes entrant dans le processus de fabrication de composants principalement pour des raisons de fiabilité, avant de découvrir que l'on pouvait, grâce à une

3. Robert Dennard *et coll.*, *Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions*, IEEE Journal of Solid-State Circuits, Vol. 9, n^o 5, 1974.

ingénierie complexe, en faire l'un des principaux moteurs d'amélioration de la mobilité au niveau du canal [4]. Cette problématique fera l'objet du dernier chapitre, de cette partie, qui sera orienté vers la comparaison entre les nouvelles techniques d'imagerie de contraintes très prometteuses en terme de mesure et la simulation complexe des différentes techniques et de procédés de contraintes uni-axiales.

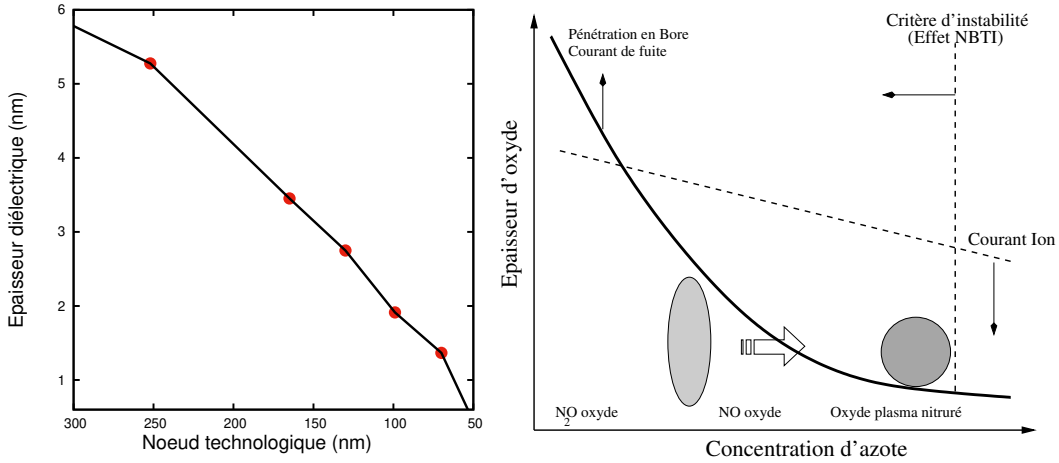
4. S. E. Thompson *et coll., "A 90-nm logic technology featuring strained-silicon.", IEEE Transactions on Electron Devices, p. 1790-1797, (2004).*

I – Modélisation de l'oxydation plane du silicium à l'échelle nanométrique

> *Vous ne pouvez pas vous éloigner de vous-même en vous déplaçant d'un endroit à un autre* Ernest Hemingway.

Ce chapitre décrit les concepts et les enjeux au niveau de la modélisation de l'oxydation plane à l'échelle nanométrique. En effet, la fabrication des oxydes de silicium ultra-mince est un procédé clef au niveau de la fiabilité des composants microélectroniques car il permet d'isoler électriquement certaines parties en empêchant ou limitant le transport d'électrons ou de trous. Ces oxydes minces ont une influence majeure dans la fiabilité des composants électronique notamment à l'heure où certaines dimensions des dispositifs électroniques atteignent des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres <1, 2>. Deux approches ont été poursuivies dans la croissance des oxydes de grille ultra-minces. La première a été dans le cadre des oxydations sèches, l'utilisation de technique de recuit de plus en plus complexes et rapide permettant de contrôler finement la croissance et donc l'épaisseur du film résultant a été menée par les industriels de la microélectronique. L'autre démarche a été l'introduction des oxydes nitrurés et les différentes techniques de nitruration permettant d'augmenter la concentration d'azote incorporée au fur et à mesure de la décroissance de l'épaisseur d'oxyde.

Que ce soit au niveau de l'oxydation sèche ou de l'oxynitruration, les challenges liés à la modélisation de ces procédés sont importants. Dans un premier temps, la modélisation de l'oxydation sèche dans un cadre de cinétique chimique sera développé, tandis que, dans une seconde partie l'oxynitruration basée sur la molécule N_2O sera abordée. Ce procédé se révéle assez proche en pratique d'une oxydation sèche classique.



(a) (b)

Figure I.1 (a) Réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille en fonction des nœuds technologiques <3> (b) Optimisation de l'augmentation de l'incorporation d'azote en fonction des différentes technologies (oxynitruration NO, plasma nitruré). Certaines limites expérimentales (instabilité des propriétés électriques NBTI) ont été identifiées lorsqu'une trop importante concentration d'azote est incorporée dans l'oxyde.

I.1 Modélisation de l'oxydation sèche du silicium par une approche de type réaction/diffusion

I.1.1 Introduction

L'un des principaux challenges qui s'est imposé aux différents acteurs de la microélectronique lors de la course à la réduction des dimensions du transistor CMOS est la croissance d'oxyde de silicium ultra-mince caractérisée par une densité de défauts surfaciques faibles. Le contrôle de son épaisseur et de son uniformité est un paramètre primordial <4> au niveau du processus de fabrication. D'important progrès ont été réalisés au niveau des propriétés structures et électriques observées que ce soit pour des oxydes conventionels de silicium mais aussi des oxydes nitrurés <3>. De l'autre côté, la modélisation de la croissance d'oxyde mince demeure un problème fondamental pour les simulateurs de procédés classiques.

Jusqu'à présent, le modèle de Deal et Grove <5> demeure l'approche théorique utilisée par les simulateurs de procédés afin de décrire la croissance d'oxyde <5>. En faisant l'hypothèse d'une stationnarité des différents flux au niveau de la réaction entre l'oxygène moléculaire et le silicium, Deal et Grove ont abouti à l'équation suivante :

$$X = \frac{A}{2}\left[\sqrt{1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B}} - 1\right] \tag{I.1}$$

où l'epaisseur d'oxyde X est décrite par une réaction linéaire-parabolique en fonction de la durée d'oxydation t. Le terme (B/A) est caractéristique du régime linéaire observé pour des temps très

court :

$$X \sim \frac{B}{A}t \tag{I.2}$$

qui se déroule dans la phase initiale de l'oxydation. Le second terme, quant à lui décrit le régime parabolique qui est souvent associé à des temps beaucoup plus long et correspond au régime limité par la diffusion (B).

$$X \sim \sqrt{Bt} \tag{I.3}$$

Dans un cadre plus général (Eq. I.1), un décalage temporel τ est souvent nécessaire afin de prendre en compte la présence d'un oxyde initial. Le succès de ce modèle peut être expliqué par sa capacité à décrire à la fois l'oxydation par voie sèche et humide tout en négligeant les processus chimiques complexes qui ont lieu durant la réaction. L'autre atout de ce modèle est qu'il a été facilement étendu <6> à la modélisation de l'oxydation bidimensionelle où la surface n'est plus nécessairement plane et où les contraintes jouent un rôle majeur dans les effets cinétiques observés <7> comme on le verra plus loin dans le document (chapitre IV).

Ce modèle est l'objet de plusieurs limites et, en particulier, au niveau du régime initial de croissance pour l'oxydation sèche <8> où des difficultés ont été rencontrées pour l'adapter à des procédés plus complexes comme l'oxynitruration <9>. De nombreux travaux de recherches ont été dédiés à élucider les limites dans le régime ultra-fin. L'idée a été de corriger ces limites en introduisant des termes empiriques au niveau de l'expression de la vitesse d'oxydation <10, 11>. Néanmois, l'origine physique de ces termes supplémentaires demeurent fortement discutée. Une approche alternative a été proposée dans la litérature par Wolters *et coll.* qui considérait des espèces ioniques au niveau du procédé d'oxydation <12, 13>. Le transport ionique induit par un champs électrique par ce modèle pourrait expliquer certains des phènomènes observés au niveau de l'oxydation comme l'influence des effets d'orientation sur la vitesse d'oxydation <14>. Néanmoins, le rôle des espèces chargées au niveau du mécanisme d'oxydation demeure fortement débattu et contredit notamment par des simulations plus fondamentales issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) <15, 16>. Une nouvelle approche a également été proposée par Watanabe *et coll.* <17> en considérant un modèle plus complexe d'interface où des contraintes localisées limiteraient la diffusivité à ce niveau.

A l'époque, l'ensemble de cette discussion, nous avais amenés au constat que le modèle de Deal et Grove <5> doit être revisité afin d'améliorer la simulation et la compréhension des procédés d'oxydation à l'échelle nanométrique. Un modèle idéal permettrait d'accéder à : (i) une meilleure compréhension au niveau fondamental des interactions entre l'oxygène, le silicium mais aussi les dopants classiques connus pour avoir une influence au niveau de l'interface de Si/SiO_2. De manière à décrire les effets de ségrégation <18, 19> ou pour estimer la perte de dose au niveau des dopants observé au cours de l'oxydation, (ii) le nombre d'atoms de silicium interstitiels au niveau de l'interface (iii) l'azote incorporé durant des procédés plus complexes d'oxynitruration (NO, N_2O gas) de manière à estimer le courant de fuite au niveau de la grille <20>. Le développement d'un tel modèle représente

toujours un énorme challenge. De plus, une approche multiéchelle est probablement obligatoire si l'on veut simuler la croissance des oxydes de silicium ultimes <16> ($\sim$ 1 nm) fabriquée par des procédés avancés comme l'oxydation plasma <21>. Par la suite, nous présentons la modélisation des cinétiques d'oxydation sèche à basse température dans le régime nanométrique. Dans un premier temps, le formalisme lié à la cinétique de réaction chimique est présenté. La méthode de calibration des différents paramètres ainsi que des résultats préliminaires sont présentés. Le lien entre ces modélisations et un procédé classique d'oxydation à basse température est présenté. Enfin, les résultats issus du formalisme de la cinétique chimique sont comparés avec les modèles classiques de Deal et Grove <5> et de Massoud <8, 10>.

I.1.2 Une approche basée sur la cinétique chimique

I.1.2 Introduction

Afin d'améliorer la description physique de la croissance des oxydes minces, une première approche a été suggérée par Almeida *et coll.* <22, 23>. L'idée principale de ces études est d'analyser les limites principales du modèle de Dea et Grove. La première approximation consiste à considérer une interface strictement planaire. En effet, dans la modélisation classique, il est souvent considéré que la réaction se déroule strictement au plan de l'interface. De nombreux travaux démontrent que cette hypothèse n'est pas vérifiée au niveau expérimental et suggère plutôt un rôle clef de la région interfaciale. La second hypothèse suppose un régime permanent qui permet de décrire l'égalité des flux entre les différentes espèces.

I.1.2 Le modèle

L'idée gouvernant l'ensemble de ces travaux est inspirée de cette approche <22, 23> et a été utilisée pour la modélisation des cinétiques d'oxydation à basse température. L'espèce principale diffusante est l'oxygène moléculaire (O_2) comme démontré par plusieurs études réalisées à l'aide de traceurs isotopiques <24>. Les autres sont le silicium pur (Si) et l'oxyde de silicium (SiO_2). La réaction d'oxydation est simplement décrite par :

$$\mathrm{Si} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{K} \mathrm{SiO_2}$$

où K est le coefficient de réaction. En prenant en compte le fait que l'étude se focalise au niveau du régime nanométrique, la surface de silicium [100] peut être associée à un système unidimensionel (Figure I.2). En effet, la zone à oxyder peut être vue comme une assemblée de quelques plans de silicium. La grille est définie afin de correspondre le plus finement possible à cette assemblée de plans de silicium. L'espace vertical correspond à la distance entre les plans de silicium (1.35 Å). Le flux d'oxygène est considéré perpendiculairement à l'interface de silicium. Puisque le modèle est destiné à décrire le mécanisme d'oxydation au niveau du régime nanométrique, la croissance est considérée comme restreinte au niveau de la direction verticale.

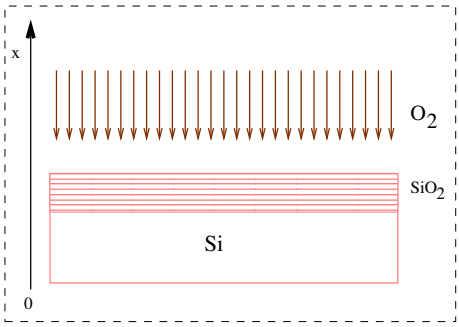


Figure I.2 Représentation schématique du système étudié. L'oxygène diffuse dans l'oxyde de silicium (SiO_2) et réagit avec le silicium pour générer de l'oxyde de silicium. Dans le cadre du modèle de la cinétique chimique, une grille très fine à une dimension est définie de manière à simuler l'évolution de la concentration des différentes espèces.

La concentration relative n_j en espèce j (où j= Si, O_2, et le SiO_2) est définie par :

$$n_j(x,t) = \frac{C_j(x,t)}{C_j^0} \tag{I.4}$$

où $C_{j(x,t)}$ correspond à la concentration planaire en nombre d'atomes par unité de surface et C_j^0 est la concentration maximale dans le plan. La concentration définie par $n_j(x,t)$ peut être vue comme le taux de couverture. Par exemple, une valeur de 1 pour la valeur de la concentration n_{Si} signifie que le ratio de couverture de la couche est complet et correspond à une concentration de 0.91×10^{15} at/cm^2 de silicium.

De manière à établir l'ensemble du système d'équations de réaction, l'évolution de chaque espèce est décrite. Durant le procédé d'oxydation, l'oxygène moléculaire diffuse dans l'oxyde de silicium, atteint le silicium et réagit. En considérant, la diffusivité de l'oxygène moléculaire D et le coefficient de réaction K, l'évolution de l'oxygène moléculaire peut être décrite par :

$$\frac{\partial n_{O_2}}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla n_{O_2}) - K \cdot n_{O_2} \cdot n_{Si} \tag{I.5}$$

A l'aide de cette équation, la région correspondant à la zone réactive peut être définie comme étant le recouvrement entre l'oxygène et le silicium. De plus, la consommation du silicium peut être décrite par :

$$\frac{\partial n_{Si}}{\partial t} = -K \cdot n_{O_2} \cdot n_{Si} \tag{I.6}$$

De manière à simplifier l'équation précédente (Eq.), le fait que quelques interstitiels de Si sont générés durant l'oxydation a été négligé <25>. La loi de conservation entre les différentes espèces

permet une meilleure description de la création de l'oxyde de silicium :

$$\frac{\partial n_{SiO_2}}{\partial t} = K \cdot n_{O_2} \cdot n_{Si} \tag{I.7}$$

La formulation mathématique de ces trois étapes (diffusion de l'oxygène moléculaire, réaction avec le silicium et création d'oxyde silicium) aboutit à un système couplé de trois équations (Eqs I.5, I.6, I.7). Ce système est résolu numériquement en utilisant une méthode de type Cranck-Nicolson <26>.

I.1.2 Conditions périodiques

De manière, à finaliser la description mathématique du mécanisme d'oxydation, les conditions périodiques doivent être raffinées. Par exemple, pour l'oxygène, il est nécessaire d'évaluer la concentration de molécules d'oxygène qui reposent sur la surface de silicium. En considérant que l'oxygène peut être décrite par la loi des gaz parfaits, le nombre de molécules d'oxygène dans la chambre du four peut être exprimé en fonction de la pression du gaz P et de la température T. En considérant qu'une monocouche idéale d'oxygène se trouve sur le dessus du substrat, la densité est donnée par :

$$C_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{S} = \frac{N_A P h}{RT} \tag{I.8}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits, S est la surface du réseau de molécules d'O_2 et h est l'epaisseur de la monocouche d'oxygène. La densité maximale $C_{O_2}^{max}$ est obtenue lorsque toutes les molécules forment un reseau carré de $a = 3$ Å :

$$C_{O_2}^{max} = \frac{1}{S_{min}} \simeq 1.0 \times 10^{15} \mathrm{a}t/cm^2 \tag{I.9}$$

Le taux de couverture de l'oxygène en surface peut s'exprimer par la relation suivante :

$$n_{O_2}^0 = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{max}} = \frac{N_A a^2 h P}{RT} = 0.161 \cdot \frac{P}{T} \tag{I.10}$$

qui se simplifie au niveau de la dernière expression de l'équation (Eq. I.10) si une épaisseur de $h = 3$ Å est considérée pour la monocouche. Le taux de couverture de la monocouche d'oxygène à l'interface dépend donc directement la pression partielle et de la température. La figure (I.3) représente la variation de cette couverture avec la température.

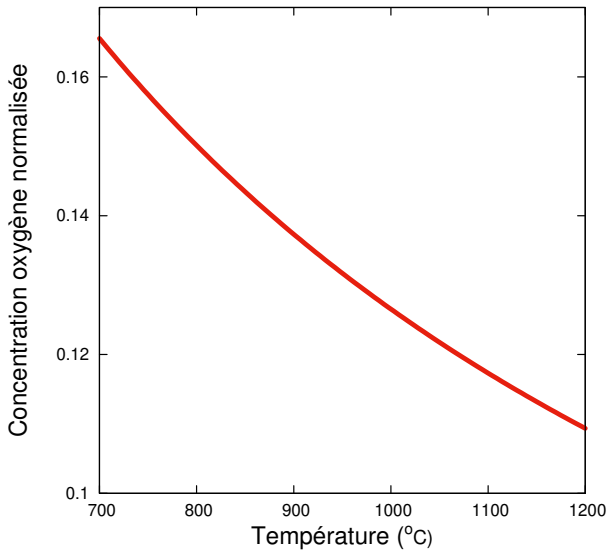


Figure I.3 Variation du taux de concentration de la monocouche d'oxygène avec la température.

I.1.2 Méthode de calibration

Une grossière estimation de la concentration en oxygène à l'interface peut être déduite par de simple arguments physiques. De manière à estimer la valeur du coefficient de réaction K et de la diffusivité D, le modèle a été calibré sur une large base de cinétiques expérimentales <8>. Une méthode de simulation numérique par recuit simulé a été adoptée <27>. Cette méthode explore l'ensemble de l'espace des valeurs permises pour les différents paramètres (ici K, D) de manière à accéder à un minimum global pour la fonction erreur. La probabilité de sauts entre les différentes valeurs de paramètres est proportionelle à la distribution de Maxwell-Boltzmann. Au début de l'étape de calibration, la température T_B (définissant la distribution de Boltzmann) est suffisamment élevée pour explorer l'ensemble de l'espace des solutions et ensuite T_B est progressivement diminuée afin de limiter la gamme de variation des paramètres et ainsi atteindre un minimum en énergie. La procédure de calibration utilisée est la suivante :

- La procédure de recuit est simulée avec des paramètres K et D ainsi que par une valeur elevée du paramètre de contrôle T_B.
- L'épaisseur d'oxyde théorique X_{th} est ensuite calculée pour différents points expérimentaux.
- La fonction erreur E est ensuite calculée comme la différence entre l'estimation théorique et la valeur expérimentale de l'épaisseur d'oxyde :

$$E = \sqrt{\sum_{i=1}^{Nexp} \alpha_i \times \left[X_{th}(t_i) - X_{exp}(t_i)\right]^2} \tag{I.11}$$

où $Nexp$ est le nombre de points expérimentaux de la cinétique d'oxydation. Les coefficients α_i correspondent aux poids des différents coefficients de manière à assurer que l'algorithme minimise

T(°C)	$n^0_{O_2}$	D (nm^2/s)	K (s^{-1})
800	1.50e-04	27.5	7.0
850	1.43e-04	124.4	8.1
900	1.37e-04	355.6	15.8
950	1.38e-04	1035.9	23.8
1000	1.26e-04	2268.1	57.2

Table I.1 Tableau résumant les valeurs de la diffusivité (D) et du coefficient de réaction (K) obtenus par la procédure d'optimisation afin d'obtenir les cinétiques expérimentales de Massoud *et coll.* <8> à pression atmosphérique (P=1 atm).

principalement la fonction erreur pour des oxydes ultra-minces. La valeur de K et D est ensuite modifiée de manière à minimiser la fonction erreur E définie. Selon la valeur de probabilité de la distribution de Maxwell-Boltzmann associée à E, décroître la valeur de T_B. A la fin du nombre important d'itérations typiquement (100 000), la valeur des deux paramètres minimisant la fonction erreur est obtenue.

I.1.2 Résultat de la calibration

Les paramètres issus de la procédure d'optimisation ont été ajustés sur les données expérimentales de Massoud qui sont reportés au niveau du tableau (I.1). De manière à extraire une loi physique décrivant la variation de ces deux paramètres, les différentes valeurs ont été de nouveau calibrées afin d'obtenir une loi d'Arrhenius. Il est montré au niveau de la figure (I.4) que la diffusivité D et le coefficient de réaction K correspondent bien à une loi d'Arrhenius. On aboutit donc à la loi suivante :

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_D}{k_B T}\right] \tag{I.12}$$

L'énergie d'activation de la loi d'Arrhénuis gouvernant la diffusivité est observée pour $E_D = 2.22$ eV tandis que le préfacteur D_0 vaut $D_0 = 1.291 \times 10^{11}$ nm^2/s. Pour le coefficient de réaction, la loi suivante est également obtenue :

$$K = K_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_K}{k_B T}\right] \tag{I.13}$$

avec $K_0 = 2.022 \times 10^7 s^{-1}$ et $E_K = 1.42$ eV. Il peut être souligné que les valeurs d'énergie d'activation de la diffusivité et du coefficient de réaction sont raisonnables au niveau physique et ne sont pas éloignées des valeurs obtenues pour d'autres modélisations destinées à des oxydes plus épais <11, 22, 28>. L'énergie d'activation pour la diffusivité est en accord avec l'énergie de la diffusion dans le silicium (2.42 eV) <28> mais aussi avec des estimations de type Ab-initio (2.3-2.5 eV). L'énergie d'activation observée pour le coefficient de réaction (1.42 eV) n'est pas si différente de celle observée pour casser la liaison entre atomes de silicium Si-Si (1.86 eV) <29>.

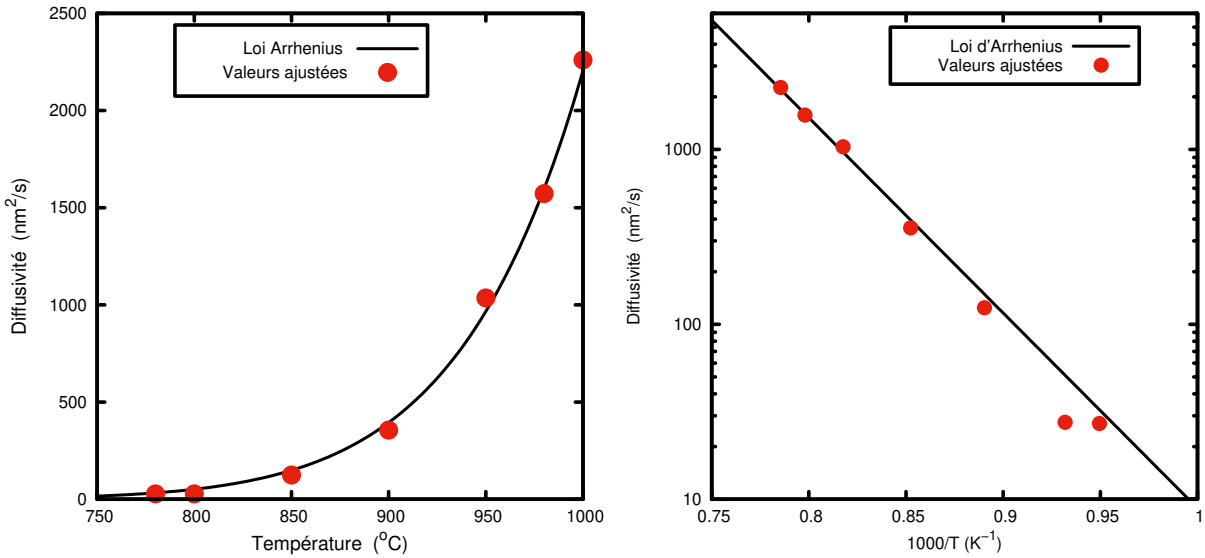


Figure I.4 Variation avec la température des coefficients de diffusion obtenus par ajustement au niveau des cinétiques de Massoud *et coll.* <8>. Sur la même figure, la loi de variation extraite de ces différentes valeurs calibrées soit $D = D_0 \exp\left[\frac{-E_D}{k_B T}\right]$ est également reportée.

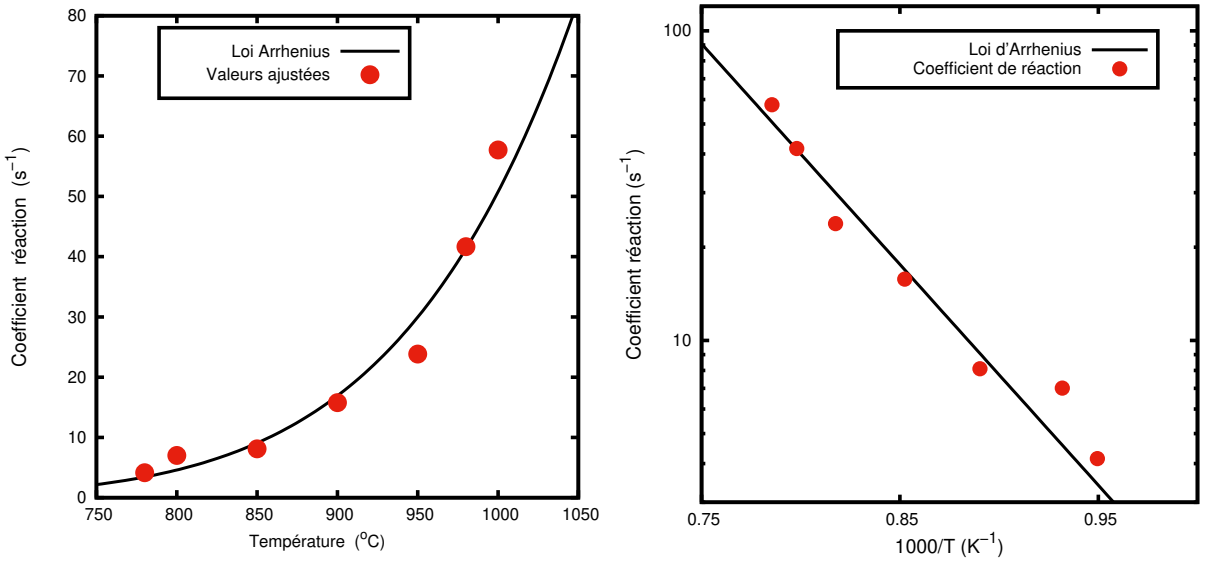


Figure I.5 Variation avec la température des coefficients de réaction obtenus par ajustement au niveau des cinétiques de Massoud *et al* <8>. Sur la même figure, la loi de variation extraite de ces différentes valeurs calibrées soit $K = K_0 \exp\left[\frac{-E_K}{k_B T}\right]$ est également reportée.

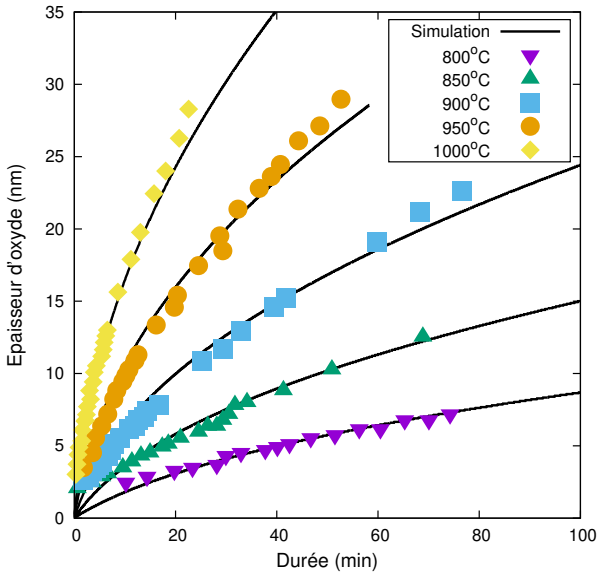


Figure I.6 Comparaison entre les expériences de cinétique d'oxydation de Massoud (points) *et coll.* <8> et celles calculées par le modèle (lignes continues).

I.1.2 Premiers tests

Une première consolidation du présent modèle a été réalisée en faisant une comparaison entre l'épaisseur expérimentale d'oxyde mesurée par ellipsométrie. La figure (I.6) compare les prédictions de notre approche de simulation avec les cinétiques de Massoud *et coll.* à pression atmosphérique de 800°C à 1000°C. Chaque échantillon a un oxyde initial de 1.0 nm avant l'étape d'oxydation. Grâce à l'étape de la calibration, un accord excellent a été obtenu entre les données expérimentales et le modèle. La vitesse d'oxydation pour les différentes températures est plutôt bien décrit par le régime linéaire et le régime parabolique. Aucune perte de prédictivité n'est observée en utilisant un modèle analytique pour décrire le coefficient de réaction et la diffusivité plutôt que chaque paire de données calibrées. Ensuite, le modèle est comparé avec les expériences dites de Chao *et coll.* <30> à pression atmosphérique dans le régime nanométrique. Les données expérimentales correspondantes qui sont montrées au niveau de la figure (I.6) ont été obtenues à l'aide d'un ellipsomètre à incidences multiples. Les échantillons ont un oxyde natif de 1.6-2 nm couvrant l'ensemble du substrat. Des conclusions similaires peuvent être dessinées en considérant le fait que la variation de la vitesse d'oxydation est bien décrite par le modèle pour des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans les travaux de Massoud *et coll.* <8>.

Finalement, une comparaison entre le modèle et les cinétiques originales obtenues par le modèle de Deal et Grove a également été réalisée. Le principal objectif est de vérifier la validité entre l'approche de la cinétique chimique classique de manière à décrire les deux modèles intéressants. La figure (I.8).a) présente les cinétiques classiques de Deal et Grove simulées avec les paramètres de la publication originale <5>. Le fait qu'il soit impossible de décrire les cinétiques d'oxydation sèche en dessous de 20 nm par le modèle de Deal et Grove est évident. Quasiment aucune croissance d'oxyde n'est observée pour une température proche de 800°C. Les cinétiques obtenues par l'approche de la cinétique

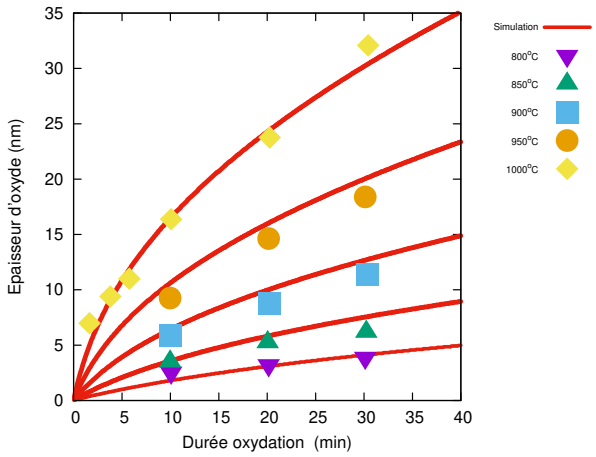


Figure I.7 Comparaison entre les expériences de cinétique de Chao *et coll.* <30> pour l'oxydation sèche (points) et les cinétiques prédites par cette nouvelle approche (lignes).

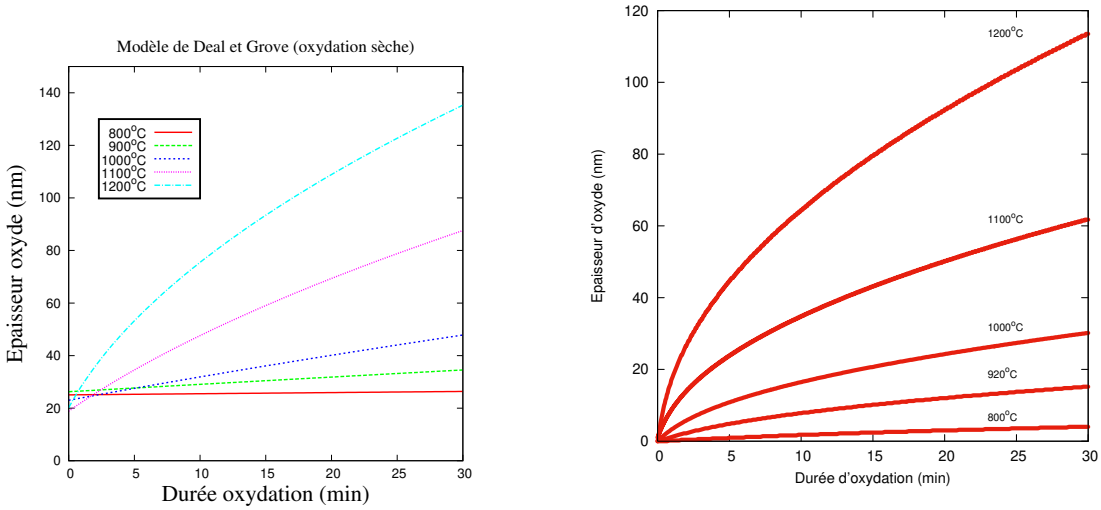
chimique avec la même température et pression est représentée au niveau de la figure I.8.b). Les différences entre les deux modèles sont évidentes dans le régime ultra-mince. Néanmoins, l'approche de la cinétique chimique est également capable de décrire la croissance d'oxyde dans le régime des oxydes épais. Les vitesses de croissance prédites par les deux modèles pour différentes températures sont également en bon accord. Même si les épaisseurs d'oxyde initiales considérées dans les deux modèles sont fortement différentes, la quantité d'oxyde est quasiment identique à une différence qui n'excède pas 5 % pour 30 minutes à 1200°C.

I.1.3 Application de l'oxydation sèche à basse température

Un travail complémentaire au niveau technologique sur la croissance d'oxyde mince à basse température a été réalisé par les technologues du laboratoire. En effet, un contrôle de l'épaisseur d'oxyde à cette échelle nanométrique (1-2 nm) est très difficile. De manière à atteindre ce régime avec un oxyde de quelques nanomètres avec un four conventionnel, l'oxydation est souvent réalisée en réduisant la pression de l'espèce oxydante <31, 32>, ou en diluant l'espèce oxydante dans de l'azote <33>, ou enfin en abaissant la température <34>. L'oxydation à basse température est donc une solution intéressante afin d'accéder à des oxydes ultra-minces sans arriver à des procédés industriels. Ce point est illustré par les études de Bhat *et coll.* qui proposent la croissance d'oxyde de silicium ultra-fin à basse température entre [600°C-700°C] par voie humide <35>. Dans le cas des expériences d'oxydation réalisées par la centrale de technologies <36>, l'oxydation sèche est réalisée dans un four classique à basse température à (725°C, 750°C) de manière à fabriquer un oxyde dans le régime d'épaisseur [1.5-4 nm].

I.1.3 Expériences d'oxydation à faible température

L'oxydation à basse température seule n'est pas suffisante pour obtenir un oxyde avec des propriétés structurelles intéressantes dans le régime nanométrique. Un soin particulier doit être donné à la



(a) (b)

Figure I.8 Comparaison entre les cinétiques originales d'oxydation sèche prédites par le modèle de Deal et Grove <5> et celles obtenues avec la théorie de la cinétique chimique.

réalisation du cycle thermique afin d'obtenir une bonne homogéneité. Nos expériences ont été réalisées sur des substrats de silicium [100] (dopage de type p à $5\times\ 10^{15}$ at/cm^3) qui ont préalablement reçu un nettoyage de type RCA avec un traitement à l'acide hydrofluoryhidrique à 1%. La croissance de l'oxyde a été réalisée dans un four conventionnel à pression atmosphérique. Le procédé d'oxydation est divisé en quatre parties principales comme le montre la figure (I.9) suivante.

L'introduction de l'échantillon est réalisée à une température inférieure de 50°C par rapport à la température principale du cycle. De plus, la rampe de température est appliquée de manière à atteindre la température désirée durant 30 minutes. L'ambiance oxydante est composée majoritairement d'un flux d'azote (2L/min.) et d'un flux d'oxygène à (0.2 L/min.). Durant cette rampe, un très fin oxyde de silicium est créé sur le dessus du substrat avant le démarrage de la rampe principale d'oxydation du silicium. Un oxyde de 1.53 nm (resp. 1.96 nm)est fabriqué par un rampe de préoxydation de 30 min. à 725°C (resp. 750 °C) créé durant cette étape. L'épaisseur créée durant cette première étape correspond à peu près 50 % de l'épaisseur maximale. Néanmoins, l'épaisseur d'oxyde qui a été fabriquée durant la première partie du cycle thermique correspond à environ 50% de l'épaisseur maximale et un facteur limitant pour accéder à des épaisseurs plus faibles. Par contre, il s'agit d'une étape critique au niveau de l'homogéneité de l'épaisseur d'oxyde. En effet, en présence de cette rampe de préoxydation, une homogénéité inférieure à 2% a été observée sur le substrat complet pour le procédé d'oxydation à 725°C. Si le même procédé est réalisé avec une ambiance inerte durant la rampe de montée, la dispersion au niveau de l'épaisseur d'oxyde est augmentée pour aboutir à une valeur de 16 %. Finalement, le processus d'oxydation est réalisé sous un flux d'oxygène de 2 L/min. Comme le montre le tableau (I.2), la croissance d'oxyde est très lente et l'épaisseur d'oxyde finale peut être contrôlée par la durée de la phase principale puisque la vitesse d'oxydation est très limitée. L'étape finale consiste en un recuit sous une atmosphère inerte pour une rampe de température décroissante de 10 min. et un reflux thermique de 30 min. Aucune croissance n'est espérée durant cette phase et l'objectif majeur est d'améliorer les propriétés électriques du film d'oxyde mais aussi de réduire le

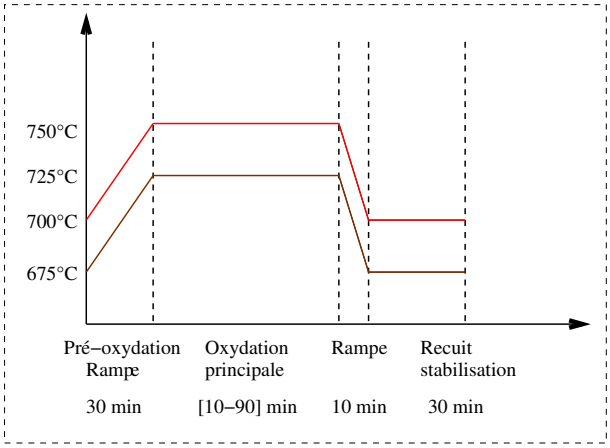


Figure I.9 Les deux cycles d'oxydation thermique respectivement à (725°C et 750°C) utilisés dans nos expériences d'oxydation. Chaque cycle thermique est composé d'une rampe de préoxydation, d'une rampe isotherme et d'un reflux thermique.

nombre de défauts d'interface.

I.1.3 Caractérisation par ellipsométrie et microscopie TEM

L'épaisseur d'oxyde a été mesurée par un ellipsomètre spectroscopique. De manière à valider les mesures ellipsométriques, des analyses TEM ont été réalisées. Deux oxydes fabriqués à l'aide d'un cycle comportant une rampe de pré-oxydation ont été caractérisés par un ellipsomètre spectroscopique à 725°C durant 10 min et 30 min. Un dépôt de polysilicium permet de simuler l'influence de l'empilement de grille. Les analyses par microscopie TEM (Figure I.10) montrent un oxyde de silicium fin et uniforme.

La table (I.2) compare les épaisseurs mesurées par les deux méthodes. Le bon accord entre les mesures ellipsométriques et les caractérisations par microscopie électronique en transmission (TEM) valide les premières mesures même s' il a été observé que pour des épaisseurs inférieures à 2.5 nm, la déviation devient beaucoup plus importante <**?** >.

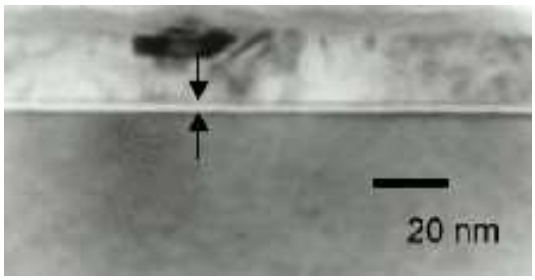


Figure I.10 Analyse XTEM d'un oxyde de 19 Å obtenu à 725°C durant 10 min. (Centrale de technologie de l'IEMN).

Durée	Mesure par éllipsometrie	Mesure par microscopie TEM
10 min.	18.90 ± 0.3 Å	19 ± 1.0 Å
30 min.	27.10 ± 0.3 Å	27 ± 1.0 Å

Table I.2 Validation des mesures ellipsométriques par des analyses TEM pour deux échantillons oxydés à 725°C avec la même ambiance pré-oxydante (N_2/O_2).

I.1.4 Simulation de l'oxydation à faible température.

I.1.4 Introduction

Le principal objectif de cette section est de comparer les cinétiques expérimentales d'oxydation avec les deux modèles standards (Deal et Grove, Massoud) et l'approche de la cinétique chimique. Le fait que l'approche de la cinétique chimique soit capable de décrire la croissance d'oxyde épais avait été vérifié. Néanmoins, certaines questions demandent à être clarifiées :
i) l'approche de la cinétique chimique est plus adaptée pour décrire l'oxydation du silicium dans le régime ultrafin ?
ii) est-il possible de décrire l'oxydation, dans le régime à basse température, où la vitesse de réaction est relativement limitée ? L'objectif de cette section est de répondre à ces différentes questions.

D'un autre côté, il est nécessaire de prendre en compte le fait que la vitesse d'oxydation dans le régime d' épaisseur de quelques nanomètres $[1.5 - 4]$nm est fortement dépendant du procédé technologique comme la rampe de préoxydation ou les traitements de surface <23>. De plus, ce régime expérimental est relativement difficile à décrire au niveau de la modélisation de l'oxydation. Ces deux points sont très critiques et seule la rampe principale a été modélisée.

I.1.4 Comparaison avec le modèle de Deal et Grove

Les cinétiques d'oxydation au niveau expérimental ont été comparées aux deux modèles standard. Etant donné que nous voulons identifier les limitations du modèle de Deal et Grove au niveau de l'oxydation du silicium à basse température, une implémentation continue a été réalisée. L'épaisseur d'oxyde a été obtenue en intégrant l'expression de la vitesse d'oxydation, ce formalisme étant donné par l'expression suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{2X + A} \tag{I.14}$$

Dans le cas présent, au niveau de la diffusivité et du coefficient de réaction, des paramètres utilisés par les codes standardisés de simulation ont été utilisés <37>. Cet ensemble de paramètres est supposé donner des résultats plus précis dans le régime ultra-fin. Puisque la température d'oxydation est en dessous de 1000°C, la vitesse de réaction est gouvernée par l'équation suivante :

$$\frac{B}{A} = 1.25 \times 10^{05} \exp\left[-\frac{1.76\ eV}{k_B T}\right] \quad (\mathrm{n}m/s) \tag{I.15}$$

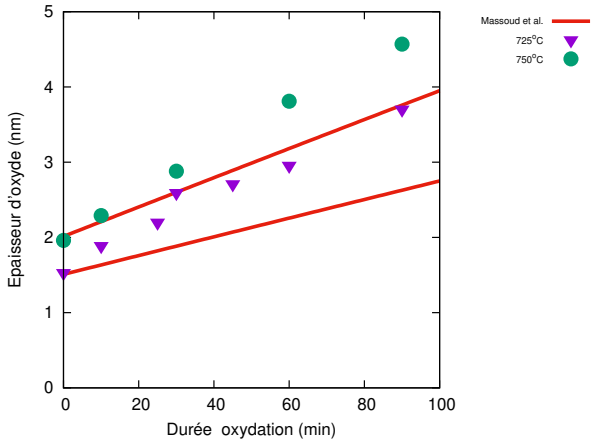


Figure I.11 Cinétiques expérimentales pour une température de 725°C et 750°C (points) et le modèle de Deal & Grove (lignes). La vitesse d'oxydation est clairement sous-estimée dans ce régime de température et d'épaisseur.

et la diffusivité :

$$B = 2.833 \times 10^{09} \exp\left[-\frac{2.22\ eV}{k_B T}\right] \quad (\mathrm{n}m^2/s) \tag{I.16}$$

Les procédés de fabrication d'oxyde ont été simulés pour l'étape d'oxydation principale à 725°C et 750°C. Comme la rampe initiale n'est pas simulée, la courbe théorique doît être décalé vers le haut de manière à avoir une correspondance entre les épaisseurs expérimentales obtenues à la fin de rampe de montée en température. Comme le montre la figure (I.11), la cinétique théorique prédits par Deal et Grove <5> diffère de manière significative des données expérimentales. La vitesse d'oxydation est fortement surestimée. Pratiquement aucun oxyde n'est créé à basse température en contradiction avec les faits expérimentaux.

I.1.4 Comparaison avec le modèle de Massoud

Comme il est discuté, le modèle de Massoud, qui est une extension du modèle de Deal et Grove, permet d'améliorer la description de l'oxyde dans le régime ultra-fin. En pratique, la vitesse d'oxydation est corrigée en ajoutant un terme supplémentaire qui décroît de manière exponentielle avec l'épaisseur d'oxyde $C_2 \exp(-\frac{X}{L})$:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{2X + A} \times [1 + C_2 \exp(-\frac{X}{L})] \tag{I.17}$$

tandis que le coefficient C_2 varie en fonction d'une loi d'Arrhenius en température :

$$C_2 = 61.52 \exp\left[-\frac{2.56\ eV}{k_B T}\right] \tag{I.18}$$

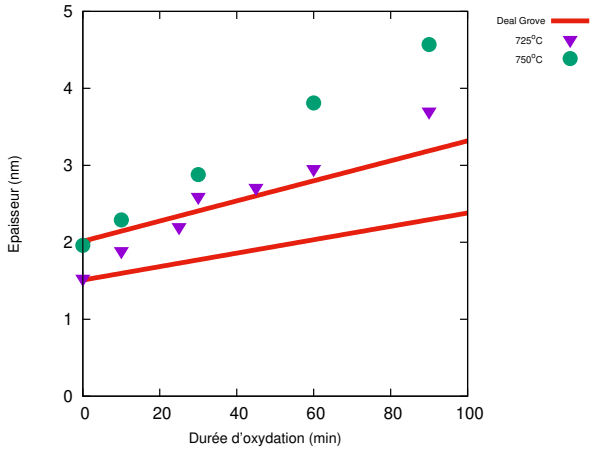


Figure I.12 Cinétiques expérimentales pour une température de 725°C et 750°C (points) et le modèle de Massoud (lignes) <8, 10>. La vitesse d'oxydation est clairement sous-estimée à 725°C.

et l'épaisseur d'oxyde de ce terme additionnel est contrôlée par le paramètre de la longueur (L = 7 nm). Comme il est montré au niveau de la figure (I.12), l'introduction de termes correctifs qui physiquement correspondent à des sites d'oxydation supplémentaires ne permet pas d'améliorer la situation. La vitesse de croissance est toujours sous-estimée dans le régime à basse température. Il est important de noter que la situation est améliorée à 750°C puisqu'elle est plus proche de la température la plus basse (800°C) utiliséé par Massoud *et coll.* afin de calibrer le modèle.

I.1.4 Comparaison avec l'approche de la cinétique chimique

Une comparaison finale a été réalisée entre les expériences d'oxydation à basse température et le modèle développé dans le cadre de la cinétique de réaction chimique. Les résultats sont illustrés par la figure (I.13). La première étape du procédé d'oxydation n'est pas considérée puisque nous sommes intéressés par la rampe principale. La cinétique théorique d'oxydation a été ajustée verticalement de manière à obtenir au niveau théorique l'épaisseur de l'oxyde expérimental observée au début de la rampe d'oxydation. En faisant cette hypothèse, l'accord au niveau de la cinétique expérimentale et le modèle est relativement bon et en particulier pour la cinétique à 725°C. Pour 750°C, le modèle sur-estime légérement la cinétique d'oxydation, même si l'erreur demeure raisonnable (l'erreur maximale est inférieure à 0.4 nm pour l'ensemble des données expérimentales). Probablement, le point le plus intéressant est que la variation de la cinétique d'oxydation est relativement bien décrite par rapport aux autres modèles. De plus, la cinétique d'oxydation n'est plus strictement linéaire comme décrit par les modèles standards (la cinétique chimique prédit que la cinétique d'oxydation prédit une cinétique d'oxydation proportionnelle $t^{0.8}$).

I.1.5 Conclusion

En conclusion, nous avons proposé une nouvelle approche théorique et expérimentale basée sur la cinétique chimique. Des développements récents <22> afin de décrire l'oxydation sèche à basse

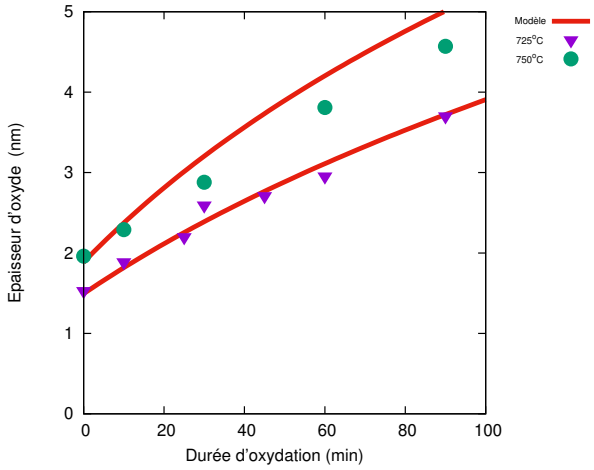


Figure I.13 Cinétiques d'oxydation expérimentales à basse température pour 725°C et 750°C (points) et le modèle issu de la théorie de la cinétique chimique (lignes). La première cinétique expérimentale est très bien décrite par le modèle tandis que la seconde cinétique expérimentale est légèrement surestimée.

température. Ce modèle a été appliqué avec succès à l'oxydation sèche du silicium et permet une description des cinétiques pour des oxydes épais sur une large gamme de températures. Elle permet une meilleure description des cinétiques d'oxydation à basse température. Une paramétrisation basée sur des ajustements sur les différentes cinétiques expérimentales a été réalisée. Une comparaison entre les deux modèles classiquement utilisés (Deal et Grove, Massoud) par les simulateurs de procédés et a été effectuée qui démontre une prédictivité équivalente dans le régime ultra-fin mais également le régime épais. Une étude complémentaire sur la prédictivité des deux modèles standards et la cinétique chimique a été réalisée (gamme $[1.5-4]$ nm). En considérant que seulement deux paramètres ont été calibrés, les résultats obtenus sont prometteurs. Dans une suite logique à ces travaux, il pourrait être intéressant d'étudier, si au niveau de l'oxydation humide, des effets d'orientation complexes observés par Irene *et coll.* ou Ngau *et coll.* pourraient être décrits <38> par cette nouvelle approche théorique. La modélisation de procédés oxynitrurés a été réalisée et est détaillée dans la section suivante.

I.2 Modélisation de l'oxynitruration du silicium par oxyde nitreux

I.2.1 Introduction

L'oxynitruration est un procédé classiquement utilisé par l'industrie microélectronique. En effet, de manière à obtenir un oxyde de grille plus fiable au niveau des transistors MOS souvent réalisés par une oxydation sèche et rapide, un oxyde nitruré est souvent réalisé même pour les nœuds technologiques les plus avancés <2, 39>. Le principal intérêt de cette étape d'oxynitruration est relié à l'incorporation d'azote à l'interface ce qui permet d'améliorer :
i) la passivation de l'interface Si/SiO_2 (avec la réduction du taux de défaux électriquement actifs) <40>
ii) les propriétés au niveau du claquage <41> et iii) la fiabilité <42>. Différentes méthodes ont été

décrites au niveau de la fabrication d'un oxyde de silicium nitruré (SiO_xN_y). La plupart d'entre elles sont basées sur l'utilisation de différentes ambiances comme : (i) la nitridation par nitrure d'hydrogène (NH_3) correspondant à la nitridation classique <43, 44>, (ii) par oxyde nitrique (NO) <45, 46, 47, 48> ou (iii) par oxydation nitreuse (N_2O) <49, 50, 51, 52>. Malgré la faible concentration d'azote généralement incorporée, les oxydes thermiques générés par croissance sont connus comme d'excellente qualité et ayant une plus grande fiabilité <53>.

Une meilleure compréhension de la distribution d'oxygène (O_2) et d'azote (N) durant les différents procédés d'oxynitruration est nécessaire pour l'optimisation de l'empilement de grille. Jusqu'à présent, pour l'oxydation classique sèche ou humide, le modèle phénoménologique de Deal et Grove demeure utilisé afin de décrire la cinétique de croissance dans un simulateur de procédé <5>. En faisant l'hypothèse d'un régime stationnaire au niveau de la réaction entre les agents oxydants et le silicium, Deal et Grove en ont déduit que la loi de croissance de l'oxyde suivait une relation de type linéaire-parabolique en fonction de la durée d'oxydation. Dans le cas spécifique de l'oxynitridation (N_2O), seules quelques études préliminaires sont disponibles dans la litérature <54, 55, 56>. Par exemple, il est souvent proposé des versions modifiées du modèle de Deal et Grove <54> ou du modèle de Massoud <55>, de manière à prendre en compte l'influence de l'azote sur les cinétiques d'oxydation. Une approche complètement paramétrique et empirique a également été suggérée <56>. Néanmoins, aucune étude ne s'est attachée à proposer un modèle physique capable de décrire l'incorporation d'azote ainsi qu'éventuellement l'ingénierie du profil d'azote <57, 58, 59, 60>. L'objectif principal de ce travail est de présenter les progrés dédiés à cet objectif avec la construction d'un modèle d'oxynitridation compact capable de décrire la croissance d'un oxyde en présence d'azote.

I.2.2 Modélisation de la décomposition en phase gazeuse

Initialement, dans le cas d'une oxydation nitreuse, la molécule N_2O est le constituant principale lors de la phase d'oxydation. De manière à aller plus loin dans la description du procédé, il est nécessaire de décrire la décomposition en phase gazeuse. Différentes approches ont été publiées <61, 62, 63> de manière à simuler cette décomposition en phase gazeuse de la molécule N_2O. Ces trois derniers modèles sont basés sur la chimie des composés NO_x qui sont étudiés de manière intensive dans d'autres domaines de recherche comme la pollution de l'air ou les réactions de combustion. La principale différence entre ces différents modèles est le niveau de description et le nombre de réactions considérées. Plus de quatre-vingt réactions chimiques ont été considérés pour le modèle le plus complexe <61>. Ici, une approche plus simple (Ellis et Buhrman) <63> a été préférée puisque la décomposition en phase gazeuse (N_2O) peut être simulée par un simple schéma de réaction comportant huit réactions.

I.2.3 Schéma de réaction

Le système d'équations (I.19) est décrit par le schéma de réaction suivant :

$$\begin{cases} N_2O+M & \xrightarrow{(k_1)} & N_2+O^*+M & (R_1) \\ N_2O+O^* & \xrightarrow{(k_2)} & 2NO & (R_2) \\ N_2O+O^* & \xrightarrow{(k_3)} & N_2+O_2 & (R_3) \\ O^*+O^*+M & \xrightarrow{(k_4)} & O_2+M & (R_4) \\ O^*+NO+M & \xrightarrow{(k_5)} & NO_2+M & (R_5) \\ O^*+NO_2 & \xrightarrow{(k_6)} & NO+O_2 & (R_6) \\ O^*+O^*+mur & \xrightarrow{(k_7)} & O_2 & (R_7) \\ 2NO_2 & \xrightarrow{(k_8)} & 2NO+O_2 & (R_8) \end{cases} \tag{I.19}$$

$$où \quad M \quad = \quad N_2O+N_2+O_2+NO+NO_2+O^* \tag{I.20}$$

le facteur M correspond aux différents partenaires possibles au niveau des collisions et qui est la somme des différentes espèces présentes dans le four. Durant le processus de décomposition : cinq composants différents sont générés : l'azote moléculaire (N_2), l'oxygène moléculaire (O_2), l'oxyde nitrique (NO), le dioxide d'azote (NO_2) et enfin l'oxygène atomique (O^*). Au début de la réaction (R_1), l'oxygène atomique est le composant principal qui permet d'activer la décomposition N_2O. Cette réaction est la plus importante : les produits les plus importants sont créés par la première réaction (R_1) sont l'azote moléculaire N_2 et l'oxygène atomique O^*. L'oxygène atomique O^* est l'espèce la plus importante car le radical est présent dans six réactions sur huit au niveau du schéma de réaction. Les deux réactions (R_2 et R_3) permettent d'augmenter à la fois la décomposition et la création de nouveaux produits (NO, O_2 et N_2O). A la fin de de la décomposition, seuls trois composés demeurent N_2, O_2 et finalement NO. Chaque réaction ($x : 1 \rightarrow 8$) est décrite par une loi de type Arrhénius :

$$k_x = k_{0x} \exp\left(\frac{-E_x}{k_b T}\right) \tag{I.21}$$

où x correspond à la réaction de type R_x. E_x est l'activation d'énergie et k_{0x} est le facteur de type pré-exponentiel. Les différentes concentrations sont données en mol/cm^3. Comme décrit au niveau de la figure (I.14), le coefficient de réaction R_1 est défini par trois lois d'Arrhénius différentes. Chaque

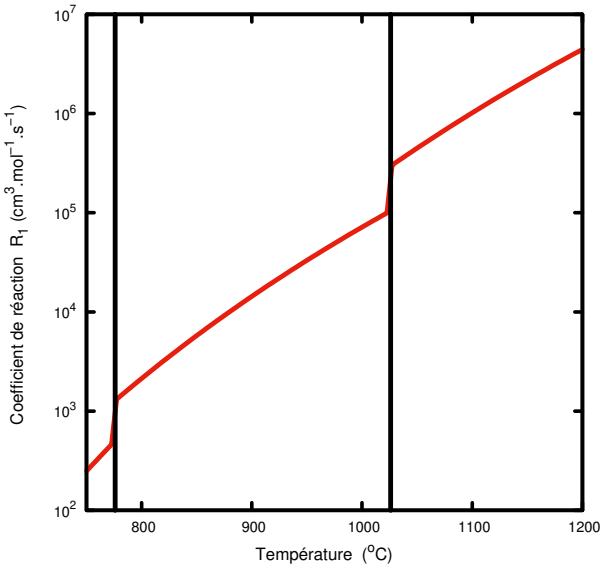


Figure I.14 Variation du coefficient de réaction R_1 utilisant les différents paramètres .

Table I.3 Paramètres d'Arrhenius gouvernant la réaction (R_1) et notamment la décomposition N_2O. Les unités pour le facteur pré-exponentiel sont en $cm^3 \cdot\ mol^{-1} \cdot\ s^{-1}$. Les énergies d'activation sont données en eV.

T(K)	k_{01}	E_1 (eV)
$[1300 - 2500]$	$5 \times 10^{+14}$	2.5
$[1050 - 1300]$	$1.1 \times 10^{+13}$	2.07
$[900 - 1050]$	$2.7 \times 10^{+15}$	2.57

Table I.4 Paramètres d' Arrhenius pour les autres réactions (R_2) $\rightarrow$ (R_8). Les unités pour le facteur pré-exponentiel sont donnés en $cm^3 \cdot\ mol^{-1} \cdot\ s^{-1}$ pour la seconde réaction (R_2, R_3, R_6, R_8) et en $cm^6 \cdot\ mol^{-2} \cdot\ s^{-1}$ pour la réaction du troisième ordre (R_4, R_5).

Réaction	k_{0x}	$E_x(eV)$
(R_2)	$1.0\times\ 10^{+13}$	0.078
(R_3)	$1.0\times\ 10^{+14}$	1.210
(R_4)	$1.0\times\ 10^{+14}$	1.210
(R_5)	$1.0\times\ 10^{+15}$	-0.081
(R_6)	$1.0\times\ 10^{+13}$	0.026
(R_7)	$0.0\times\ 10^{+13}$	0.026
(R_8)	$2.0\times\ 10^{+12}$	1.160

gamme de température est décrite par le tableau I.3. Néanmoins, les autres coefficients de réaction (k_2 à k_8) suivent des expressions plus classiques comme décrites par le tableau suivant (I.4).

L'évolution pour chaque espèce est décrite par l'approche de la réaction cinétique qui postule qu'une réaction du second ordre est donnée par :

$$\mathrm{a[A]+b[B]} \overset{k(T)}{\rightarrow} \mathrm{c[C]+d[D]} \tag{I.22}$$

la vitesse de décroissance de l'espèce $[A]$ est donnée par :

$$\frac{d[A]}{dt} = -ak(T)[A]^a[B]^b \tag{I.23}$$

En appliquant le schèma de réaction du système de réaction (I.19), (R_1) à (R_8) aboutissent à un système de six réactions différentielles couplées capables de simuler l'évolution des différentes espèces :

$$\frac{\partial [N_2O]}{\partial t} = -k_1 [N_2O][M] - (k_2 + k_3)[N_2O][O^*] \tag{I.24}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial [NO]}{\partial t} =& 2k_2 [N_2O][O^*] - k_5 [O][NO][M] \\ &+ k_6 [NO_2][O^*] + 2k_8 [NO_2][NO_2]\end{aligned} \tag{I.25}$$

$$\frac{\partial [N_2]}{\partial t} = k_1 [N_2O][M] + k_3 [N_2O][O^*] \tag{I.26}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial [O^*]}{\partial t} =& k_1 [N_2O][M] - (k_2 + k_3)[N_2O][O^*] \\ &- (k_4 [M] + k_7)[O^*]^2 - k_5 [O^*][NO][M] \\ &- k_6 [O^*][NO_2]\end{aligned} \tag{I.27}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial [O_2]}{\partial t} =& k_3 [N_2O][O^*] + (k_4 [M] + k_7)[O]^2 \\ &+ k_3 [O][N_2O] - k_5 [O][NO][M] \\ &+ k_6 [O^*][NO_2] + k_8 [NO_2]^2\end{aligned} \tag{I.28}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial [NO_2]}{\partial t} =& k_5 [O^*][NO][M] - k_6 [O^*][NO_2] \\ &- 2k_8 [NO_2]^2 .\end{aligned} \tag{I.29}$$

De manière à résoudre ces équations, un algorithme d'ordre cinq de type Runge-Kutta utilisant aussi un pas de temps adaptif a été utilisé afin de résoudre le système d'équations <26>. Le souci principal, au niveau de la résolution numérique du système, se situe au niveau de la réaction R_5, qui est caractérisée par une vitesse de réaction très rapide ($\sim$ 1 ps) qu'il il faut prendre en compte au niveau de la résolution du système en adaptant le pas de temps utilisé pour intégrer le système d'équations. Une ambiance initiale pure de N_2O correspondant à une concentration de 1×10^{-04} mol/cm^3 a également été considérée.

I.2.4 Résultats

Le temps de vie de la molécule N_2O en fonction de la température du four est reporté au niveau de la figure (I.17). Ce temps correspond au temps nécessaire afin d'atteindre 50 % de la concentration initiale de la phase gazeuse. Il est clair que la décomposition est très rapide à haute température (moins de 0.1 ms à 1200°C) mais le temps nécessaire augmente de manière linéaire avec la température. Par exemple, à 750°C, le temps de demi-vie est proche de 20s. Un temps très important indique que la décomposition pourrait ne pas être complète à la fin de la montée de la rampe de température. La demi-vie de la molécule N_2O extrait est directement comparable à celui de Tobin *et coll.* <61> obtenu par un simple schéma à deux réactions. Les trois discontinuités du temps de demi-vie sont directement liées aux variations assumées k_1 pour la réaction R_1.

Ensuite, l'évolution à 1200°C des différentes espèces (N_2O, N_2, O_2, O^*, NO, NO_2) durant la décomposition est reportée au niveau de la figure (I.15). La décroissance au niveau de la molécule est effective entre [10^{-4}-10^{-2}]s ce qui est en agrément avec la valeur en terme de demi vie (0.1 ms à 1200°C) calculée précédemmment. Les premiers composants sont observés aux alentours de 10^{-7}s et correspondent à l'oxygène atomique O^* et l'azote moléculaire N_2 au travers de la réaction R_1. Comme le montre, la figure (I.17), la concentration en oxygène atomique O^* augmente doucement et atteint un maximum à 10^{-5}s. A cet instant, les réactions R_3 et R_2 ne contribuent pas à la décomposition de type N_2O, la concentration en oxygène atomique O^* n'est pas suffisante afin de créer des composés N_2, O_2 et NO. Il peut être remarqué que la réaction R_2 est la source principale d'azote nitrique (NO). Durant cette étape, une petite quantité de NO_2 est créée. La concentration de la molécule NO_2 atteint son maximum à $5{\cdot}10^{-3}$s. La décomposition de cette molécule augmente la concentration en terme d'azote nitrique au travers des réactions (R_6 et R_8). Ces résultats soulignent le rôle clef de l'oxygène atomique O^* dans la génération de l'azote nitrique NO.

Finalement, la décomposition en phase gazeuse en fonction de la température du four est donnée par la figure (I.16) puisque le produit final joue un rôle majeur dans le processus d'oxynitridation. Un résultat clef est que l'ambiance finale contient trois espèces différentes : N_2, O_2 et l'azote nitreux NO n'est pas si éloigné d'une oxydation sèche diluée avec de l'azote moléculaire. La quantité de NO générée est très petite (moins de 3% de la composition). La figure (I.5) permet de mettre mieux en lumière au niveau de la concentration (NO) et qui démontre qu'une température élevée est bénéfique.

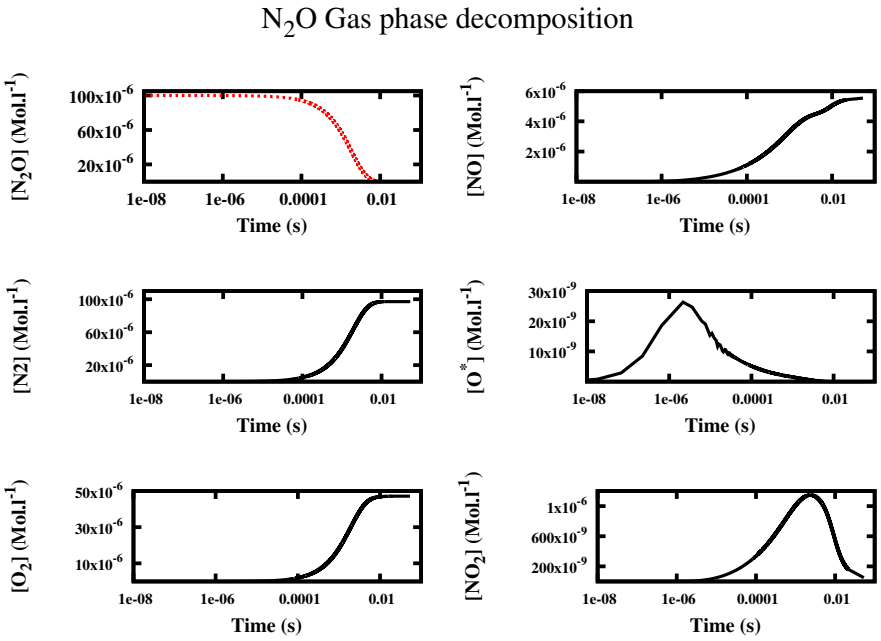


Figure I.15 Evolution des différentes espèces durant la phase gazeuse de décomposition à 1200°C.

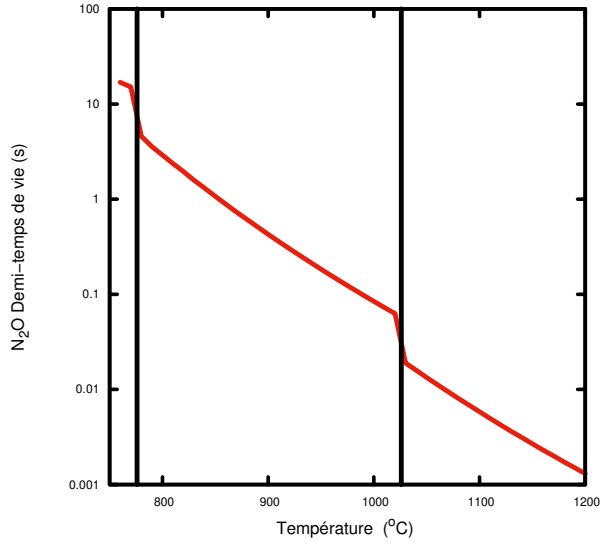


Figure I.16 Le demi-temps de vie de la molécule N_2O est simulée en fonction de la température du four. La décomposition de la molécule N_2O est moins efficace à basse température (elle dure moins de 0.1 ms à 1200°C).

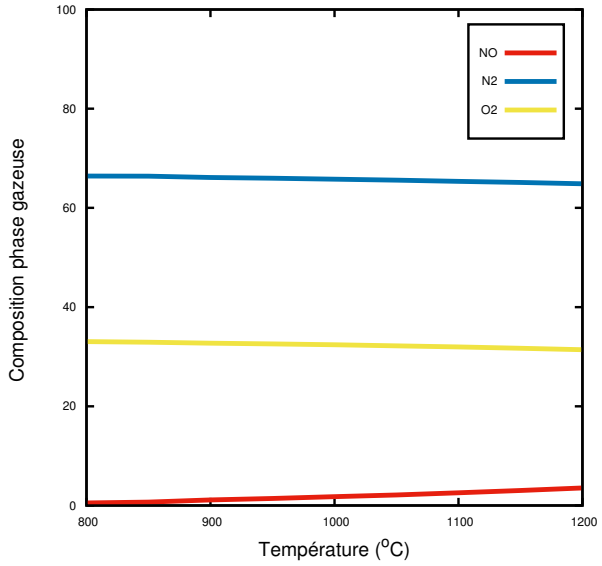


Figure I.17 L'évolution de la concentration stationnaire des trois espèces à partir de la décomposition (N_2O, O_2, NO) en fonction de la température.

I.2.5 Un modèle compact pour l'oxynitridation N_2O

Différentes publications ont mis en lumière le fait que l'approche de la cinétique chimique est d'un intérêt certain de manière à fournir une alternative au modèle de Deal et Grove pour l'oxydation ultra-mince <36, 64, 65>. Cette approche permet d'estimer les différentes espèces durant la réaction avec le substrat de silicium de manière à surmonter les approximations principales de l'approche de Deal et Grove, à savoir la stationnarité, et une interface de réaction la plus mince possible. Dans ce cadre, le développement d'un modèle compact capable de simuler l'étape d'oxynitridation est présentée. Ensuite, les réactions principales avec le substrat de silicium durant la phase d'oxynitridation et sa traduction en terme d'équations mathématiques sont décrites.

I.2.5 Description du système

La modélisation du substrat de silicium peut être vue comme un assemblage de différentes couches de silicium en interaction avec la phase gazeuse oxydante. De manière à simuler l'oxydation ultra-fine, une surface orientée [100] est considérée. Cela signifie que la résolution verticale entre deux plans de silicium correspond à la différence entre deux plans de silicium (1.35 Å). Le premier plan du maillage est associé à la phase gazeuse et la croissance du film est supposée verticale. Grâce aux résultats précédents concernant la décomposition en phase gazeuse, il peut être raisonnablement considéré que la décomposition en phase gazeuse est complète et l'ambiance correspond à celle obtenue dans le cas stationnaire c'est-à-dire O_2, N_2 et NO [1]. Au niveau du substrat de silicium, deux espèces ont été considérées à savoir le Si et le SiO_2. Une nouvelle espèce, le SiN [2] a été introduite de manière à décrire

1. Dans le cas d'une décomposition incomplète, il serait nécessaire dans ce cas de considérer l'oxygène atomique comme l'espèce oxydante.
2. Ce terme regroupe l'ensemble des espèces différentes qui peuvent être associées entre le silicium et l'azote.

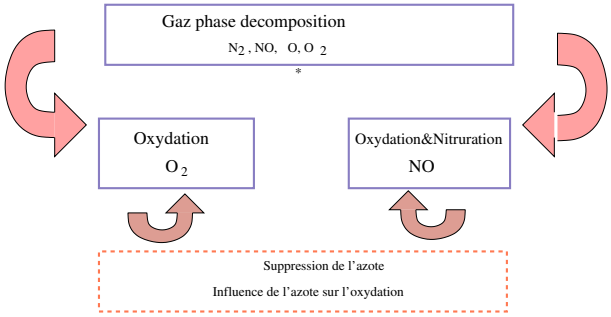


Figure I.18 La stratégie proposée afin de simuler l'étape d'oxynitridation par N_2O. A la fois l'oxydation moléculaire O_2 et l'oxynitridation par NO peuvent être vue comme des processus atomistiques parrallèles.

la réaction entre l'azote et le silicium. De manière à décrire l'évolution des espèces j (où j= O_2, NO, Si, SiO_2, SiN), la concentration normalisée peut être définie par n_j :

$$n_j(x,y,t) = \frac{C_j(x,y,t)}{C_j^0} \tag{I.30}$$

où C_j correspond à la concentration plane (nombre d'atomes par unité de surface) et C_j^0 est la concentration maximale possible dans le plan. n_j correspond au ratio de couverture surfacique. Par exemple, une valeur de 1 indique que le plan est rempli de molécules d'oxygène et correspond à une concentration de $0.91\times\ 10^{15}$ at/cm^2 de silicium.

I.2.6 Principales réactions avec le silicium

En se basant sur les résultats précédents de la décomposition en phase gazeuse, l'oxynitridation peut être approximée, comme le montre la figure (I.6) comme un procédé d'oxydation sèche en parallèle d'un processus d'oxynitridation par une ambiance d'oxyde nitrique. Dans la section précédente <66>, un modèle basé sur l'approche par diffusion/réaction pour l'oxydation sèche a été développé. De nombreuses hypothèses sousjascentes au modèle standard de Deal et Grove ont été utilisées. L'oxygène moléculaire (O_2) diffuse dans l'oxyde de silicium, processus activé thermiquement et où l'influence possible de la pression hydrostatique ne peut pas être négligée [3]. Ainsi, la réaction entre le silicium et l'oxygène peut être décrite par l'équation chimique suivante (I.31) :

$$Si + O_2 \rightarrow \quad SiO_2 \quad (Oxydation\ moléculaire) \tag{I.31}$$

Il peut être noté, que dans le cadre de la cinétique chimique, la réaction d'oxydation n'est pas strictement localisée au niveau de l'interface Si/SiO_2 comme postulé par le modèle de Deal et Grove

3. Cette hypothèse ne peut pas être réalisée pour l'oxydation de nano-objets comme explicité plus loin dans ce document <67>.

<5>. En accord avec des caractérisations isotopiques <68>, il a été montré que la région de réaction n'est pas strictement plane et peut être définie comme le recouvrement entre la concentration en oxygène et celle en silicium. La situation est plus encore plus complexe que la simple oxydation sèche puisque la présence d'oxyde nitrique (NO) dans la phase gazeuse augmente la complexité globale. Le processus d'oxynitridation peut être vues comme un mécanisme d'oxydation parallèle <69> mais avec l'oxygène moléculaire et l'oxyde nitrique. En effet, il est assumé que la molécule d'azote nitreux diffuse de la phase gazeuse à l'oxyde de silicium. La décomposition de l'oxyde nitreux est supposée prendre place au niveau de l'interface de silicium où une concentration significative de silicium est présente et génère à la fois de l'azote (N^*) et de l'oxygène atomique (O^*) :

$$NO \rightarrow \quad N^* + O^* \quad \text{(Génération de l}'\text{azote atomique)} \tag{I.32}$$

Théoriquement, trois réactions différentes (oxydation, nitruration et enlèvement de l'atome d'azote), trois différentes régions de réaction ont été considérées :

$$\begin{cases} Si + 2O^* & \rightarrow & SiO_2 & \text{(Oxydation atomique)} \\ Si + N^* & \rightarrow & SiN & \text{(Nitruration)} \\ SiN + 2O^* & \rightarrow & SiO_2 + N^* & \text{(Enlevement de l}'\text{azote)} \end{cases} \tag{I.33}$$

La première réaction correspond à l'oxydation du silicium à l'aide de l'oxygène atomique (O^*). Deux atomes d'oxygène sont nécessaires de manière à générer le dioxyde de silicium SiO_2. Puisque l'oxygène atomique (O^*) est une espèce chimique très réactive <70>, cette réaction est probablement la plus importante. La seconde est un mécanisme clef puisqu'il correspond à la nitridation du Si et la formation de l'espèce SiN en présence d'azote atomique N^*. Il a été observé que la majorité des liaisons Si-N sont créés par oxynitruration nitreuse ou nitrique <71>. Finalement, la troisième réaction décrit la suppression d'atome d'azote <72>. La présence d'oxygène atomique O est connue pour enlever l'azote incorporé au niveau de l'interface et de générer l'oxyde de silicium SiO_2. Une intense compétition entre les deux mécanismes précédents est souvent mis en avant pour expliquer la faible incorporation d'azote N^* dans l'oxyde de silicium nitruré (SiO_xN_y) <72> et le fait que l'oxydation classique demeure le mécanisme principal au niveau de l'oxydation nitruré (N_2O).

I.2.6 Le modèle minimal

Un modèle minimal pour le procédé d'oxynitridation (N_2O) peut être bâti en considérant que le procédé d'oxynitridation par oxygène moléculaire O_2 a été réalisé dans le contexte de la cinétique chimique. L'influence de l'azote est pris en compte de manière indirecte. L'étude de la décomposition en phase gazeuse montre que celle-ci est majoritairement composée d'oxygène (O_2) et d'azote moléculaire N_2 (inerte). Ce résultat peut être utilisé de manière à construire un modèle minimal du premier ordre. Comme le montre la figure (1.18), la molécule d'oxyde nitreux (NO) en phase gazeuse a été estimée à moins de 4% dans nos simulations. Toutes les réactions entre les produits issus de la décomposition de la molécule d'oxyde nitreux (NO) et les atomes de silicium peuvent être négligées de manière à constuire un modèle compact :

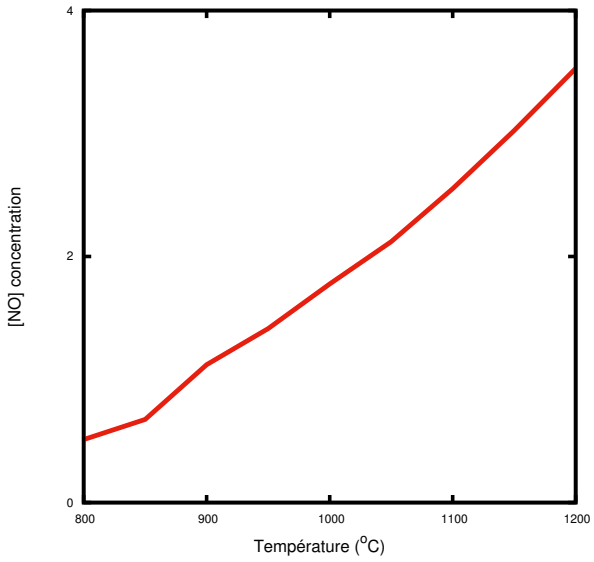


Figure I.19 Zoom sur l'évolution de la concentration en oxyde nitrique en fonction de la température du four.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_{[O_2]}}{\partial t} &= \nabla(D\nabla n_{[O_2]}) - k_{[N]} n_{[O_2]} n_{[Si]} \\ \dfrac{\partial n_{[Si]}}{\partial t} &= -k_{[N]} n_{[O_2]} n_{[Si]} \\ \dfrac{\partial n_{[SiO_2]}}{\partial t} &= k_{[N]} n_{[O_2]} n_{[Si]} \end{cases} \tag{I.34}$$

Ce modèle est très proche dans l'esprit d'un modèle d'oxydation en ambiance sèche. Celui-ci est proche du précédent modèle relié à la cinétique de réaction chimique <64, 66> excepté le fait que le coefficient de réaction $k_{[N]}$ gouvernant la réaction entre l'oxygène (O2) et le silicium est dépendant de la concentration en azote. Puisque le pic d'azote est au niveau expérimental fortement localisé au niveau de l'interface, une possible influence de l'azote sur la diffusivité de l'oxygène a été négligée. La solubilité limite <73> de l'oxygène a également été négligée dans ce travail et probablement une des améliorations possible du modèle serait d'introduire des effets sur la solubilité limite puisque celle-ci a probablement une grande importance dans la définition de la région de réaction. La même loi d'ARRHENIUS a été ajustée sur des expériences d'oxydation sèche dans un travail précédent <36> :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \tag{I.35}$$

avec une énergie d'activation $E_D = 2.22$ eV et un prefacteur $D_0 = 1.291 \times 10^{11}$ nm^2/s.

I.2.6 Origine physique de l'influence de l'azote

L'influence du dopage sur la vitesse de croissance de l'oxyde a largement été étudiée dans la littérature. L'image la plus communément acceptée est celle issue des travaux de Ho et Plummer

<74, 75> où le taux de croissance linéaire de l'oxyde est directement relié à la concentration en défauts ponctuels présente à l'interface Si/SiO_2. Le principal défaut considéré est la lacune de silicium qui est liéé au nombre de sites libres disponibles pour la réaction d'oxydation. Cette théorie explique bien le fait qu'une concentration élevée de dopants et le nombre de charges libres modifient le niveau de Fermi et ainsi la vitesse d'oxydation. En général, tous les dopants ont tendance à augmenter à des degrés divers la vitesse de réaction, ce qui n'est pas le cas de l'azote où l'effet inverse est observé <55, 74, 76>. L'approche de HO et Plummer ne peut donc pas être appliquée dans le cas précis où de l'azote est incorporé au niveau de l'interface par oxynitridation ou implantation.

L'origine physique de l'oxydation du silicium retardée ou limitée en présence d'azote n'est pas clairement identifiée. Néanmoins, certaines hypothèses raisonnables peuvent être avancées de manière à expliquer la réduction au niveau de la cinétique de réaction. Les défauts en présence d'azote <77> ont été étudiés pendant de nombreuses années et il est généralement accepté que la plupart des défauts crées existent sous une forme neutre. Un mécanisme plus direct doit être considéré de manière à prendre en compte l'influence de l'incorporation d'azote.

I.2.6 Introduction de l'influence de l'azote

En se basant sur l'analyse précédente, il peut être postulé que le coefficient de réaction est proportionnel à la concentration en sites réactifs C_{gr} :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_b T}\right) C_{gr} \tag{I.36}$$

Le nombre de sites de réactions libres (C_{gr}) est donc directement relié à l'espèce azoté SiN. De la section précédente décrivant l'interaction entre le silicium et l'azote atomique, il peut être déduit que la présence d'espèce SiN est gouvernée par la compétition <78> entre la nitruration et l'enlévement d'un atome d'azote <72> :

$$\frac{\partial n_{[SiN]}}{\partial t} = k_{[N^*]} n_{[N^*]} n_{[Si]} - k_{enlevement} n_{[O^*]} n_{[SiN]} \tag{I.37}$$

C_{gr} suit une équation équivalente avec la présence d'un terme de génération et de recombinaison. Le phénomène de recombinaison peut être attribué à la réaction de nitridation qui enlève des sites de croissance tandis que le terme de génération est associé à la suppression d'atomes d'azote et à la génération de défauts durant le procédé d'oxydation <79> :

$$\frac{\partial C_{gr}}{\partial t} = G - R \tag{I.38}$$

en faisant l'hypothèse que le terme de génération a la même énergie d'activation que le coefficient

de réaction de la réaction d'oxydation sèche aboutit à l'équation suivante (I.39) :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-E_A}{K_B T}\right) \tag{I.39}$$

et le terme de recombinaison proportionnel à la concentration en site réactionnel C_{gr} :

$$R = \frac{C_{gr}}{\tau}. \tag{I.40}$$

Au début du procédé d'oxynitridation, puisqu'aucune espèce SiN n'est présente, l'expression suivante sera obtenue :

$$\begin{aligned} C_{gr} =& a_0 \exp\left(\frac{-E_{A'}}{k_b T}\right) \\ &+ b_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \exp\left(\frac{-E_{A'}}{k_b T}\right) \end{aligned} \tag{I.41}$$

où a_0, b_0, $E_{A'}$, τ sont des nouveaux paramètres. Cette équation aboutit à l'expression finale (I.42) pour la réaction k dans le cas de N_2O :

$$k = a_0 \exp\left(\frac{-E_{A'}}{k_b T}\right)\left[1 + b_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right]. \tag{I.42}$$

I.2.6 Calibration

Le modèle compact a besoin de quatre paramètres pour décrire la cinétique d'oxydation : $E_{A'}$, a_0, b_0 et τ. Ces paramètres ont été ajustés sur les cinétiques d'oxydation de Ting *et coll.* <50> décrites dans la section suivante. Différentes procédures ont été testées (méthode des moindres carrés, recuit simulé) de manière à déterminer le meilleur jeu de paramètres possibles. En pratique, de nombreuses procédures d'ajustement ont abouti à des paramètrisations non physiques. De manière à obtenir des paramètres physiques, il a été observé que la valeur du coefficient de réaction k ne devait pas être fort différente de celle utilisée pour l'oxydation sèche <66>. Ainsi des valeurs raisonnables sont reportées dans le tableau (I.5) en présence d'azote. Au niveau du temps caractéristique qui peut être vu comme le délai nécessaire afin d'incorporer un niveau suffisant d'azote. Celui-ci a été déterminé pour une certaine gamme de température. Une loi d'Arrhenius a été observée (I.43) :

$$\frac{1}{\tau} = 86.96 \exp\left(\frac{-1}{k_b T}\right). \tag{I.43}$$

Avec l'aide de l'équation (I.43) et des paramètres obtenus dans la tableau (I.5), la vitesse de réaction est donnée par l'équation (I.42) et a été calculée dans la gamme de température considérée. Le système mathématique est basé sur trois équations couplées (I.34). Le système est basé sur trois équations couplées qui sont résolues numériquement à l'aide d'une méthode de type Crank-Nicolson <26>.

Table I.5 Modèle compact et l'expression du coefficient de réaction.

$E_{A'}$	1.42 eV
a_0	10^{+06} nm/s^{-1}
b_0	11

I.2.7 Comparaison modèle compact et résultats expérimentaux

Avant d'entrer plus en détails, il a été montré par les travaux de <80>, qu'il est difficile d'établir la validité physique d'un modèle théorique d'oxydation par un simple accord quantitatif entre des données expérimentales d'oxydation et un modèle d'oxydation. En pratique, il est souvent nécessaire <81> d'évaluer les capacités pratiques et les limites d'un éventuel modèle d'oxydation de manière à décrire les cinétiques expérimentales et tout particulièrement dans le régime ultra-fin. Le modèle compact a été comparé à d'autres cinétiques expérimentales disponibles dans la littérature. Une attention a été portée en distinguant le type de fours (four à recuit rapide ou recuit thermique classique). Il a été avancé au niveau expérimental que l'incorporation en azote ou le profil azoté est hautement dépendant des paramètres utilisés comme le flux d'ambiance oxydante) <61> ou le type de four utilisé <82>.

I.2.7 Comparaison avec des systèmes d'oxydation rapide

Le modèle minimal développé pour la modélisation de l'oxynitruration N_2O a été comparé avec les expériences de Ting *et coll.* <50>. Les expériences ont été réalisées avec un four à recuit rapide à lampes. La gamme de température d'oxydation utilisée se situe entre 950°C jusque 1200°C avec des incréments de 50°C et des durées d'oxydation de 10 à 300s. Il a été estimé expérimentalement que la concentration moyenne d'azote dans l'oxyde est de 4% à l'interface. Les cinétiques expérimentales sont caractérisées par un régime initial court et rapide et suivies par un régime d'oxydation fortement limité. De manière à faciliter la comparaison entre le modèle et les diverses exp ériences, les cinétiques simulées ont été décalées verticalement de manière à reproduire l'épaisseur d'oxyde experimentale observée à la fin de la rampe de température. Ce décalage se situe entre 1.5 nm pour la plus basse température et 2.4 nm pour la plus importante à 1150°C. La comparaison entre le modèle et les expériences sont en excellent accord par rapport à la calibration précédente. Comme il est montré au niveau de la figure (I.20), le régime initial rapide à très haute temp érature est bien décrit. Un accord intéressant dans le régime auto-limité où l'oxydation est fortement réduite par l'incorporation d'azote. Mis à part, la question de l'épaisseur initiale d'oxyde, les tendances en terme de variation d'épaisseur d'oxyde de YOON *et coll.* <83> sont également bien décrites. Dans le cas de ces expériences, la croissance d'un film ultra-mince (3-10 nm) a été réalisé en utilisant un four spécifique utilisant un flux de gaz vertical. Les auteurs rapportent une excellente uniformité pour les oxydes qui ont été fabriqués (5%) puisqu'il est en général admis qu'une oxydation de type N_2O est plus sensible aux variations de procédés. Les temps d'oxydation sont plus courts entre [20-100]s et le régime auto-limité est donc beaucoup moins visible. L'accord avec le modèle demeure très bon avec uniquement l'hypothèse raisonnable formulée que la rampe de température initiale créé un oxyde nitruré initial d'épaisseur de 2.5 nm.

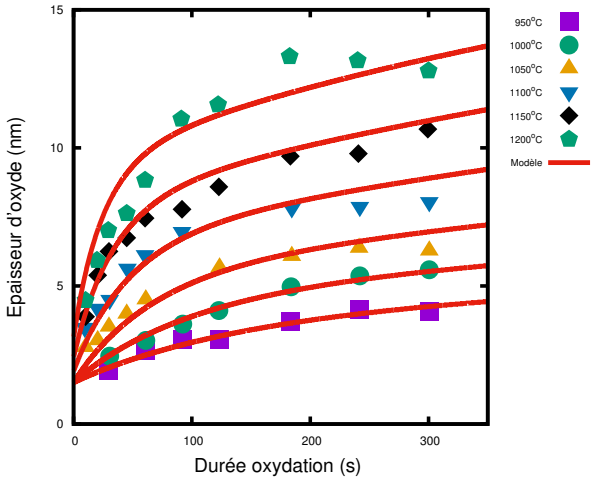


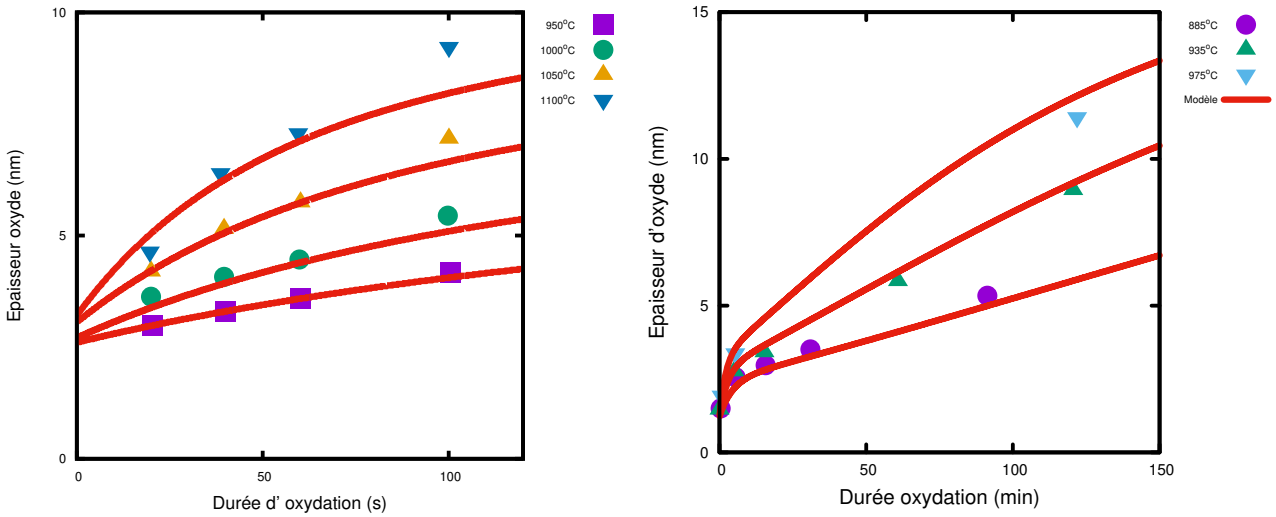
Figure I.20 Comparaison entre le modèle minimal et les cinétiques de TING et coll. <50>. Les cinétiques d'oxydation sont clairement limitées par l'incorporation d'azote après un temps aux alentours de 50s.

I.2.7 Comparaison avec des systèmes thermiques classiques

Le modèle minimal a été comparé avec les travaux expérimentaux de Soleimani *et coll.* <84>. Les expériences d'oxynitridation ont été réalisées dans une ambiance d'azote nitreux (N_2O) à une pression de 500 Torr et trois températures relativement peu élevées à(885°C, 935°C et 975°C), des durées d'oxydation beaucoup plus longues sont effet nécessaires ici pour ce type de four (de 20 à 120 minutes) de manière à croître suffisamment d'oxyde de silicium. Seulement, les cinétiques expérimentales avec une faible largeur d'oxyde de silicium (1.5 nm) a été considéré [4].

Un excellent accord a été observé en accord avec la théorie et l'expérience. Une différence importante est observée au niveau du dernier point de la cinétique à 935°C mais l'erreur demeure globalement inférieure à 1 nm pour les autres cinétiques. Finalement, les expériences de Bhat *et coll.* <85> également confrontées au modèle. Ici, les expériences d'oxydation sont réalisées dans un four classique d'oxydation thermique. Une ambiance sèche, durant la rampe de montée en temp érature, de manière à éviter une nitruration de la surface. Ces expériences sont très similaires par rapport à celles de Soleimani *et coll.* <84> avec de larges durées d'oxydation ainsi qu'une température au alentour de 1000°C. De nouveau, dans ce cas, un accord intéressant entre la théorie et l'expérience a été obtenu. Probablement, la seule exception concerne le buddget thermique le plus élevé où le modèle prédit un régime d'oxydation auto-limité plus prononcé. Néanmoins, il doit être pris en compte que le phènoméne de diffusion de l'azote hors de la zone réactive ne peut probablement plus être négligé pour des temps d'oxydation aussi longs.

4. Différentes épaisseurs de SiO_2 ont été réalisées dans l'étude de Soleimani *et coll.* et seulement un décalage vertical des différentes cinétiques d'oxynitruration N_2O ont été observées.



(a) (b)

Figure I.21 Comparaison entre les cinétiques prédites par le modèle compact et les cinétiques de Philipossian *et coll.* et de Bhat *et coll.* <85>.

I.3 Conclusion

Ces travaux ont été menés durant quelques années principalement dans le cadre du projet européen Frendtech (Annexe 1). Ils illustrent la situation du domaine scientifique au niveau de la modélisation des mécanismes de croissance dans des oxydes ultra-minces en microélectronique. Les méthodes de simulation utilisées demeurent finalement assez rudimentaire. En comparaison, les procédés classiques d'oxydation sèche ou humide qui posaient déjà de nombreux challenges et qui ont généré un débat scientifique intense dans la litérature. Une approche intéressante qui a été proposée et développée dans le cadre de ces travaux est d'enrichir la description physique et chimique des procédés de manière à avoir une description plus fine du procédé par l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques lors de la réaction d'oxydation. Cette approche a permis d'aboutir à une modélisation qui permet de décrire l'oxydation sèche dans le régime ultra-fin sans ajouter de termes correctifs à la vitesse de croissance. Les paramètres du modèle utilisé, dans le cadre de ces travaux, demeurent très cohérents sur le plan physique et en particulier avec les modélisations historiques. Comme on peut le voir, en couplant cette approche avec des modèles de décomposition en phase gazeuse pour la molécule d'oxyde nitreux, il est possible également de décrire le phénomène d'oxydation dans un procédé d'oxynitruration. L'approche de la cinétique chimique permettrait également d'envisager la prédiction du profil d'azote incorporé mais une meilleure connaissance expérimentale des mécanismes in-situ et des énergies d'activation est probablement nécessaire avant d'espérer une modélisation avec des paramètres physiques et réalistes. Une des limites, par contre, de l'approche de la cinétique chimique se situe au niveau du couplage des autres phénomènes physiques décrits dans les simulateurs de procédés comme la diffusion. Une description de l'oxydation avec une interface parfaitement plane est en effet nécessaire si l'on veut être compatible avec les modèles existants de diffusion de dopants. Il s'agit probablement de la limite principale à une introduction de cette approche dans les simulateurs

de procédés. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet de deux publications en revue <36, 66>. Au niveau de la modélisation de l'oxydation en couche mince par des approches plus descriptives des mécanismes chimiques mis en jeu, des travaux intéressants ont été publiés dans la littérature au niveau de la modélisation de l'oxydation du SiC <86> plus complexe par rapport aux procédés étudiés dans ce chapitre.

Bibliographie

[1] J. H. Stathis & D. J. DiMaria ; «Reliability projection for ultra-thin oxides at low voltage» ; dans «International Electron Devices Meeting 1998. Technical Digest (Cat. No.98CH36217)», p. 167–170 (1998) ; ISSN 0163-1918.

[2] H. Chung, J. Niess, W. Dietl, G. Roters, W. Lerch, Z. Nenyei, A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, K. Wieczorek *et al.* ; «RTP-grown oxynitride layers meet gate challenges» ; Semiconductor international **27**, p. 73–80 (2004). publication\hskip1em\relaxplus\hskip1em\relaxdisponible.

[3] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve & E. L. Garfunkel ; «Ultrahin (<4nm SiO_2 and Si-O-N gate dielectrics layers for silicon microelectronics : Understanding the processing, structure and physical and electrical limits» ; J. Appl. Phys. **90**, p. 2057 (2001). http://doi.org/10.1063/1.1385803.

[4] ITRS (rédacteur) ; *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005). http:/itrs2.net/itrs-reports.html.

[5] B. E. Deal & A. S. Grove ; «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon» ; J. Appl. Phys. **36**, p. 3770 (1965). http://doi.org/10.1063/1.1713945.

[6] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix & K. C. Saraswat ; «Two-dimensional Thermal Oxidation of Silicon : Modeling Stress Effects in Wet Oxides» ; IEEE Trans. Electron Devices **35**, p. 25 (1988). http://doi.org/10.1109/16.2412.

[7] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix & K. C. Saraswat ; «Two-dimensional Thermal Oxidation of Silicon : Experiments» ; IEEE Trans. Electron Devices **34**, p. 1008 (1987). http://doi.org/10.1109/T-ED.1987.23037.

[8] H. Z. Massoud, J. D. Plummer & E. A. Irene ; «Thermal Oxidation in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime» ; J. Electrochem. Soc. **132**, p. 2685 (1985). http://doi.org/10.1149/1.2113648.

[9] S. Dimitrijev, H. B. Harrison & D. Sweatman ; «Extensions of the Deal and Grove Oxidation Model to Include the Effects of Nitrogen» ; IEEE Trans. on Electron Devices **43**, p. 267 (1996). http://doi.org/10.1109/16.481727.

[10] H. Z. Massoud, J. D. Plummer & E. A. Irene ; «Thermal Oxidation in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime» ; J. Electrochem. Soc. **132**, p. 2693 (1985). http://doi.org/10.1149/1.2113649.

[11] C.-J. HAN & C. R. HELMS ; «Parrallel Oxidation Mechanism for Si Oxidation in Dry O_2» ; J. Electrochem. Soc. **134**, p. 1297 (1987). http://doi.org/10.1149/1.2100661.

[12] D. R. WOLTERS & A. T. A. ZEGERS-VAN-DUIJNHOVEN ; «Kinetics of dry oxidation of silicon I. Space-charge limited growth» ; J. Appl. Phys. **65**, p. 5126 (1989). http://doi.org/10.1063/1.343191.

[13] D. R. WOLTERS & A. T. A. ZEGERS-VAN-DUIJNHOVEN ; «Kinetics of dry oxidation of silicon II. Conditions affecting the growth» ; J. Appl. Phys. **65**, p. 5134 (1989). http://doi.org/10.1063/1.343192.

[14] D. R. WOLTERS & A. T. A. ZEGERS-VAN-DUIJNHOVEN ; «Thermal oxidation of silicon and residual fixed charge» ; Microelectronics Journal **24**, p. 333 (1993). http://doi.org/10.1016/0026-2692(93)90036-E.

[15] A. M. STONEHAM, M. A. SYMANSKI & A. L. SHLUGER ; «Atomic and Ionic processes of silicon oxidation» ; Phys. Rev. B **63**, p. 241 304 (2001). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.241304.

[16] A. BONGIORNO & A. PASQUARELLO ; «Multiscal modeling of oxygen diffusion through the oxide during silicon oxidation» ; Phys. Rev. B **70**, p. 195 312 (2004). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195312.

[17] T. WATANABE, K. TATSUMURA & I. OHDOMARI ; «New Linear-Parabolic Equation for Thermal Oxidation of Silicon» ; Phys. Rev. Lett. **96**, p. 196 102 (2006). http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.196102.

[18] Y.-S. K. ET K. J. CHANG ; «Segregation of Nearest donor-pair defects to Si/SiO_2 interfaces» ; J. Appl. Phys. **87**, p. 041 903 (2005). http://doi.org/10.1063/1.2001752.

[19] P. K. ET A. JAIN ET S. CHAKRAVARTHI ET H. BU ET S. T. DUNHAM ET S. BANERJEE ; «Interactions of B dopants and Si interstitials with SiO_2 films during annealing for ultra-shallow junction formation» ; J. Appl. Phys. **97**, p. 073 520 (2005). http://doi.org/10.1063/1.1884246.

[20] K. M. ET K. KURIHARA ET N. YASUDA ET H. SATAKE ; «Optimum structure of deposited ultrathin silicon oxynitride film to minize leakage current» ; J. Appl. Phys. **94**, p. 2038 (2003). http://doi.org/10.1063/1.1588354.

[21] T.-M. PAN & C.-H. LIU ; «Reliability Scaling Limit of 14 Oxynitride Gate Dielectrics by different Processing Treatments» ; J. Electrochem. Soc. **152**, p. 851 (2005). http://doi.org/10.1149/1.2051827.

[22] R. M. C. DE ALMEIDA, S. GONÇALVES, I. J. R. BAUMVOL & F. C. STEDILE ; «Dynamics of thermal growth oxide films on Si» ; Phys. Rev. B **61**, p. 12 992 (2000). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12992.

[23] I. J. R. BAUMVOL ; «Atomic transport during gowth of ultrathin dielectrics on silicon» ; Surface Science Reports **36**, p. 1 (1999). http://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00006-0.

[24] F. ROCHET, B. AGIUS & S. RIGO ; «An 18O study of the oxidation mechanism of silicon in dry oxygen» ; J. Electrochem. Soc. **131**, p. 914 (1984). http://doi.org/10.1149/1.2115727.

[25] D. Skarlatos, M. Omri, A. Claverie & D. Tsoukalas ; «Estimation of the number of interstitial atoms injected in silicon during thin oxide formation» ; J. Electrochem. Soc. **146**, p. 227 476 (1999). http://doi.org/10.1149/1.1391927.

[26] W. Press, S. A. Teukolsky, W. T. VetPolyThElecLatex.pdfterling & B. P. Flannery ; *Numerical Recipes in Fortran 77, The art of scientific computing* (Cambridge University Press) (1986).

[27] W. L. Goffe, G. D. Ferrier & J. Rogers ; «Global Optimization of Statistical Functions with Simulated Annealing» ; Journal of Econometrics **60**, p. 65 (1994). http://doi.org/10.1016/0304-4076(94)90038-8.

[28] K. Kim, Y. H. Lee, M. H. An, M. S. Suh, C. J. Youn, K. B. Lee & H. J. Lee ; «Growth law of silicon oxides by dry oxidation» ; Semicond. Sci. Technol. **11**, p. 1059 (1996). http://doi.org/10.1088/0268-1242/11/7/016.

[29] L. Pauling ; *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, New-York) (1960). http://doi.org/10.1021/ed069p519.

[30] T. S. Chao, C. L. Lee & T. F. Lei ; «Measurement of ultrathin oxide films by multiple angle incident ellipsometry» ; J. Electrochem. Soc. **138**, p. 1756 (1991). http://10.1149/1.2085868.

[31] M. Bidaud, F. Guyader, F. Arnaud, J. L. Autran & K. Barla ; «1.5-2.5nm RTP gate oxide : process feasibility properties and breakdown» ; J. Non-Cryst. Solids **280**, p. 32 (2001). http://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00351-3.

[32] A. Ludsteck, J. Schultze, I. Eisele, W. Dietl & Z. Nenyei ; «Growth model for thin oxides and oxide optimisation» ; J. Appl. Phys. **95**, p. 2827 (2004). http://doi.org/10.1063/1.1644042.

[33] V. K. Bhat, K. N. Bhat & A. Subrahmanyam ; «Growth of ultrathin oxides of silicon by wet oxidation at very low (0.04 atm) water vapour pressure» ; Solid State Electron. **16**, p. 925 (2001). http://doi.org/10.1088/0268-1242/16/11/307.

[34] E. A. Irene & Y. J. V. der Meulen ; «Silicon oxidation studies : Analysis of SiO2 film growth data» ; J. Electrochem. Soc. **123**, p. 1380 (1976). http://doi.org/10.1149/1.2133080.

[35] V. K. Bhat, K. N. Bhat & A. Subrahmanyam ; «Electrical characterization of ultrathin oxides of silicon grown by wet oxidation at 800°C» ; Solid State Electron. **16**, p. 925 (2001). http://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00136-8.

[36] C. Krzeminski, G. Larrieu, J. Penaud, E. Lampin & E. Dubois ; «Silicon dry oxidation kinetics at low temperature in the nanometric range : Modeling and experiment» ; Journal of Applied Physics **101**, 064908 (2007). doi :10.1063/1.2711764. http://doi.org/10.1063/1.2711764.

[37] DIOS (rédacteur) ; *DIOS, SYNOPSYS TCAD Manuals, Release 6* (1999).

[38] J. L. Ngau, P. B. Griffin & J. D. Plummer ; «Silicon Orientation Effects in the Initial Regime of Wet Oxidation» ; J. Electrochem. Soc. **149**, p. F98 (2002). http://10.1149/1.1491986.

[39] TSMC ; «TSMC pushes out high-k in 28-nm rollout» ; http://http://www.eetimes.com/news/semi/showArticle.jhtml?articleID=210604347 (2008).

[40] H. FUKUDA, M. YASUDA, T. IWABUCCHI & S. OHNO ; «Novel N[sub 2]O oxynitridation Technology for Forming Highly Reliable EEPROM Tunnel Oxide Films» ; IEEE Electron Devices Letters **12**, p. 587 (1991). http://doi.org/10.1109/55.119206.

[41] A. B. JOSHI, G. YOON, G. Q. LO & D.-L. KWONG ; «High Field Breakdown in Thin Oxides Grown in N[sub 2]O Ambient» ; IEEE Electron Devices **40**, p. 1437 (1993). http://doi.org/10.1109/16.223703.

[42] H. HWANG, W. TING, D. L. KWONG & J. LEE ; «Improved Reliability Characteristics of submicrometer nMOSFET's with oxyntride Gate Dielectric Prepared by Rapid Thermal Oxidation in N_2O» ; IEEE Electron Devices **12**, p. 495 (1991). http://doi.org/10.1109/IEDM.1990.237142.

[43] A. PHILIPOSSIAN & D. B. JACKSON ; «Kinetics of Oxide growth during reoxidation of lightly Nitrided Oxides» ; Journal of The Electrochemical Society **139** (1992). http://doi.org/10.1149/1.2221290.

[44] T. HORI, H. IWASAKI, T. OHMURA & Y. YOSHIOKA ; «Compositional study of ultrathin rapidly reoxidized nitrided oxides» ; Journal of Applied Physics **65**, p. 629 (1989). http://doi.org/10.1063/1.343095.

[45] Y. OKADA, P. J. TOBIN, K. G. REID, R. I. HEGDE, B. MAITI & S. A. AJURIA ; «Furnace grown gate oxynitride using nitric oxide (NO)» ; IEEE Electron Devices **41**, p. 1608 (1994). http://doi.org/10.1109/16.310113.

[46] R. I. HEDEG, P. J. TOBIN, K. G. REID, B. MAITI & S. AJURIA ; «Growth and surface chemistry of oxynitride gate dielectric using nitric oxide» ; Journal of Applied Physics **66** (1995). http://doi.org/10.1063/1.113461.

[47] M. BHAT, L. K. HAN, D. WRISTERS, J. YAN, D. L. KWONG & J. FULFORD ; «Effects of chemical composition on the electrical properties of NO-nitrided SiO[sub 2]» ; Journal of Applied Physics **66**, p. 1225 (1995). http://doi.org/10.1063/1.113244.

[48] Z.-Q. YAO, H. B. HARRISSON, S. DIMITRIJEV & Y. T. YEOW ; «The electrical properties of sub-5nm Oxynitride Dielectrics Prepared in a Nitric Oxide Ambient Using Rapid Thermal Processing» ; IEEE Trans. on Electron Devices Letters **15** (1994). http://doi.org/10.1109/55.338422.

[49] H. HWANG, W. TING, B. MAITI, D.-L. KWONG & J. LEE ; «Electrical characteristics of ultrathin oxynitride gate dielectric prepared by rapid thermal oxidation of Si in N[sub 2]O» ; Applied Physics Letters **57**, p. 1010–1011 (1990). doi :10.1063/1.103550. http://doi.org/10.1063/1.103550.

[50] W. TING, H. HWANG, J. LEE & D. L. KWONG ; «Growth kinetics of ultrathin SiO[sub 2] films fabricated by rapid thermal oxidation of Si substrates in N[sub 2]O» ; Journal of Applied Physics **70**, p. 1072–1074 (1991). doi :10.1063/1.349701. http://doi.org/10.1063/1.349701.

[51] G. Q. Lo, W. Ting, J. Ahn & D. L. Kwong ; «P-channel MOSFETs with ultrathin N[sub 2]O gate oxides» ; IEEE Electron Devices Letters **13**, p. 111 (1992). http://doi.org/10.1109/55.144975.

[52] J. Ahn, W. Ting & D. L. Kwong ; «Furnace nitridation of thermal SiO[sub 2] in pure N[sub 2]O ambient for ULSI applications» ; IEEE Electron Devices Letters **13**, p. 117 (1992). http://doi.org/10.1109/55.144977.

[53] A. Bauer & E. Burte ; «High quality 4 nm gate dielectrics prepared at low pressure in oxygen and nitrous oxide atmospheres» ; Microelectronics Journal **27**, p. 667 – 673 (1996). doi :10.1016/0026-2692(95)00106-9. https://doi.org/10.1016/0026-2692(95)00106-9 ; ISSN 0026-2692.

[54] S. Dimitrijev, H. B. Harrison & D. Sweatman ; «Extensions of the Deal and Grove Oxidation Model to Include the Effects of Nitrogen» ; IEEE Trans. on Electron Devices **43** (1996). http://doi.org/10.1109/16.481727.

[55] H. R. Soleimani, B. S. Doyle & A. Philipossian ; «Formation of Ultrathin Nitrided SiO_2 Oxides by Direct Nitrogen Implantation into Silicon» ; Journal Electrochemical Society **142** (1995). http://doi.org/10.1149/1.2050110.

[56] A. Morales-Acevedo, G. Santana & J. Carillo-Lopez ; «Thermal Oxidation of Silicon in Nitrous Oxide» ; Journal of The Electrochemical Society **148** (2001). http://doi.org/10.1149/1.1398278.

[57] E. C. Carr, K. A. Ellis & R. A. Buhrman ; «Depth profiles in thin SiO[sub 2] grown or processed in N[sub 2]O : the role of atomic oxygen» ; Applied Physics Letters **66**, p. 1492 (1995). http://doi.org/10.1063/1.113665.

[58] C. S. Mian & L. S.-Y. Flora ; «Nitrogen in ultra-thin gate oxides : its profile and functions» ; Solid-State Electronics **43**, p. 1997 (1999). http://doi.org/10.1016/S0038-1101(99)00166-5.

[59] E. P. Gusev, H. C. Lu, E. Garfunkel, T. Gustafsson, M. L. Green, D. Brasen & W. N. Lennard ; «Nitrogen engineering of ultrathin oxynitrides by a thermal NO/O[sub 2]/NO process» ; Journal of Applied Physics **84**, p. 2980–2982 (1998). http://doi.org/10.1063/1.368435.

[60] S. S. Dang & C. G. Takoudis ; «Optimisation of bimodal nitrogen concentration profiles in silicon oxynitride» ; Journal of Applied Physics **86**, p. 1326 (1999). http://doi.org/10.1063/1.370890.

[61] P. J. Tobin, Y. Okada, S. A. Ajuria, V. Lakhotia, W. A. Feil & R. I. Hedge ; «Furnace formation of silicon oxynitride thin dielectrics in nitrous oxide (N2O) : The role of nitric oxide (NO)» ; Journal of Applied Physics **75**, p. 1811–1817 (1994). http://doi.org/10.1063/1.356374.

[62] A. Gupta, S. Toby, E. P. Gusev, H. C. Lu, Y. Li, M. L. Green, T. Gustafsson & E. Garfunkel ; «Nitrous Oxide Gas Phase Chemistry during Silicon Oxynitride Film Growth» ; Progress in Surface Science **59**, p. 103–115 (1998). http://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00039-2.

[63] K. A. ELLIS & R. A. BUHRMAN ; «Nitrous oxide processing for silicon oxynitride gate dielectrics» ; IBM Journal of Research and Development **43** (1999). http://doi.org/10.1147/rd.433.0287.

[64] R. M. C. DE ALMEIDA & I. J. R. BAUMVOL ; «Reaction-diffusion model for thermal growth of silicon nitride films on Si» ; Phys. Rev. B **62**, p. R16 255–R16 258 (2000). doi :10.1103/PhysRevB.62.R16255. http://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R16255.

[65] R. M. C. DE ALMEIDA, I. J. R. BAUMVOL, J. J. GANEM, I. TRIMAILLE & S. RIGO ; «Thermal growth of silicon oxynitride films on Si : A reaction-diffusion approach» ; Journal of Applied Physics **95**, p. 1770–1773 (2004). doi :10.1063/1.1639139. http://doi.org/10.1063/1.1639139.

[66] C. D. KRZEMINSKI ; «Modelling of silicon oxynitridation by nitrous oxide using the reaction rate approach» ; Journal of Applied Physics **114**, p. 224 501 (2013).

[67] C. D. KRZEMINSKI, X.-L. HAN & G. LARRIEU ; «Understanding of the retarded oxidation effects in silicon nanostructures» ; Applied Physics Letters **100**, 263111 (2012). doi :10.1063/1.4729410. http://doi.org/10.1063/1.4729410.

[68] B. A. F. ROCHET & S. RIGO ; «An O^{18} Study of the Oxidation Mechanism of Silicon in Dry Oxygen» ; J. Electrochem. Soc : Solid State Science and Technology **131**, p. 914 (1984). doi :10.1149/1.2115727. http://doi.org/10.1149/1.2115727.

[69] C.-J. HAN & C. R. HELMS ; «Parallel Oxidation Mechanism for Si Oxidation in Dry O_2» ; J. Electrochem. Soc. **134**, p. 1297 (1987). http://doi.org/10.1149/1.2100661.

[70] Y. ISHIKAWA, Y. TAKAGI & I. NAKAMICHI ; «Low-Temperature Thermal Oxidation of Silicon in N_2O by UV-Irradiation» ; Japanese Journal of Applied Physics **28**, p. L1453–L1455 (1989). doi :10.7567/JJAP.28.L1453. http://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1453.

[71] Y. ZE-QIANG ; «The nature and distribution of nitrogen in silicon oxynitride grown on silicon in a nitric oxide ambient» ; Journal of Applied Physics **78**, p. 2906–2912 (1995). http://doi.org/10.1063/1.360036.

[72] N. S. SAKS, D. I. MA & W. B. FOWLER ; «Nitrogen Depletion during oxidation in N[sub 2]O» ; Journal of Applied Physics **67**, p. 374 (1995). http://doi.org/10.1063/1.114633.

[73] E. ANTONCIK ; «The influence of the solubility limit on diffusion of phosphorus and arsenic into silicon» ; Applied Physics A **58**, p. 117–123 (1994). doi :10.1007/BF00332167. http://doi.org/10.1007/BF00332167 ; ISSN 0947-8396.

[74] C. P. HO & J. D. PLUMMER ; «Si/SiO_2 Interface Oxidation Kinetics : A Physical Model for The influence Of High Substrate Doping Levels» ; J. Electrochem. Soc. : solid state science and technology **126**, p. 1516 (1979). http://doi.org/10.1149/1.2129320.

[75] C. P. HO & J. D. PLUMMER ; «Si SiO_2 Interface Oxidation Kinetics : A Physical Model for The influence Of High Substrate Doping Levels II» ; J. Electrochem. Soc. : solid state science and technology **126**, p. 1523 (1979). http://doi.org/10.1149/1.2129321.

[76] C. R. FRITZSCHE & W. ROTHEMUND ; «Thermal Oxidation of Silicon after Ion Implantation» ; Journal of Electrochemical Society **120**, p. 1603 (1973). http://doi.org/10.1149/1.2403313.

[77] J. P. Goss, I. Hahn, R. Jones, P. R. Briddon & S. Oberg ; «Vibrational modes and electronic properties of nitrogen defects in silicon» ; Phys. Rev. B **67**, p. 045 206–1 (2003). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.045206.

[78] V. A. Gritsenko, H. Wong, W. M. Kwok & J. B. Xu ; «Bonding and band offset in N[sub 2]O-grown oxynitride» ; Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures **21**, p. 241–245 (2003). doi :10.1116/1.1540989. http://doi.org/10.1116/1.1540989.

[79] D. Skarlatos, D. Tsoukalas, L. F. Gilles & A. Claverie ; «Point defect injection during nitrous oxidation of silicon at low temperatures» ; Appl. Phys. Lett. **87** (2000). http://doi.org/10.1063/1.371986.

[80] J. Blanc ; «The oxidation of silicon by dry oxygen can we distinguish between models ?» ; Philosophical Magazine Part B **55**, p. 685 (2009). http://doi.org/10.1080/13642818708218374.

[81] P. Roura & J. Farjas ; «Comment on "Dynamics of thermal growth of silicon oxide films on Si"» ; Phys. Rev. B **74**, p. 127 301 (2006). doi :10.1103/PhysRevB.74.127301. http://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.127301.

[82] E. C. Carr & R. A. Buhrman ; «Role of interfacial nitrogen in improving thin silicon oxides grown in N[sub 2]O» ; Applied Physics Letters **63**, p. 54–56 (1993). doi :10.1063/1.109749. http://doi.org/10.1063/1.109749.

[83] G. W. Yoon, A. B. Joshi, J. Ahn & D. L. Kwong ; «Thickness uniformity and electrical properties of ultrathin gate oxides grown in N[sub 2]O ambient by rapid thermal processing» ; Journal of Applied Physics **72**, p. 5706–5710 (1992). doi :10.1063/1.351922. http://doi.org/10.1063/1.351922.

[84] H. R. Soleimani, A. Philipossian & B. Doyle ; «A study of the growth Kinetics of SiO[sub 2] in N[sub 2]O» ; Technical Digest of the 1992 IEDM conference p. 631 (1992).

[85] M. Bhat, H. Jia & D. L. Kwong ; «Growth Kinetics of oxides during furnace oxidation of Si in N[sub 2]O ambient» ; Journal of Applied Physics **78** (1995). http://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00136-8.

[86] D. Goto & Y. Hijikata ; «Unified theory of silicon carbide oxidation based on the Si and C emission model» ; Journal of Physics D : Applied Physics **49**, p. 225 103 (2016). http://doi.org/10.1088/0022-3727/49/22/225103.

II – Modélisation de la recristallisation du silicium et applications à des jonctions minces

Si l'ordre est le plaisir de la raison, le désordre est le délice de l'imagination
Paul Claudel

Ce chapitre décrit les concepts de la recrystallisation cristalline du silicium pour la fabrication de jonctions minces dans des composants nanométriques. En effet, la formation de jonctions peu résistives fortement dopées au niveau des transistors logiques a été un des challenges technologiques principaux. Ces jonctions sont réalisées par une implantation de dopant à haute énergie suivi d'un recuit thermique afin de permettre l'incorporation et l'activation des dopants dans la matrice de silicium. La réduction des dimensions des composants pose donc des challenges au niveau des techniques utilisées qui vont chercher à amorphiser le silicium afin de réduire la profondeur d'implantée. D'un autre côté, des travaux de recherches ont été menés afin de réduire le budget thermique des recuits thermiques par l'utilisation de laser qui peuvent mener dans des cas extrêmes à la liquéfaction du silicium (épitaxie en phase liquide).

II.1 Introduction

Au fur et à mesure, de la course à la réduction des dimensions des composants électroniques, de nouveaux procédés ont été introduits de manière à diminuer également l'épaisseur de jonction. La table ci-dessous présente les tendances qui ont été observées pour les différents nœuds technologiques :

Année	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Noeuds (nm)	90				65				45			32	
Profondeur (nm)	24.8	20.4	17.6	15.4	13.8	8.8	8.0	7.2	11.2	10.4	8.0	7.2	5.1

Table II.1 Vision de l'évolution de la profondeur de jonction pour des composants silicium mémoires (DRAM) des industriels de la microélectronique.

Historiquement, les recuits sont passés d'un four thermique classique à des recuits thermiques rapides. Pour aller plus loin, l'amorphisation du silicium par implantation à haute dose a été identifiée par les principaux acteurs de la microélectronique comme un procédé intéressant pour la réalisation de jonctions ultra-minces pour les nœuds technologiques inférieurs à 65 nm. La raison physique principale est que la transformation du silicium cristallin proche de la surface en une phase amorphe réduit considérablement les effets de canalisation ionique des différents dopants de petite taille. Par exemple, en pratique un atome de bore est implanté de manière successive permettant ainsi de diminuer l'épaisseur finale de la jonction mince. Cette étape technologique est primordiale afin de limiter la pénétration des dopants en profondeur dans le dispositif <1, 2>. Deux approches possibles sont utilisées afin à cette étape de pré-amorphisation :

i) un recuit à une température assez faible de $\leq 700°C$ de manière à recristalliser la couche amorphe et à activer le dopage mais à ne pas provoquer une diffusion significative des dopants. Les travaux <3> donnent une belle illustration avec une concentration de dopants de l'ordre de 10^{18} cm^3 et une profondeur de jonctions de l'ordre de [16-19] nm qui est compatible avec des valeurs de résistance visées à l'époque par la feuille de route des grands acteurs de la microélectronique <4> qui était de l'ordre de [760 -830] $\Omega/\square$.

ii) un recuit à très haute température réalisé par un laser ou un recuit à très haute température rapide utilisant des lasers ou des fours à recuit rapide <5>. Dans le cas où la température de fusion du silicium amorphe, un profil de dopage carré est obtenu comme la diffusivité des dopants est meilleure dans le liquide par rapport au crystal. Par contre, il faut attention que ce procédé n'est pas forcément compatible avec les autres étapes exigeant que la couche de matériau soit préservée.

Dans le cas où la température de fusion du silicium amorphe est atteinte, le profil de dopage obtenu après recuit possède une forme proche d'un profil carré, la diffusion des dopants étant plus importante dans le liquide que dans le cristal. Un exemple de ce type de profil est donné au niveau de la référence <5>. Le principal verrou technologique est qu'il peut être difficilement compatible avec d'autres étapes technologiques qui doivent être réalisées à des températures plus faibles <6>. L'autre alternative est de recuire juste en dessous du point de fusion (exemple : 1300°C) durant une durée très courte (par exemple pour une impulsion de 330 à 1250°C de manière à limiter la diffusion des dopants) <7>. Dans les deux cas, il est primordial de mieux comprendre le procédé de recristallisation de la couche amorphe afin d'accompagner les expériences des technologues. En effet, dans les nœuds technologiques avancés, la vitesse de recristallisation est relativement bien connue dans le cas intrinsèque, mais il demeure de nombreuses questions, par exemple en présence d'impurités où des comportements complexes ont été observés <8>. En l'absence de connaissances expérimentales parfaitement établies, une des questions abordées par ces travaux concernait l'estimation de la vitesse de recristallisation. Des simulations atomistiques de vitesse de recristallisation ont été publiées <9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16>. Néanmoins, de nombreuses limites avaient été identifiées dans ces travaux préliminaires, les simulations atomistiques de la recristallisation de la couche de silicium amorphe ne sont pas toujours exploitées de manière à extraire la vitesse de recristallisation. La comparaison avec les expériences est souvent limitée à une simple détermination de l'energie d'activation. De plus, la description de la physique du silicium par des potentiels empiriques n'est pas unique et la question du potentiel empirique le plus adapté demeure. L'objectif de ces travaux a donc été d'évaluer la capacité de la dynamique

moléculaire à prédire des vitesses de recristallisation mais aussi d'étudier des phénomènes physiques comme l'influence des dopants, la nature de l'interface et, quand cela est possible de l'orientation cristalline. Dans ce chapitre, l'étude commence par décrire les premiers principes de la méthode de simulation adoptée afin d'estimer et définir une vitesse de recristallisation atomique. Ensuite, les tests réalisés sur les différents potentiels inter-atomiques sont présentés dans une seconde partie. Enfin, l'influence du dopage et de l'interface cristalline est détaillée dans une dernière partie.

II.2 Modélisation de la recristallisation

Le problème posé ici est de modéliser le phénomène de recrystallisation du silicium pour des interfaces atomiques minces. En terme de méthodes de simulation, deux types de simulation existe. Le premier type de simulation totalement empirique vise à reproduire les vitesses de recrystallisation observées expérimentalement mais de manière moins fine par rapport à la théorie cinétique pour la description de l'oxydation. La recrystallisation est donc souvent abordée par des méthodes atomistiques empiriques qui permettent de prendre en compte les phénomènes de nucléation. En pratique, les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées en résolvant les équations de la mécanique classique pour chaque particule i du système considéré :

$$\begin{cases} m_i \dfrac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \vec{F_i}(t), \\ \vec{F_i}(t) = -\dfrac{\partial V(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r_i}} \end{cases} \tag{II.1}$$

où F_i est la somme des forces s'exerçant à un instant t, m_i la masse associée et a_i son accélération.

Les forces peuvent généralement être obtenues par l'intermédiaire d'un potentiel $V(\vec{r}^N)$ issu d'une description du système par la mécanique quantique ou alors plus simplement comme c'est le cas des simulations présentées par des potentiels empiriques ajustés sur des caractéristiques physiques expérimentales :

$$V(\vec{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}(\vec{r_{ij}}) \quad \text{où} \quad \vec{r_{ij}} = |\vec{r_i} - \vec{r_j}| \tag{II.2}$$

La discrétisation et la résolution temporelle de ces équations nécessite un schéma d'intégration permettant d'estimer l'évolution des positions atomiques ($\mathrm{r}_i(\mathrm{t})$), des vitesses ($\mathrm{v}_i(\mathrm{t})$) et enfin des accélérations $\mathrm{a}_i(\mathrm{t})$. L'algorithme de Verlet <17> a été ainsi utilisé afin d'implémenter le schéma d'intégration permettant estimer la trajectoire des particules.

II.2.1 Evaluation de la vitesse de recristallisation atomistique

Au niveau expérimental, il n'est pas si évident de définir et d'évaluer une vitesse de recristallisation à l'échelle atomique, ni de comprendre l'influence de l'ensemble des paramètres physiques (orientation, dopage, contraintes) mis en jeu dans le phénomène de recristallisation. La section suivante illustre comment la simulation atomistique par dynamique moléculaire peut-être utilisée à bon escient afin de mieux comprendre le phénomène.

II.2.1 Simulation à base de dynamique moléculaire classique

Au niveau de la simulation de la recrystallisation, le choix du potentiel empirique permettant de décrire les forces est primoridial (Eq. II.2). Cinq potentiels différents ont été proposés dans la littérature afin de décrire à l'aide de la dynamique moléculaire empirique les intéractions entre atomes de silicium. Ils permettent, en effet, une description efficace des intéractions atomiques mais possèdent un domaine de validité nettement moindre par rapport aux méthodes dites Ab-initio. La paramétrisation comprend le potentiel classique de Stillinger-Weber (SW) ainsi qu'une autre paramètrisation (SW115) présentée comme fournissant une meilleure description de la fusion amorphe/ cristal, le potentiel Edip et le potentiel de Tersoff et de Lenosky. Ces quatre fonctionnelles empiriques ont la même formulation et contiennent une partie attractive et répulsive décrite sous la forme d'une fonction continue entre paire d'atomes avec un caractère à deux ou trois corps respectivement. Ces fonctionnelles sont ajustées de manière à reproduire à température nulle, la structure cristalline à l'équilibre, l'energie de cohésion, les constantes élastiques et éventuellement les autres paramètres structurels ou énergétiques du silicium cristallin. Le potentiel de Stillinger-Weber possède un terme à trois corps qui impose un angle entre les trois premiers voisins valant $cos\theta = 1/3$ et impose ainsi une structure cristalline de type diamant. Le potentiel de type edip est inspiré de celui de Stillinger-Weber mais il est plus adapté à des coordinations atomiques inférieures de type (4, 3, 2,...) et il est ainsi plus général. La formulation du potentiel de Tersoff est légèrement différente des précédentes et possède la forme d'un potentiel de paires avec une force de liaison qui est légèrement différente, dépendant de l'environnement atomique. Finalement, le potentiel de Lenosky est un potentiel modifié incluant une fonctionnelle de paires et un terme angulaire. La principale question qui se pose : existe-il un potentiel qui soit adapté à la recristallisation d'interface a-Si/c-Si ?

II.2.1 Construction d'un cluster amorphe

L'amorphe de silicium dans les procédés technologiques de dispostifs siliciums, est crée par implantation ionique d'atomes lourds. Une modélisation idéale serait de simuler l'expérience d'implantation ionique la plus proche possible de l'expérience et notamment le bombardement atomique. Des travaux ont été initiés dans la littérature pour modéliser cet effet en dynamique moléculaire. Néanmoins, une telle simulation n'est pas réaliste puisque la simulation de l'implantation ionique et de l'ensemble des interactions et collisions avec les atomes de la cible demandent la simulation de beaucoup d'évenements de manière à générer un amorphe de silicium de bonne qualité. Une autre approche souvent suivie dans la littérature est de construire un amas de silicium amorphe et de le coller ensuite sur la surface

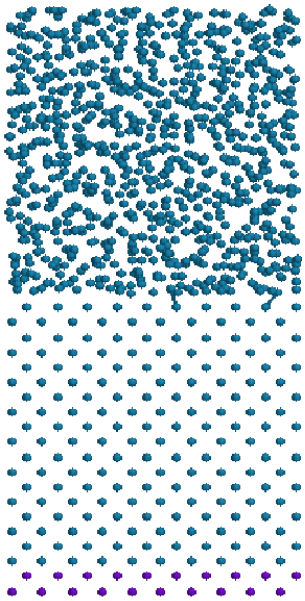


Figure II.1 Empilement *a*-Si sur *c*-Si respectivement de 1217 atomes (à gauche) et 1905 atomes (à droite) <25>.

cristalline. Les deux méthodes principales de manière à former une structure amorphe à partir d'un cristal sont a) l'introduction de désordre au niveau des liaisons tetrahédriques par la méthode (WWW) <18> et des dérivés <19, 20> b) une méthode de fusion/trempe où la simulation d'un cristal de silicium amorphe obtenu par une fusion puis par une trempe pour obtenir un solide mais dans un état amorphe <21, 22>. Chaque méthode a ses propres avantages et inconvénients. Le principal désavantage de la méthode WWW est de renforcer la coordination tétravalente alors qu'il est connu au niveau expérimental que le silicium amorphe contient des défauts ou des liaisons pendantes <23>. La simulation par recuit/trempe de l'autre est réalisée en utilisant la dynamique moléculaire avec un potentiel empirique qui repose sur la capacité d'un potentiel à décrire correctement un liquide à une température élevée, et deuxièment de décrire une structure amorphe convenable par chauffage.

II.2.1 Construction

L'approche suivie par la méthode WWW <18> est obtenue par un algorithme d'échanges de liaisons entre paires de premiers voisins. L'énergie totale associée à la réorganisation des liaisons est calculée en utilisant un potentiel de type Keating <24>. Une loi de type Maxwell-Boltzmann qui utilise l'energie et une température fictive pour déterminer la probabilité d'échange d'une liaison. De cette façon, la température élevée peut être utilisée au début de l'amorphisation de manière à créer du désordre significativement la structure et aussi réduire le nombre de défauts afin de désordonner fortement la structure afin d'obtenir un amorphe de silicium très réaliste. Cette procédure a été appliquée initialement à un amas initial de 4096 atomes de silicium cristallin dont il est possible d'extraire une partie pour construire l'interface *a*-Si/*c*-Si. L'utilisation de la méthode WWW (F. Wooten, K. Winer et D. Weaire) <18> est justifiée non pas pour des questions pratique de calcul mais afin d'obtenir une référence indépendante du potentiel empirique utilisé.

II.2.1 Propriétés

Les propriétés de cet amas de silicium amorphe de 4096 atomes issu d'un amas initial de silicium cristallin de L_{c-Si}=43.44 Å. La densité avant amorphisation est égale à d_{c-Si}=4096/L_{c-Si} = 0.0500 at/Å^3. Après l'étape d'amorphisation, les dimensions sont légèrement réduites L_{a-Si}=43.38 Å. La densité est ainsi supérieure de 0.4 % (d_{c-Si}=0.0502 at/Å^3) en désaccord avec les expériences qui montrent une réduction de la densité à peu près de 1.8 % <26>. Cette différence peut être due à des effets de dilatation et de contraintes induites par les implantations à haute dose et énergie (>MeV)<27>. La distribution angulaire entre premiers voisins est montrée au niveau de la figure II.3. L'angle moyen de la distribution est égal à 109.1° tandis que la déviation moyenne de 10.6° est en excellent accord avec les travaux de Djordevic *et coll.* <28>. La fonction de corrélation de paires $g(r)$ correspond à la probabilité de trouver un atome entre la sphère de rayon r et $r + dr$ centrée sur chacun des atomes comme le montre la figure (II.2). La distribution $g(r)$ est calculée en utilisant la distribution radiale $G(r)$:

$$g(r) = \frac{G(r)}{4\pi r^2 \rho_0} \tag{II.3}$$

où ρ_0 est la densité du silicium cristallin. La distribution radiale est ainsi défini par le nombre de voisins situés à une distance r :

$$G(r) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \delta(r - |R_i - R_j|) \tag{II.4}$$

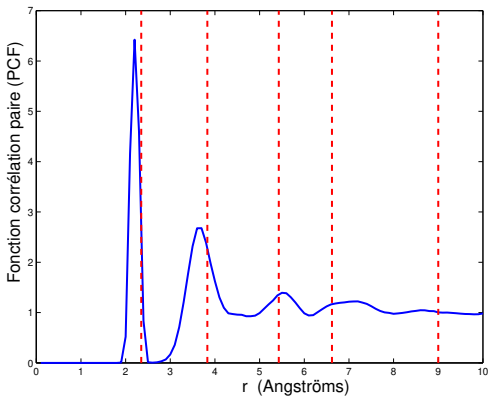


Figure II.2 Distribution radiale du cluster amorphe (a-Si). Les pics de variation de la distribution angulaire (en bleu) de l'amorphe en terme de proche voisins peuvent être reliés aux distances entre premiers voisins caractéristiques du crystal de silicium (en rouge) <25>.

où $|R_i - R_j|$ est la distance entre les atomes i et j et N est le nombre total d'atomes. Si l'on analyse la figure (II.2), les abscisses au niveau des maximas de la fonction de corrélation de paires correspondent aux distances entre les premiers (2.35 Å), seconds (3.83 Å), troisièmes (5.43 Å) et même quatrièmes (6.62 Å) voisins. Les pics sont ensuite élargis par le désordre dans le silicium amorphe

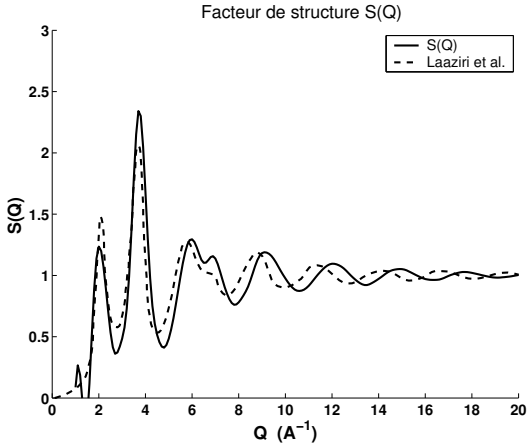


Figure II.3 Comparaison entre le facteur de structure ($S(Q)$) théorique et celui obtenu expérimentalement (techniques de rayons X) <25>.

comparé au silicium cristallin. Mais au moins trois pics sont clairement identifiables et le premier et le second pic sont clairement séparés avec une largeur de bande définie par $g(r) = 0$. La fonction de corrélation de paire n'est pas directement comparable aux expériences. Ainsi sa transformée de Fourier a été calculée de manière à extraire le facteur de structure $S(Q)$, donné au niveau de la figure (II.3). L'allure, la position et l'intensité des pics sont accord avec le facteur de structure mesuré par Laaziri *et coll.* <29, 30> pour un amorphe de silicium obtenu par une méthode d'implantation. L'unique bémol est une légère sous-estimation au niveau de l'intensité du premier pic et le décalage apparaissant à partir des troisième voisins. Cet accord permet une bonne description par la méthode WWW de l'ordre local de l'amorphe par le facteur de structure qui possède au niveau théorique des caractéristiques tout à fait intéressantes.

II.2.2 Propriétés de l'interface a-Si/c-Si

L'amas amorphe de 4096 atomes (43.38 Å de chaque côté) a été tronqué et collé le long de la surface [100] <12, 16, 31>. La structure contient 1905 atomes et la partie cristalline correspond à 50 % de l'épaisseur totale. Des tests ont confirmé le fait que cette épaisseur peut être importante puisque dans certains cas, la recristallisation du silicium amorphe a été obtenue pour une structure tandis qu'un désordre se propageait dans la partie basse (21 % de l'épaisseur globale) bien que deux couches atomiques au bas de la structure avaient été figées dans leur configuration diamant de manière à éventuellement compenser le manque d'atomes de la partie cristalline. Etant donné que le temps de calcul augmente assez significativement par un empilement de 8034 atomes ainsi que la taille des fichiers pour l'estimation de la vitesse, les simulations ont donc été menées sur un système réduit de 1905 atomes. Le tableau (II.1) présente la coordination moyenne et la distribution de défauts à l'interface. Les statistiques ont été estimées pour tous les atomes de silicium localisés à moins de 2.35 Å de l'interface pour la partie cristalline et amorphe comme le montre le tableau suivant (II.2). De larges quantités de défauts doublement ou triplement coordonnés sont initialement présents dûs à la difficulté d'aligner parfaitement une interface amorphe et un cristal parfait. De manière à améliorer la qualité de l'interface, une étape d'équilibration a été menée avant la phase

Conditions		Coordination	Double	Triple	Quadruple	Quintuple
Interface initiale		3.73%	10.6%	16.9%	55.7%	16.8%
1273K	Tersoff	3.92	0.6%	10.7%	84.20%	4.50%
1273K	SW115	3.72	4.3%	18.50%	77.20%	0%
1273K	SW	3.78	3.3%	13.0%	76.5%	4.4%
1273K	Edip	4.08	0%	3.0%	85.3%	11.7%
1273K	Lenosky	4.63	0%	49.7%	23.1%	20.8%

Table II.2 Distribution du nombre moyen de coordination pour l'interface initiale *a*-Si/*c*-Si. L'évolution de la distribution au cours de la phase d'équilibration de 4 ps avec les différents potentiels interatomiques représentés pour la même température de recuit (1273 K). La phase d'équilibration améliore la qualité de l'interface puisque la proportion d'atomes de silicium ayant une coordination quadruple est clairement améliorée. D'un autre côté, le choix du potentiel empirique a une influence évidente sur les défauts d'interface même pour un recuit très court.

principale de recristallisation. L'objectif est de relaxer l'interface et d'atteindre la température visée pour la phase principale de simulation de recristallisation. Des conditions périodiques le long de la direction latérale ont été utilisées afin de permettre la relaxation le long de la direction de croissance. La phase d'équilibration est réalisée durant 4 ps à la valeur de la température visée en utilisant un pas de temps de 2 fs par l'algorithme de Verlet. Durant la phase d'équilibration, la température est imposée par une mise à l'échelle des vitesses qui assure une convergence efficace de la température. Le potentiel atomique empirique utilisé dans cette étape de préchauffage est identique à celui utilisé pour la simulation de la vitesse de recristallisation. Le tableau (II.2) présente l'évolution du nombre moyen de coordination pour les différents potentiels interatomiques. Dans un premier temps, il a été vérifié que durant la phase d'équilibration, pas de réelle recristallisation (la variation de l'interface est moins de 0.4 Å pour tous les potentiels interatomiques). L'étape d'équilibration améliore la qualité de l'interface puisqu'une partie des atomes de coordination quatre est améliorée pour l'ensemble des potentiels interatomiques. Le choix du potentiel a donc une influence sur les défauts à l'interface en même temps que pour des temps de recuit assez courts. Après la phase d'équilibration, les deux potentiels Tersoff et SW115 tendent à favoriser la présence de défauts triplement coordonnés. A l'inverse, les atomes pentavalents sont les défauts dominants avec les potentiels de Stillinger-Weber, EDIP et Lenosky.

II.2.3 Recristallisation d'une couche de silicium amorphe

La recristallisation de la couche amorphe a été simulée après une seconde étape où cette fois-ci une température constante comportant un thermostat de type Nosé-Hoover est appliqué <32>. L'acquisition commence dès un certain nombre de pas de temps suffisants nécessaires pour observer la recristallisation d'une ou de l'intégralité de la couche amorphe. Durant cette phase de recristallisation, les positions sont sauvegardées de manière à pouvoir subir un post-traitement expliqué dans la partie suivante. L'intervalle entre deux sauvegardes est suffisant pour observer la recristallisation d'une partie ou de l'intégralité de la couche amorphe. L'intervalle entre les deux sauvegardes est adapté à la vitesse de recrystallisation de 10 ps à 1000 ps. Lorsque la simulation est terminée, la couche amorphe est partiellement ou totalement recristallisée, les positions sauvegardées durant la simulation sont

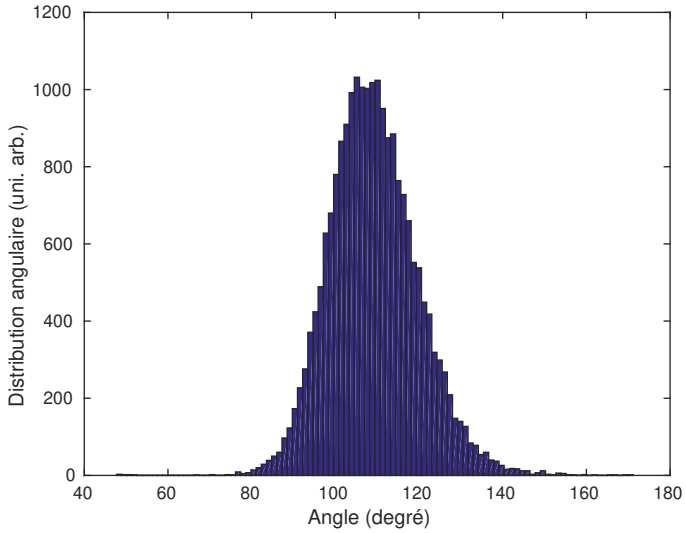


Figure II.4 Distribution angulaire de l'amorphe (a-Si).

exploitées afin d'extraire la vitesse de recristallisation. Différentes méthodes ont été utilisées dans la litérature afin de pouvoir estimer la vitesse du front de recristallisation. Par exemple, Bernstein *et coll.* <11> ont utilisé un critère géométrique local permettant de classer les atomes comme étant dans un état cristallin ou amorphe et qui est défini par la somme de la valeur absolue du produit scalaire entre les différentes liaisons atomiques dans le réseau cristallin sous-jacent. Ce paramètre est égal à 4 dans le cristal et à 2.7 dans la couche amorphe. D'autres critères plus empiriques ont été utilisés comme l'extraction <15> de la pente de courbe d'énergie potentielle puisque le phénomène de recristallisation est associé à une décroissance de cette énergie. Tandis que Motooka *et coll.* <12> ont spécifié le fait que l'interface a-Si/c-Si est défini par le milieu de cette interface rugeuse. Albenze *et coll.* <33> défini un paramètre d'ordre à partir des angles formés par un atome entre ces premiers voisins, celui ayant une valeur unitaire dans l'état solide, 0.7-0.8 dans l'état amorphe et 0.2-0.4 dans le liquide. Ensuite, l'échantillon est divisé en tranches et le paramètre est calculé à l'intérieur de chacune des tranches et peut ainsi être classé dans l'un ou l'autre des trois états.

Cette méthode permet ainsi de suivre le déplacement de l'ínterface amorphe au cours de la recristallisation. Probablement, l'une des méthodes d'analyse la plus fine a été proposée par S. Phillpot *et coll.* <16, 34> utilisant un facteur de structure local et planaire $S(z)$ qui est calculé le long de la direction de croissance $S(z)$:

$$S(z) = |\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r_i})| \tag{II.5}$$

où z est la direction de la croissance à l'interface, $\vec{r_i} = (x_i,y_i,z_i)$ sont les coordonnées atomiques et $\vec{k}$ est un vecteur appartenant au réseau réciproque parrallèle à l'interface amorphe/cristal.

Ce facteur de structure est égal à 1 lorsque le plan est parfaitement ordonné (c'est le cas d'un cristal à 0 K) et autour de zéro lorsque l'ordre est perdu. Il est donc facile de détecter la position

où le facteur de structure est égal à $S(z) = 0.5$ et ainsi d'extraire la vitesse de recristallisation. Le même critère a été utilisé afin d'extraire la vitesse de recristallisation de nos simulations. La figure (II.5) montre un exemple de facteur de structure pour un empilement de 8034 atomes. Le facteur de structure le long de la direction de croissance est aligné avec une représentation atomique qui démontre bien le lien entre la partie ordonnée et désordonnée et la valeur du facteur de structure $S(z)$. La position de l'interface estimée par la valeur du facteur de structure valant 0.5 est reporté en fonction du temps au niveau de la figure (II.4). Jusqu'à environ 240 ps, la position augmente de manière linéaire avec le temps : la couche désordonnée recristallise avec une vitesse de recristallisation constante. Après 240 ps, une saturation est observée indiquant le fait que l'ensemble de la couche est recristallisée. La vitesse de recristallisation est donc estimée à partir de l'ajustement de la vitesse de la région linéaire comme le montre la figure (II.4). Dans ce cas particulier, une valeur de 0.015 nm/ps a été trouvée. Cette procédure est appliquée pour une centaine de fichiers de simulations pour l'empilement de 1905 atomes, pour 4 à 6 températures pour les cinq potentiels. Cette évolution a été simulée pour une durée approximative de 100 ns dans les cas de recristallisation les plus lents.

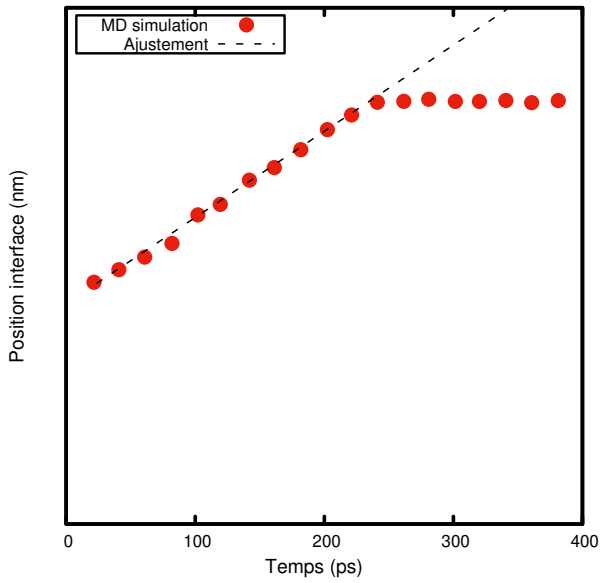


Figure II.5 Position de l'interface a-Si/c-Si en fonction du temps de recuit et ajustement de la région linéaire afin d'extraire la vitesse de recristallisation.

II.3 Résultats et comparaison avec la littérature

Les résultats de simulation de la recristallisation en dynamique moléculaire pour une couche amorphe (a-Si) sur la partie cristalline (c-Si) sont présentés au niveau de la figure (II.6) pour les potentiels de Stillinger-Weber, Tersoff, Edip, SW115 and Lenosky. Cette figure met en évidence une dépendance forte de la vitesse de recristallisation sur le potentiel interatomique. A 1200°C, par exemple il existe une différence de quatre ordres d'amplitude par exemple entre la vitesse estimée par le potentiel de Stillinger-Weber et les résultats obtenus utilisant le potentiel de Tersoff. Ces différences sont encore plus prononcées à basse température, mais la limite en terme de temps de simulation permet

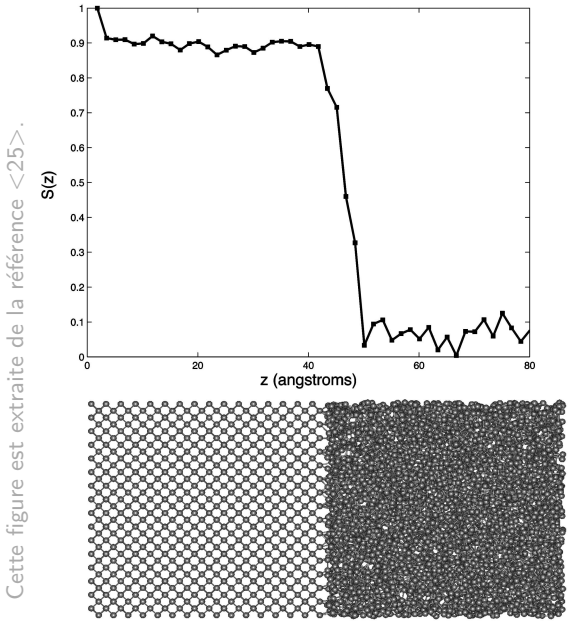


Figure II.6 Facteur de structure le long de la direction de croissance calculé pour un empilement de 8034 atomes. Le facteur de structure et la structure atomique sont alignés de manière à mettre en évidence le lien existant.

d'aller difficilement au-delà de 2×10^{-6} nm/ps (ce qui correspond à une monocouche recristallisée en 100 ns) et ne permet donc pas d'aller plus loin pour le potentiel de Tersoff.

Très peu de données sont disponibles dans la littérature afin de réaliser une comparaison avec nos simulations. Par exemple, pour le potentiel de Stillinger-Weber, le seul point disponible est celui issu des travaux de Mattoni et Colombo <16>) : à 1200K, il a été estimé que la vitesse soit 2×10^{-3} nm/ps avec un empilement amorphe/cristal obtenu par une méthode de recuit/trempe avec le potentiel de Stillinger-Weber bien que cette méthode soit connue pour générer un amorphe de qualité médiocre <35> et dopée avec des atomes de bore. Malgré ces différences, la vitesse mesurée n'est pas aussi comparable (de l'ordre de 10^{-2} nm/ps dans notre cas pour une valeur de 2×10^{-3} nm/ps dans le papier de Mattoni et Colombo <16>). En ce qui concerne la simulation de la recristallisation avec le potentiel de Tersoff, la vitesse calculée par Marqués *et coll.* <15> en atomes/ps n'est pas utile pour la comparaison avec nos simulations. Motooka *et coll.* <12> donne la vitesse en fonction de l'inverse de la température. Ces résultats sont reportés au niveau de la figure (II.8). Ces valeurs de vitesse de recristallisation obtenues par recuit/trempe indiquent la présence de deux régimes : un régime à basse température caractérisé par une énergie d'activation de 2.6 eV et un autre à haute température caractérisée par une énergie d'activation de 1.2 eV. D'un autre côté, les expériences donnent un comportement en fonction d'une loi d'Arrhénius de 470 à 1350°C avec une seule énergie d'activation de 2.68 eV <8>. Ces deux régimes ne sont pas observés mais un seul unique caractérisé par énergie d'activation de 2.99 eV. Néanmoins, nos résultats sont en accord parfait avec ceux de Motooka *et coll.* dans le régime à basse température comme le montre la figure (II.8).

Bernstein *et coll.* <11> ont également publié une figure de la vitesse de recristallisation en fonction

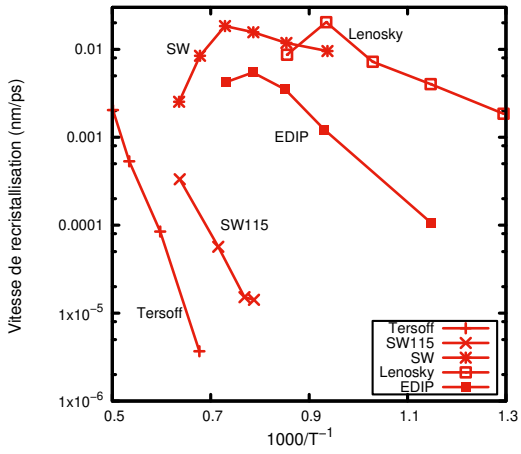


Figure II.7 Vitesse de recristallisation estimée pour les cinq potentiels empiriques interatomiques utilisés en dynamique moléculaire.

de l'inverse de la température entre 700 et 1000K pour le potentiel Edip. Deux régimes ont été obtenus. A basse température, c'est-à-dire (< 950 K), une énergie d'activation très basse (0.4 eV) est observée <35> tandis qu'à haute température une énergie d'activation d'approximativement 2.0 eV est obtenue. L'ajustement issu des différents points du régime est donné par la figure II.8. Les résultats sont trois fois supérieurs à 1100K et la différence augmente lorsque la température décroît. Néanmoins, une comparaison directe est difficile puisque des hypothèses différentes ont été utilisées. Les résultats obtenus sont trois fois supérieurs mais la vitesse de recristallisation est calculé par identification de la partie cristalline de la partie amorphe sans utiliser un facteur de structure. L'une des conclusions est qu'il est difficile de comparer les résultats obtenus et les quelques résultats quantitatifs observés la littérature. Néanmoins, il peut être noté un très bon accord avec les simulations de Motooka *et coll.* <12> pour le régime à basse température. Bien que les résultats présentés au niveau de la figure II.6 semblent très disparate, une analyse permet de les regrouper en deux catégories. La première concerne les potentiels de Tersoff et SW115 qui décrit un comportement en fonction d'une loi d'Arrhénius et des valeurs faibles de vitesse de recristallisation. La seconde catégorie comprend les potentiels de Stillinger-Weber, Edip et Lenosky. En utilisant ces trois potentiels, la vitesse de recristallisation ne suit plus une loi d'Arrhénius mais présente un maximum qui est suivi d'une diminution à plus haute température.

II.3.0 Comparaison avec l'expérience

La première catégorie de résultats obtenus avec les potentiels de Tersoff et de SW115 sont caractérisés par un comportement en loi d' Arrhénius similaire aux nombreuses mesures de la vitesse de recristallisation d'une couche amorphe sur silicium obtenues dans les travaux d'Olson et Roth <8>. La figure (II.9) présente les résultats expérimentaux d' Olson et Roth <8>, nos simulations avec les potentiels de Tersoff et SW115 ainsi que leurs ajustements respectifs. Les énergies d'activation extraites sont de 2.99 eV pour le potentiel de Tersoff et de 1.87 eV pour le potentiel de SW115. On peut remarquer que la loi sur la vitesse de recristallisation obtenue est en accord avec celles extraites par les expériences d'Olson et Roth, que ce soit au niveau de l'énergie d'activation (2.68 eV) et aussi

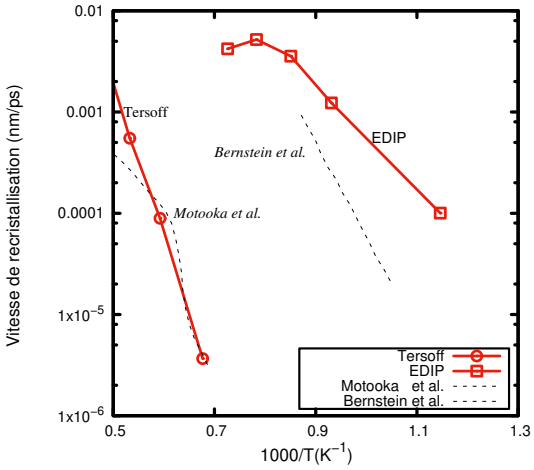


Figure II.8 Vitesse de recristallisation pour les potentiels de Tersoff et EDIP et comparaison avec les simulations de Motooka *et coll.* <12> et Bernstein *et coll.* <11>.

pour le préfacteur. Pour le potentiel de SW115, le comportement est globalement similaire bien que la recristallisation soit accélérée en comparaison avec les expériences et notamment à basse température énergie d'activation plus faible). La seconde catégorie de potentiels qui a été identifiée est le potentiel de Stillinger-Weber, Edip et Lenosky. Ces trois potentiels ont en commun des valeurs importantes de vitesse jusqu'à 0.02 nm/ps c'est-à-dire 20ms. Ces résultats sont de plusieurs ordres de grandeur supérieur à la loi donnée par Olson et Roth <8> et ne semblent pas avoir quelque chose en relation avec le phénomène mesuré par les auteurs. Néanmoins, des vitesses de recristallisation de l'ordre du m/s sont typiques de la recristallisation du silicium à l'état liquide obtenu par recuit laser <36> et la recristallisation explosive du silicium amorphe par irradiation par laser pulsé <37>. Dans tous les cas, la vitesse de recristallisation est gouvernée par la transformation du silicium en phase liquide (l-Si) en silicium cristallin (c-Si). Dans le cas de la recristallisation explosive du silicium amorphe, le liquide se forme au niveau de l'interface silicium amorphe/silicium cristallin par un échauffement local issu de la chaleur générée lors de la transition silicium amorphe vers silicium cristallin <36>. La vitesse de recristallisation du liquide de silicium a été mesurée par Galvin *et coll.* <37>. Ces mesures sont présentées au niveau de la figure (II.8) avec les résultats de simulation obtenus avec l'aide du potentiel de Stillinger-Weber. Les simulations à haute température sont alors en excellent accord avec les mesures. De plus, la théorie de l'état de transition du cristal <38> [1] donne l'expression suivante pour la valeur de la vitesse de recristallisation :

$$v(T) = C \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{L(T_0 - T)}{kT}\right)\right) \tag{II.6}$$

où Q est l'energie d'activation correspondant au déplacement visqueux ou diffusif dans le liquide, L est la chaleur latente de fusion correspondant à la transformation de phase, T_0 est la température de fusion de l'équilibre et C est une constante. Les résultats issus de la dynamique moléculaire montrent qu'un excellent accord peut être obtenu. Les résultats de simulations ont été ajustés sur cette loi et la figure (II.11) montre l'excellent accord qui peut être obtenu pour une température $T_0 = 1600K$

1. On trouvera des récritures plus anciennes sur la cinétique de croissance en phase liquide au niveau des références suivantes <39, 40>.

et une énergie d'activation $Q = 0.54eV$. Les résultats obtenus avec les potentiels Edip et de Lenosky peuvent être calibrés de manière parfaite avec l'équation (II.4), mais l'accord avec les expériences est moins bon dans ces deux cas précis : le potentiel Edip indique une vitesse de recristallisation plus basse et le potentiel de Lenosky est décalé vers des températures plus basses. La conclusion principale est donc que la vitesse de recristallisation d'empilement amorphe/cristal estimée pour les potentiels de Stillinger-Weber, Edip et Lenosky sont vraiment différents de ceux obtenu par épitaxie en phase solide mais sont plutôt caractéristiques de la solidification d'un liquide. La question est donc posée sur l'origine de ce comportement différent, les systèmes de départ étant équivalents. De manière à analyser plus en détails la structure de la couche initiale de silicium amorphe durant le recuit, le paramètre défini par Albenze *et coll.* <41> permet d'estimer un paramètre d'ordre local A pour chaque atome :

$$A = \sum_i \left(\cos\theta_i + \frac{1}{3} \right)^2 \tag{II.7}$$

où la somme est réalisée sur les quatre premiers voisins de chaque atome et i est l'angle réalisé par chaque triplet. Ce critère A permet de classer chaque atome comme possédant un caractère solide ($A < 0.4$) ou liquide ($A > 0.4$). La structure étudiée est découpée sous la forme de tranches et le pourcentage d'atomes solides ou liquides est calculé dans chaque tranche. Ce param'etre de l'ordre vaut 1 dans le cristal, de l'ordre 0.2-0.4 dans le liquide et de l'ordre de 0.7-0.8 dans le matériau amorphe. Le paramètre d'ordre en fonction de la profondeur z, la direction perpendiculaire pour une interface désordonnée est représentée pour une simulation à 1273 K pour le potentiel de Stillinger-Weber (Figure II.7) et à 1673 K pour le potentiel de Tersoff (Figure II.8). La figure (II.7) démontre clairement que le silicium désordonné pour $z > 30$ Å, tandis que l'amorphe initial se transforme très rapidement en liquide durant l'étape d'équilibration. Lorsque la simulation du recuit principal démarre, le phénomène de recristallisation prend place et l'interface se déplace et la partie désordonnée demeure liquide. Ce comportement n'est pas observé avec le potentiel de Tersoff, le paramètre d'ordre demeurant dans la zone $[0.6 - 0.8]$ durant l'ensemble du procédé de recristallisation. Cet exemple illustre bien les indications selon lesquelles la couche amorphe initialement construite par échange de liaisons est transformée en liquide lorsque le potentiel de Stillinger-Weber est utilisé tandis qu'il demeure bien amorphe avec le potentiel de Tersoff.

L'une des origines de la différence de comportement des potentiels interatomiques est dû à la capacité de prédire correctement la température de fusion de l'amorphe de silicium (a-Si). Ainsi, la température de fusion du silicium amorphe, T_m, est mesurée dans la gamme $[1420-1530]$K <36, 42>. Néanmoins, le potentiel de Tersoff est connu pour sa large surestimation de la température de fusion de l'amorphe et du cristal de silicium : Marqués *et coll.* <43> ont déterminé une valeur de la température à 2050K, tandis que pour le potentiel de Stillinger-Weber, une température de fusion équivalente T_m = 1400K a été obtenue par Brambilla *et coll.* <31> et 1075K par Albenze *et coll.* <44>. Ainsi, il peut être montré que la température utilisée pour le potentiel de Stillinger-Weber doit être abaissée à $[473 - 673]K$ de manière à garder un paramètre d'ordre proche de l'amorphe après la phase initiale d'equilibration. Non seulemement, la température de fusion est un facteur important permettant de caractériser la capacité à prendre en compte la structure de l'amorphe. Le potentiel de Stillinger-Weber favorise clairement l'état liquide comme il a été observé dans la littérature <45>. De manière à mettre en évidence la transformation dans un état liquide, la distribution angulaire et radiale des

différents atomes a été calculé dans la partie désordonnée après l'étape d'équilibration. Les résultats sont présentés au niveau des deux figures (II.9) et (II.10). Il peut être remarqué après une simulation avec les potentiels de Tersoff et SW115, les caractéristiques de la partie amorphe sont préservées : des pics distincts des seconds voisins avec une largeur de bande interdite entre les premiers et seconds voisins, et une distribution angulaire comparable au système amorphe initial (WWW a-Si). D'un autre côté, avec les potentiels de Stillinger-Weber, Edip et Lenosky, aucune différence n'est observée entre les pics des premiers et seconds voisins dans la distribution radiale (voir par exemple la figure (II.9), ces pics secondaires étant plus ou moins prononcés. De plus, la distribution angulaire est beaucoup plus étalée (voir les paramètres structuraux sont plus ou moins typiques d'un liquide <46, 47>. Ainsi, il est possible de résumer l'influence du potentiel empirique pour la description de la recristallisation de la manière suivante : les potentiels de Tersoff et SW115 sont les mieux adaptés à la description de l'épitaxie en phase solide. Le caractère amorphe de l'empilement est préservé et la vitesse de recristallisation suit effectivement une loi d'Arrhénius. Le potentiel de SW115 prédit une vitesse de recristallisation supérieure de deux ordres d'amplitude plus grande que les valeurs expérimentales. Le potentiel de Tersoff donne un excellent accord avec la loi d'Olson et Roth <8> mais son principal inconvénient est la valeur excessive de la température de fusion à la fois pour le silicium amorphe (a-Si) et le silicium cristalin(c-Si).

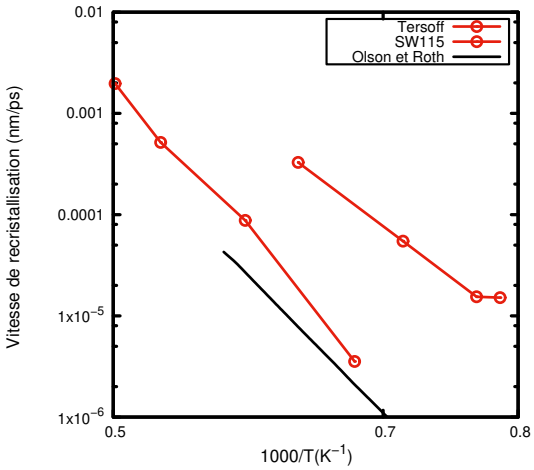


Figure II.9 Simulations de la vitesse de recristallisation avec les potentiels de Tersoff et SW115 (points), ainsi que leur ajustement par une loi de type d'Arrhénius (ligne en pointillée) et les résultats expérimentaux d'Olson et Roth <8> (ligne continue).

Cette approche n'est pas satisfaisante car si l'on réalise cette mise à l'échelle, la simulation est éloignée de quatre ordres d'amplitude comme le montre la figure (II.10). Les potentiels de Stillinger-Weber, Edip et Lenosky ne sont pas du tout adaptés à la simulation de l'épitaxie en phase de la couche de silicium amorphe (a-Si). Ces trois potentiels semblent avoir une même tendance à savoir transformer la structure amorphe en une structure liquide et ceci pour un température bien en dessous de la température de fusion du silicium cristallin épais. Néanmoins, l'utilisation du potentiel de Stillinger-Weber est parfaitement justifié afin de simuler l'épitaxie en phase liquide et les résultats expérimentaux obtenus par recuit laser pulsé <37>. Le comportement du potentiel Edip qui avait été identifié par Albenze et Clancy <41>, est dû à sa formulation spécifique afin de prendre en compte des environnements non tétraédriques. Finalement, le potentiel de Lenosky est également un candidat

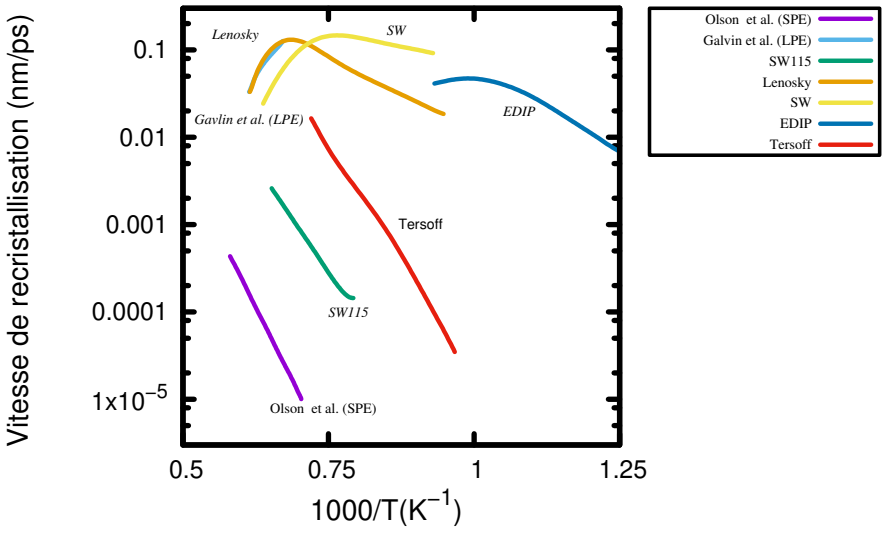


Figure II.10 Vitesses de recristallisation pour les différents potentiels et utilisation de la remise à l'échelle (renormalisation.

intéressant pour la simulation de l'épitaxie en phase liquide si les températures sont remises à l'échelle afin de prendre en compte les différences de température de fusion (voir par exemple la figure (II.10).

II.3.1 Conclusion

La recristallisation d'une couche amorphe de silicium sur un substrat cristallin a été simulée à l'aide de la dynamique moléculaire. L'empilement initial couche amorphe (a-Si) sur un cristal (c-Si) a été construit par la méthode d'échange de bonds WWW et les propriétés structurelles de la couche amorphe ont été analysées de manière à valider l'arrangement atomique dans la structure en accord avec les résultats expérimentaux. Le recuit de cet empilement amorphe/cristal a été étudié en utilisant les cinq potentiels interatomiques les plus importants concernant le silicium. Une très large disparité des vitesses de recristallisation a été obtenue. Une campagne systématique de simulation de dynamique moléculaire dans l'intervalle approprié a été réalisée de manière à extraire la vitesse de recristallisation en fonction de la température. Une large disparité a été obtenue en fonction du potentiel interatomique utilisé soulignant les limites des potentiels empiriques utilisées qui ne sont pas capables de traiter les trois phases intéressantes pour le silicium dans un procédé technologique (phase cristal diamant, amorphe et liquide). Un problème similaire avait été pointé par les travaux de Ding et Andersen <48> pour le cas du Germanium. Les résultats obtenus peuvent être classées dans deux catégories principales : la première catégorie est celle d'épitaxie en phase solide résultant des potentiels de Tersoff et SW115. La seconde catégorie correspond à celle en phase liquide obtenue par les potentiel de Stillinger-Weber, Edip, et Lenosky due à la transformation de la couche initialement amorphe en une phase liquide. Globalement, les résultats de la dynamique moléculaire empirique sont encourageants, même si le choix du potentiel est primordial en fonction du phénomène étudié.

II.4 Recristallisation et applications

La simulation à l'échelle atomique de structures planaires simples a-Si/c-Si peut être étendue à des systèmes plus complexes permettant de donner peut-être une meilleure compréhension de certains facteurs limitant au niveau de la microélectronique dans la fabrication de jonctions minces. En effet, au niveau expérimental, il n'est pas simple de séparer les effets de l'orientation cristalline, du dopage, de la présence de défauts étendus ou du confinement par d'autres matériaux sur les phénomènes de recristallisation. L'objectif de cette section est de présenter d'une manière synthétique les résultats obtenus en séparant finement grâce à la simulation, les différents effets. Dans un premier temps, l'influence de l'orientation cristalline suivant les directions (100), (110) ou (111) est étudiée. La génération de différent défauts lors de la recristallisation a été mis en lumière.

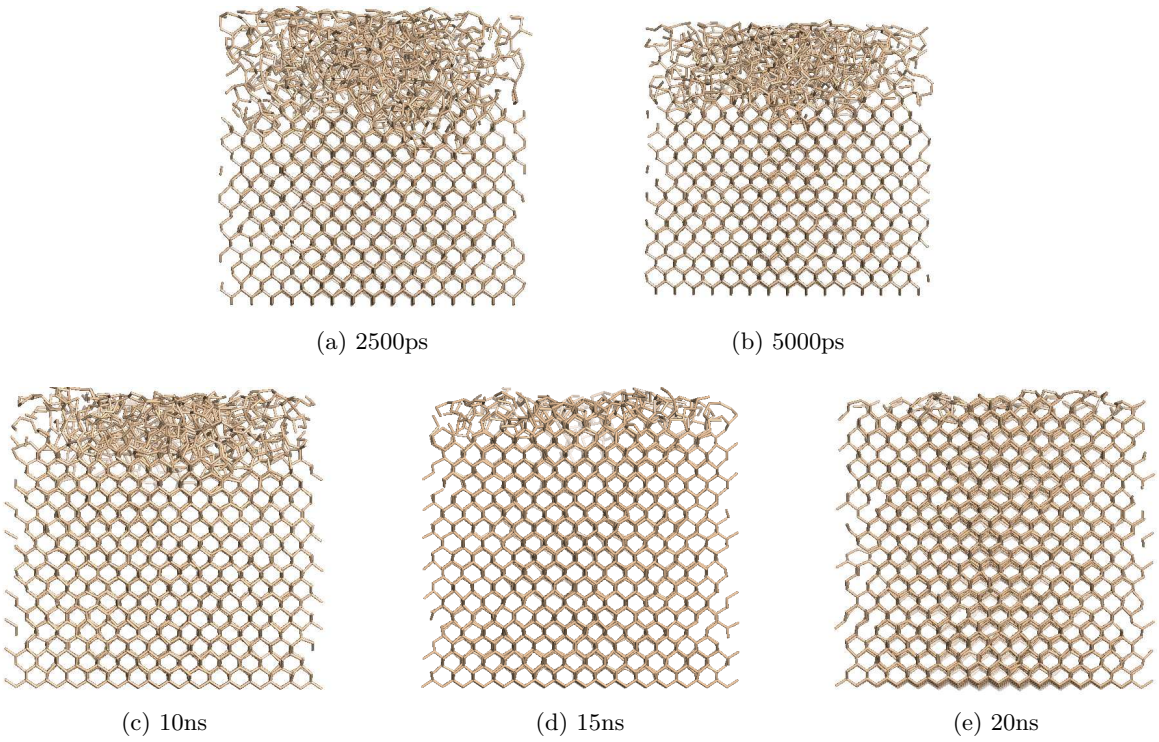
II.4.1 Effets d'orientation, génération de défauts, etudes expérimentales

D'une manière équivalente, il est possible d'étudier la recristallisation à l'échelle atomique, mais pour des orientations planaires différentes de l'interface (100). Les premières études de l'influence de l'orientation du substrat sur l'épitaxie en phase solide ont été étudiées par Csepregi *et coll.* <49> où la vitesse de recristallisation a été estimée pour 20 angles différents en utilisant les techniques de rétrodiffusion <49>. Une autre technique, cette fois la microscopie en transmission a également été utilisée pour caractériser les recristallisations pour des substrats (100), (110) et (111)<50>. Les mesures expérimentales obtenues sont caractérisées par un niveau de dispersion élevé de l'ordre d'un facteur 10 probablement dû à des performances moindres que ce soit au niveau du contrôle des impuretés et des défauts mais aussi des températures de recuit. Par ailleurs, les expériences portent également sur des épaisseurs de couches micrométriques avec des techniques de caractérisation mascroscopique. Ce constat montre que l'étude par dynamique moléculaire de la recristallisation de la couche amorphe pour les autres orientations classiques (110) et (111) était, à l'époque des travaux, pertinent afin de mieux comprendre les phènomènes de recristallisation à l'echelle nanométrique en visant des problématiques technologiques pour des transistors à base de film mince. Il n'existait en effet, que très peu d'études visant à mieux comprendre ces aspects.

Des simulations équivalentes à celles précédentes ont été réalisées avec des structures a-Si/c-Si cubiques construites le long des orientations [100], [110] et des structures rhombohédriques [111] et comportant respectivement 5120, 4928 et 5184 atomes. En se basant sur les travaux de la section précédente, il est possible d'adapter le facteur de structure unidimensionel afin de caractériser la recristallisation le long cette fois de l'orientation [110] et [111]. Il est intéressant de souligner qu'une attention particulière a été réalisée afin de générer un véritable amorphe a-Si sur la partie supérieure de l'interface par des méthodes de recuit/trempe, l'influence du potentiel ayant été étudié.

II.4.1 Mécanisme de recristallisation et épitaxie en phase solide

L'influence de l'effet d'orientation sur le mécanisme de croissance a été étudiée pour les différentes orientations [100], [110] et [111]. La figure suivante (II.10) présente la migration de l'interface pour



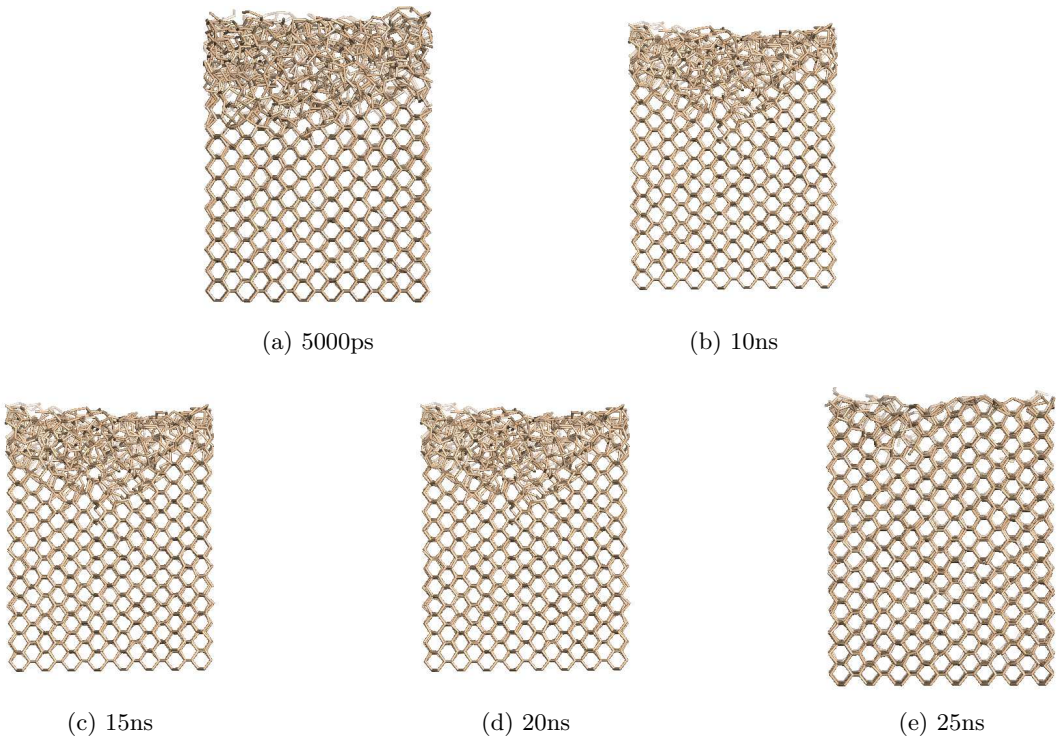
(a) 2500ps (b) 5000ps

(c) 10ns (d) 15ns (e) 20ns

Figure II.11 Evolution de l'interface a-Si/c-Si selon [100] en fonction du temps de recuit à 1725K.

une température de 1725K. Pour l'orientation [100], le front de recristallisation est gouverné par un processus de diffusion dans la partie désordonnée, ensuite par un réarrangement partiel au niveau de l'interface et finalement par une incorporation atome par atome au niveau de l'interface. La propagation du front de recristallisation est réalisée d'une manière quasi planaire à l'interface a-Si/c-Si avec un réarrangement partiel qui peut s'étendre à un ou deux plans atomiques. Pour l'orientation [110], un mécanisme différent a été observé au niveau de la figure (II.11). Deux atomes de silicium doivent être incorporés au niveau du front de recristallisation et ensuite se lier l'un avec l'autre. De manière à avoir un second atome incorporé et afin de compléter le plan cristallin, la recristallisation se déroule aussi d'une manière verticale dans un autre site de nucléation. Le front de recristallisation prédit par la simulation est composée de nanofacettes aboutissant à la formation d'une interface en dent de scie composée de 3-4 plans atomiques. L'interface selon [110] est donc plus diffuse et caractérisée par une rugosité plus importante, le réarrangement partiel s'étendant sur quelques plans atomiques.

Dans le cas de l'orientation [111], le mécanisme de recristallisation est encore plus complexe en comparant avec les deux cas précédents. La migration de la phase a-Si vers c-Si se déroule par réarrangement partiel ou complet de bi-couches. Par exemple, dans le cas de la figure suivante (II.12), des bicouches incomplètes se forment sur les parties droites et gauche tandis que la partie centrale se réarrange lentement durant 10 et 20 ns en faisant apparaître plusieurs couches cristallines à partir de 25 ns. Un défaut enterré au niveau du sommet de la surface demeure. La migration de l'interface est composée de plateaux successifs dont la hauteur correspond à la distance (ou un multiple de la distance) entre chaque bicouche (111). La formation d'un ou plusieurs joints de macle au niveau des plans (111) a été observé pour l'ensemble des températures simulées. D'autres types de défauts sont



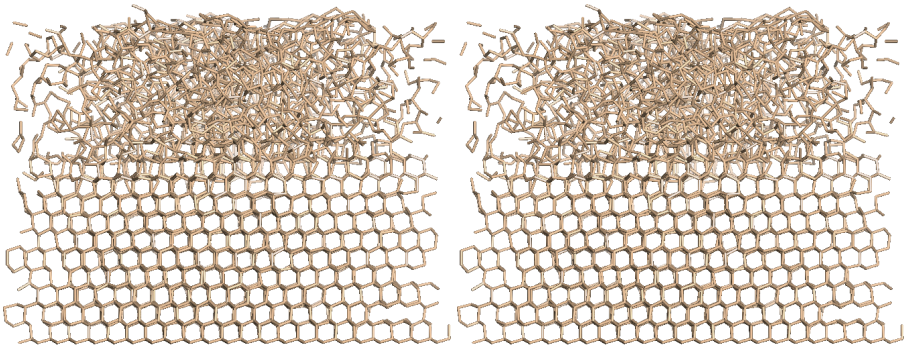
(a) 5000ps (b) 10ns

(c) 15ns (d) 20ns (e) 25ns

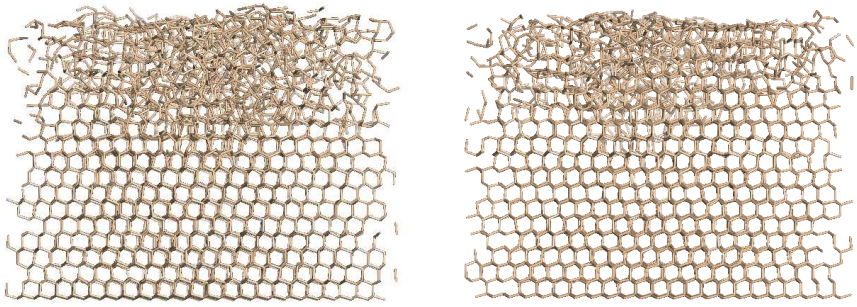
Figure II.12 Evolution de l'interface a-Si/c-Si selon l'orientation [110] en fonction du temps de recuit à 1725K.

observée dans 50% des simulations. La recristallisation d'interface [111] est également complétement différente car elle est basée essentiellement sur un procédé bicouche. Les atomes de silicium tendent à s'organiser partiellement en bicouche avec un temps significatif nécessaire au niveau des arrangements atomistiques impliquant trois atomes de la bicouche permettant la création d'une boucle cristalline à six atomes. Ainsi contrairement aux autres orientations, le processus de recristallisation n'est pas planaire avec la création d'une boucle à six atomes partagées par deux plans atomiques dans le cas [111].

Les mécanismes de recristallisation étant assez différents selon les orientations [100], [110] et [111], il est donc intéressant d'estimer la vitesse de recristallisation dans le cas intrinsèque pour les trois orientations étudiées comme le montre la figure suivante (II.13). Par contre, l'une des contraintes principales est que les échantillons ne comportent pas trop de défauts afin de permettre le calcul d'un facteur de structure planaire ce qui n'est pas possible pour des défauts étendus ou dans le plan qui génére trop de désordres afin de définir une interface propre. Dans le cas particulier de l'orientation [111], celle-ci est estimée être préservée puisqu'il s'agit d'un défaut dans la séquence d'empilement des plans. Les résultats sont donnés en fonction de la température et pour les trois orientations qui peuvent être estimées avec une durée de simulation raisonnable. Ils peuvent être observés bien qu'étant proche des orientations [100] et [110], la vitesse est plus faible le long de la direction [111] par un facteur 1.43. Pour l'orientation [100], l'énergie d'activation peut être extraite en utilisant la théorie classique de la croissance activée thermiquement. En considérant le fait que la vitesse d'interface reportée au niveau du tracé d'Arrhenius est surperposé ou parallèle, il n'y a aucune raison de considérer des énergies



(a) 5000ps (b) 10ns



(c) 15ns (d) 20ns

Figure II.13 Evolution de l'interface *a*-Si/*c*-Si le long de l'orientation [111] en fonction du temps de recuit à 1725K.

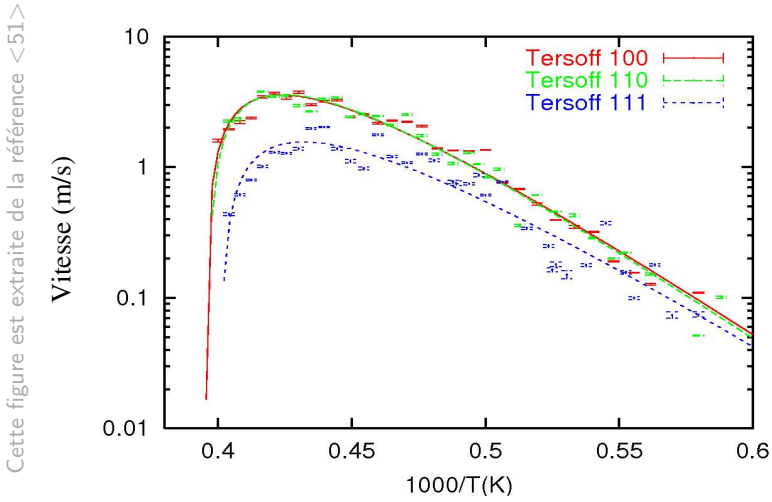


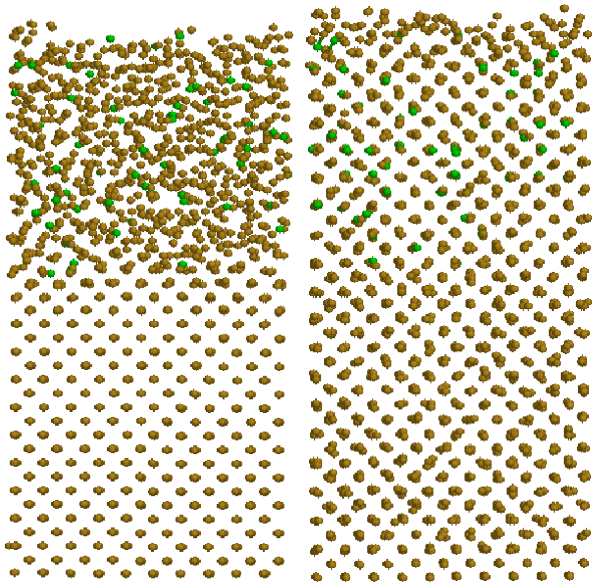
Figure II.14 Simulation de la vitesse de recristallisation le long des orientations [100], [110], [111]. L'influence de recristallisation concerne principalement le préfacteur puisque l'énergie d'activation du processus de recristallisation. L'influence de l'orientation concerne principalement le préfacteur v_0 (Eq. II.6) puisque l'énergie d'activation du processus de recristallisation n'est pas considérée comme dépendant de l'orientation. <51>

d'activation différente (E_a) pour les cas [100], [111].

$$V_{spe}(T) = v_0 \exp[-\frac{E_a}{k_B T}] \tag{II.8}$$

L'image donnée par les simulations en dynamique moléculaire souligne l'importance de l'orientation initiale au niveau des mécanismes de croissance. Il a été observé que les mécanismes d'épitaxie en phase solide sont fortement dépendant de l'orientation de l'interface avec une migration quasi planaire pour l'interface [100]. Cette propagation est compatible avec les modèles analytiques de recristallisation basés sur la migration d'une interface étroite. Pour les orientation [110] et [111], la situation est relativement différente avec la formation de nanofacettes pour l'orientation [110] et un mécanisme bicouche pour l'orientation [111] aboutissant à la formation et la migration d'une interface complexe et diffuse, caractérisée par la présence de défauts. Même si la description physique décrit par la dynamique moléculaire est plus complexe, des liens peuvent être réalisés avec le modèle phénoménologique de Drosd et Washburn <50> qui décrit les premiers pas de l'étape de recristallisation <51>. Par contre, les résultats théoriques sont plus compliqués à confronter avec les résultats expérimentaux. Un des problèmes majeurs est de définir une vitesse de migration d'interface dans le cas où l'interface a-Si/c-Si est plus diffuse et est caractérisée par la présence de défauts. En effet, dans le cadre de cette étude, seuls des résultats comportant peu de défauts ont été utilisés ce qui n'est pas le cas expérimentalement sur des couches micrométriques où la concentration en terme de défauts étendus est importante <50>. L'énergie d'activation résultante du processus pour les différentes orientations est de 2.87 eV, en accord avec la gamme exérimentale d'énergie d'activation de $[2.4-2.9]$ eV <8, 49, 50>.

L'énergie d'activation caractéristique du processus ne peut pas être associée avec une simple processus d'activation comme l'auto-diffusion ou la migration de défauts. L'énergie semble plutôt



(a) Initial (b) 4000ps

Figure II.15 Exemple d'interface initiale [100] a-Si/c-Si dopée (6 % dopé Bore) <54>.

associée avec la barrière en énergie à l'interface comme il a été suggéré par Posselt et Gabriel <52>. Des liens peuvent être réalisés avec l'image physique empirique et l'approche de Lu *et coll.* <53> qui considèrent la rupture d'une liaison pendante, sa diffusion et le mécanisme de capture et de localisation comme le processus principal responsable pour la limitation en terme de taux de croissance <53>. Au niveau de l'orientation [111], le préfacteur régissant la vitesse de recrystallisation (1.2×10^{07}m/s) est réduit par un facteur 1.43 comparé aux orientations [100] et [110]. Ceci suggére que le mécanisme atomique d'incorporation est basé sur 3 atomes au niveau de l'interface [111]. Ceci ralentit le rôle, l'influence des défauts sur la vitesse de nucléation qui doit être étudiée en profondeur au niveau théorique. L'un des dernières questions restaient ouvertes au niveau des simulations concernent l'influence de la taille de la cellule particulièrement en présence de large défauts. Cela semble être également une hypothèse plausible de manière à expliquer les effets de réduction de vitesse.

II.4.1 Influence du dopage bore sur l'interface a-Si :B/c-Si

L'influence possible d'atomes de Bore sur la vitesse de recristallisation a été étudiée dans la cas de l'interface [100]. L'étape d'implantation n'est pas simulée réellement par la dynamique moléculaire mais les atomes de bore ont été insérés au niveau des espaces lacunaires de l'amorphe de manière à respecter la concentration visée en terme de dopage. La figure (II.14) illustre l'état final où la partie amorphe est complétement recristallisée avec une majorité des atomes de bore qui sont incorporés au niveau des positions en site substitutionnels de la matrice cristalline. Ce résultat est en accord avec des travaux de sur les dommages générés par l'implantation d'octodécaborane <>. Les résultats concernant la vitesse de recristallisation de l'interface sont détaillés et discutés dans les sections précédentes. La figure suivante (II.15) représente l'évolution de l'interface à 2000K pour les différentes concentrations de Bore. Premièrement, il est clairement montré que la présence de Bore accroît la

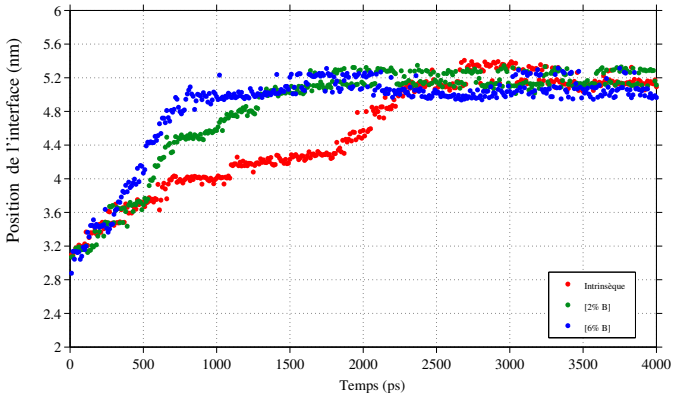


Figure II.16 Exemple de migration de l'interface pour les différentes concentrations de dopants à 2000K en fonction du temps de recuit <54> .

vitesse de la migration de l'interface. La figure (II.15) résume l'ensemble des expériences de simulation réalisées pour le cas intrinsèque et pour des configurations en terme de concentration de l'ordre de 2% à 6%. Basiquement, pour l'ensemble des températures, il peut être observé qu'il n'existe pas de différence significative entre le cas intrinsèque et celui dopé à 2%. La calibration par une loi d'Arrhenius pour le dernier cas donne une énergie d'activation équivalente avec une faible différence au niveau du préfacteur (6.2 %). Pour une très large concentration de bore (6%), une légère augmentation de la vitesse en terme d'épitaxie en phase solide est observée aboutissant à une légère augmentation du préfacteur (ratio 1.34). Au niveau de ces résultats, un comportement complétement différent a été observé en comparaison des simulations par dynamique moléculaire réalisé par Mattoni et Colombo <16> sur la recristallisation d'amorphe de silicium dopé au bore. En effet, en utilisant le potentiel empirique de Stillinger-Weber, une augmentation de la vitesse de recuit pour des niveaux de concentration faible en bore (en dessous de 1%) a été observé tandis que pour de plus larges concentrations de 1% jusqu'à 10%, la vitesse est réduite. Au niveau du côté expérimental, il a été observé qu'en dessous de 0.06%, la concentration en bore n'a presqu'aucune influence sur la vitesse de recristallisation. Néanmoins, au alentour de 0.2%, une augmentation significative est observée jusqu'à facteur 10 pour un recuit à basse température ($\sim 600°$). Les résultats obtenus en utilisant le potentiel de Tersoff sont bien plus en accord avec l'image expérimentale avec une influence mineure du dopage au bore sur la vitesse de recristallisation. Probablement, dans le cas de la simulation avec le potentiel de Stillinger-Weber, le mécanisme est plus compatible avec l'image physique d'une épitaxie en phase liquide avec la tendance importante du potentiel de Stillinger-Weber de transformer les amorphes de silicium rapidement en liquide même à basse température. En comparant avec les résultats expérimentaux, il n'est par contre pas si surprenant que l'influence des dopants soit largement sous-estimée par les simulations de type dynamique moléculaire empirique puisque les variations en terme de niveau de Fermi en fonction des transferts de charge n'est pas pris en compte à ce niveau de modélisation simplifiée. Des modèles basés sur le décalage généralisé de niveau de Fermi (GLFS) et l'influence des défauts chargés au niveau de l'interface sont souvent assumés d'une manière empirique avec succès afin d'estimer l'augmentation du ratio de croissance normalisé défini par le rapport entre

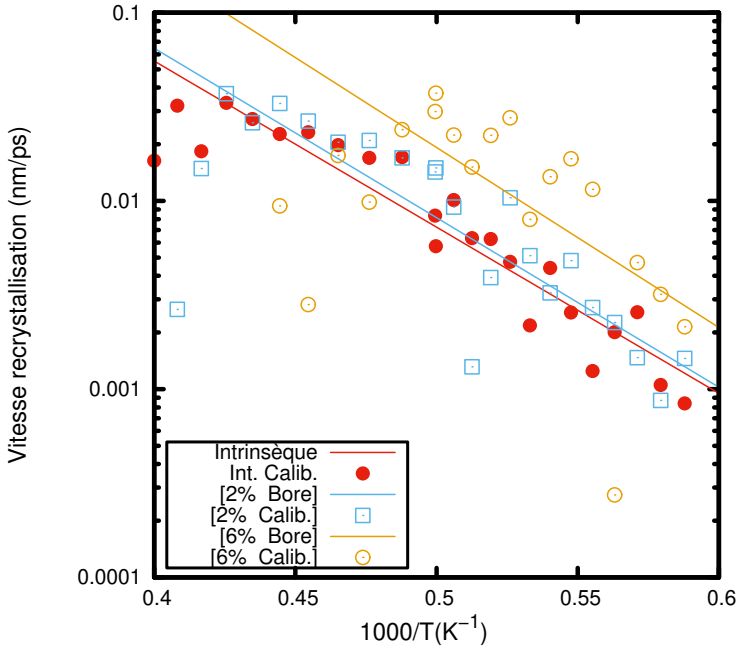


Figure II.17 Vitesse de recristallisation pour épitaxie en phase solide en fonction de la température et de la concentration de Bore au niveau de la phase initiale amorphe <54> .

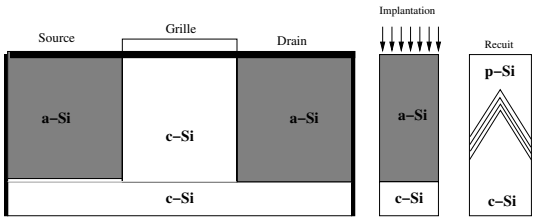
la vitesse de la recristalliation de la zone dopée par rapport à celui intrinsèque :

$$\frac{v_{SPE}}{v_{int}} = \frac{1 + g \exp \frac{E_f - E_d}{kT}}{1 + g \exp \frac{E_{f_{int}} - E_d}{kT}} \tag{II.9}$$

où E_f et E_d sont respectivement le niveau de Fermi et le niveau de défaut dans la largeur de bande interdite tandis que g est le facteur de dégénerescence. Comme il a été souligné par les réserves de Johnson *et coll.*,il serait intéressant de creuser ou pas l'hypothèse d'un mécanisme de décalage des niveaux d'énergie par des effets de charge dûs aux dopants GLFS. Un niveau descriptif plus fin permettant d'incorporer les effets électroniques ou le décalage des niveaux de Fermi c serait intéressant à mettre en œuvre mais nécéssiterait l'utilisation de méthode plus évoluée comme la dynamique moléculaire Ab-initio. Par ailleurs, le système idéal étudié (interface a-Si :B/c-Si) doit probablement être amélioré de manière à mieux correspondre à la réalité expérimentale, l'étape d'implantation étant connue pour générer un nombre important de défauts (défauts de fin de parcours (EOR), interstitiels) et une rugosité de surface.

II.4.2 Couche mince encapsulée et phénomène de nucléation aléatoire

Les exemples de simulation précédente se sont intéressés aux phénomènes de recristallisation, dans des conditions de simulation (température, contrainte, largeur de la couche cristalline) où la propagation d'une interface cristalline même à l'état solide semble être favorisée. Au niveau expérimental, il existe des indices expérimentaux que loin d'un germe potentiel, une nucléation aléatoire existe



(Cette figure est inspirée de la référence <55>).

Figure II.18 Etape d'implantation, d'amorphisation des zones de source et drain et dispositif Finfet. Contrairement aux dispositifs planaires, la structure principalement verticale du dispositif implique une longue étape majoritairement verticale de recristallisation. Les trois vues différentes sont explicitées à savoir pour la première, la section orientée [001], la seconde orientée selon [010] et enfin la troisième, la section orientée selon [011] permettant de mettre en lumière les défauts.

pouvant aboutir à la forme d'un matériau de type polysilicium (p-Si). Des conditions similaires ont été utilisées au niveau de la simulation par rapport à celles réalisées dans les paragraphes précédents. La différence majeure concerne le fait qu'au niveau expérimental, le rôle de l'oxyde de silicium (SiO_2) englobant la structure est d'une certaine manière imitée en fixant arbitrairement une partie de la couche amorphe du silicium tout autour de manière à reproduire, artificiellement, le phénomène d'encapsulation par une couche désordonnée. La figure suivante (II.18) montre le modèle atomistique utilisé afin de simuler la recristallisation sur une petite partie de la structure de manière à n'avoir que deux processus possibles à savoir une longue propagation verticale de l'interface a-Si/c-Si ou une recristallisation aléatoire.

Dans ce cas précis, une des problématiques est que le facteur de structure utilisé permettant de caractériser la migration de l'interface n'est plus adapté et il est nécessaire d'introduire un autre facteur d'ordre (II.4) celui-ci caractèrisant plutôt l'ordre local à courte portée entre les voisins. La figure suivante (II.19) illustre le début du phénomène de recristallisation lorsqu'un recuit à une température de 1700K est simulé. Il est possible de remarquer au niveau de la figure (II.19) qu'en priorité l'interface a-Si/c-Si se propage avec la formation d'une vingtaine de plans cristallins. Il faut attendre une durée de 60 ns au niveau du recuit pour commencer à apercevoir la formation de grains d'une taille de 2 nm au niveau de la partie supérieure du dispositif. Un défaut de joint de macle peut également être observé au niveau de la propagation de la partie basse.

Après 90 ns, les grains poly-cristallins au niveau de la partie supérieure continuent de croître pour aboutir à une taille de 3 nm. Au delà de 120 ns, il peut être remarqué que la propagation de l'interface a-Si/c-Si au niveau inférieur de la structure est limitée principalement par la présence de p-Si dans la partie supérieure. L'analyse de la figure (II.22) montre qu'un temps de recuit supplémentaire ne permet pas de guérir les défauts de joints de macles créés, ni de transformer la partie supérieure en terme polycristallin, ceux-ci limitant de fait la propagation de l'interface a-Si/c-Si. Au final, au bout de 200 ns de recuit, la structure obtenue après recuit est une partie inférieure cristalline résultant de la propagation de l'interface a-Si/c-Si, une partie intermédiaire comportant des défauts et enfin une partie supérieure composée de grains polycristallins provenant du phénomène de nucléation aléatoire.

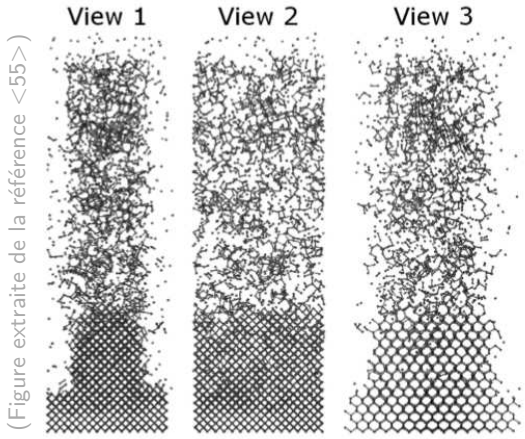


Figure II.19 Modèle d'interface utilisé a-Si/c-Si pour un dispositif de type Finfet.

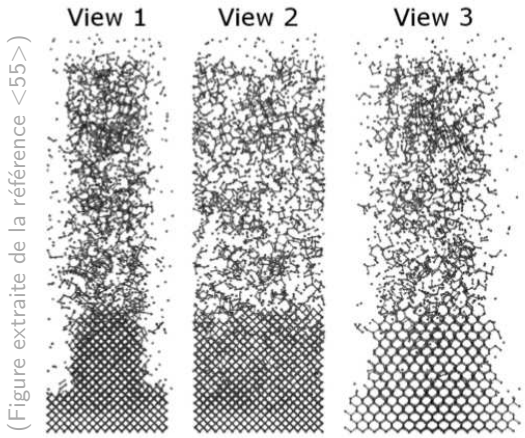


Figure II.20 Modèle de jonction a-Si/c-Si pour un modèle de transistor vertical après 30 ns de recuit. Seuls les atomes ayant un facteur d'ordre cristallin sont représentés.

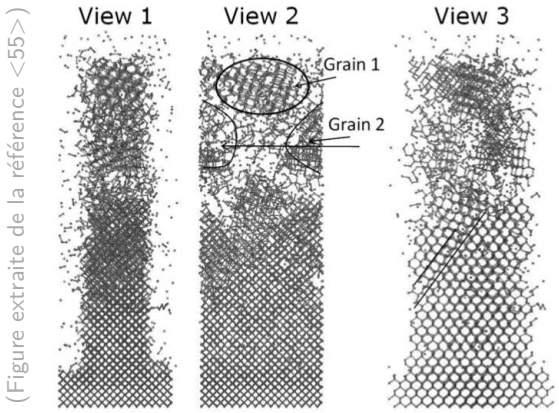


Figure II.21 Modèle de jonction *a*-Si/*c*-Si pour un modèle de transistor vertical après 60 ns de recuit. Seuls les atomes ayant un facteur d'ordre cristallin sont représentés.

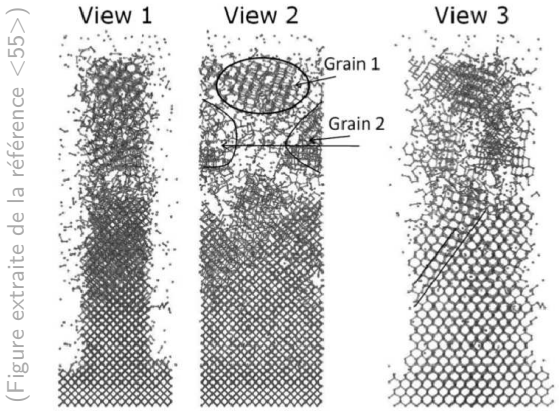


Figure II.22 Modèle de structure *a*-Si/*c*-Si ressemblant pour un modèle de transistor vertical après 90 ns de recuit. Seuls les atomes ayant un facteur d'ordre cristallin sont représentés.

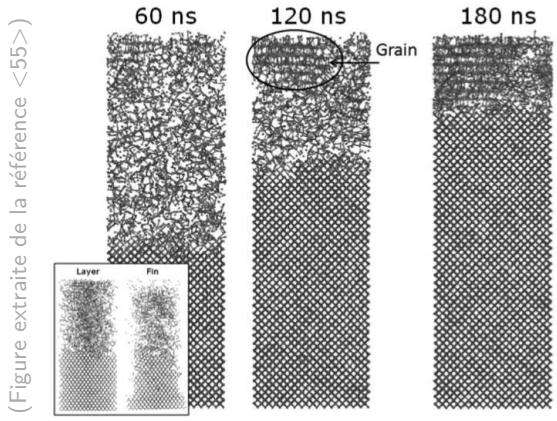


Figure II.23 Modèle de structure a-Si/c-Si ressemblant pour un modèle de transistor vertical après 120 ns de recuit. Seuls les atomes ayant un facteur d'ordre cristallin sont représentés.

II.5 Conclusion et perspectives

Dans le cadre d'une étude sur l'optimisation de jonctions minces, la recristallisation du silicium amorphe a été étudiée en utilisant la dynamique moléculaire empirique. Le principal obstacle rencontré au niveau de la simulation a été de trouver le potentiel adéquat capable de préserver la structure de la couche supérieure en silicium amorphe lors de la phase d'initialisation du recuit. En pratique, il s'avère que les potentiels empiriques peuvent être classés en deux catégories ceux permettant de décrire une épitaxie en phase solide de ceux plutôt adapté au niveau de l' épitaxie en phase liquide. Les conditions théoriques de simulation ayant été affinées, il a été possible d'étudier les mécanismes de recristallisation pour les différentes orientations [100], [110], et [111]. Sur le plan qualitatif, la dynamique moléculaire montre d'une manière intéressante que le mécanisme de recristallisation est fortement dépendant de l'orientation cristalline. Le mécanisme est relativement simple pour l'orientation [100] où le processus de migration de l'interface se décompose en un processus de diffusion dans la partie désordonnée, un réarrangement et enfin une incorporation atome par atome. Il devient plus complexe le long de l'orientation [110] avec la présence de nanofacette ou d'un mécanisme de recristallisation bicouche plus diffus le long de l'interface [111] caractérisé par la présence de défauts. Ces résultats théoriques issus de la dynamique moléculaire sur la description des mécanismes sont en accord avec les conjectures expérimentales. Sur le plan purement quantitatif, que ce soit pour les effets d'orientation ou de dopage, la dynamique moléculaire indique des effets sur la vitesse de recristallisation mais la comparaison directe avec les résultats expérimentaux n'est pas simple. Les hypothèses avancées pour expliquer ces différences tendent plutôt pour l'influence de l'orientation vers des modèles théoriques simplifiés par rapport à des couches d'épaisseur macroscopique où de nombreux défauts étendus sont présents. De l'autre, l'influence du dopage n'est que partiellement prise en compte par la dynamique moléculaire empirique, les effets de charge étant négligés. Ces travaux se sont inscrits dans le cadre du contrat européen PULLNANO et du laboratoire ST-IEMN.

Bibliographie

[1] B.-Y. Tsaur & C. Anderson Jr ; «Dual ion implantation technique for formation of shallow p+/n junctions in silicon» ; Journal of applied physics **54**, p. 6336–6339 (1983). http://doi.org/10.1063/1.331908.

[2] T. Seidel, R. Knoell, G. Poli, B. Schwartz, F. Stevie & P. Chu ; «Rapid thermal annealing of dopants implanted into preamorphized silicon» ; Journal of applied physics **58**, p. 683–687 (1985). http://doi.org/10.1063/1.336182.

[3] P. Timans, W. Lerch, S. Paul, J. Niess, T. Huelsmann & P. Schmid ; «Usj formation : Annealing beyond 90nm» ; Solid State Technology **47**, p. 35–39 (2004).

[4] ITRS (rédacteur) ; *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005). http:/itrs2.net/itrs-reports.html.

[5] M. Hernandez, J. Venturini, D. Zahorski, J. Boulmer, D. Débarre, G. Kerrien, T. Sarnet, C. Laviron, M. Semeria, D. Camel *et al.* ; «Laser thermal processing for ultra shallow junction formation : numerical simulation and comparison with experiments» ; Applied Surface Science **208**, p. 345–351 (2003). http://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01395-8.

[6] R. Lindsay, B. Pawlak, J. Kittl, K. Henson, C. Torregiani, S. Giangrandi, R. Surdeanu, W. Vandervorst, A. Mayur, J. Ross *et al.* ; «A comparison of spike, flash, SPER and laser annealing for 45nm CMOS» ; dans «MRS Proceedings», , tome 765p. D7–4 (Cambridge Univ Press) (2003). http://doi.org/10.1557/PROC-765-D7.4.

[7] A. Fiory & K. Bourdelle ; «Electrical activation kinetics for shallow boron implants in silicon» ; Applied physics letters **74**, p. 2658–2660 (1999). http://doi.org/10.1063/1.123929.

[8] G. Olson & J. Roth ; «Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon» ; Materials Science Reports **3**, p. 1–77 (1988). http://doi.org/10.1016/S0920-2307(88)80005-7.

[9] M. J. Caturla, T. D. de la Rubia & G. H. Gilmer ; «Recrystallization of a planar amorphous-crystalline interface in silicon by low energy recoils : A molecular dynamics study» ; Journal of applied physics **77**, p. 3121–3125 (1995). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16683.

[10] M.-J. Caturla, T. D. de La Rubia, L. Marques & G. Gilmer ; «Ion-beam processing of silicon at keV energies : A molecular-dynamics study» ; Physical Review B **54**, p. 16 683 (1996). http://doi.org/10.1063/1.358664.

[11] N. Bernstein, M. J. Aziz & E. Kaxiras ; «Atomistic simulations of solid-phase epitaxial growth in silicon» ; Physical Review B **61**, p. 6696 (2000). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6696.

[12] T. Motooka, K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi & A. Shintani ; «Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si : Growth mechanisms» ; Physical Review B **61**, p. 8537 (2000). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8537.

[13] S. MUNETOH, K. MORIGUCHI, A. SHINTANI, K. NISHIHIRA & T. MOTOOKA ; «Molecular dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si : Defect formation processes» ; Physical Review B **64**, p. 193 314 (2001). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.193314.

[14] D. HUMBIRD & D. B. GRAVES ; «Ion-induced damage and annealing of silicon. Molecular dynamics simulations» ; Pure and applied chemistry **74**, p. 419–422 (2002). http://doi.org/10.1351/pac200274030419.

[15] L. A. MARQUÉS, L. PELAZ, M. ABOY, L. ENRÍQUEZ & J. BARBOLLA ; «Microscopic description of the irradiation-induced amorphization in silicon» ; Physical review letters **91**, p. 135 504 (2003). http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.135504.

[16] A. MATTONI & L. COLOMBO ; «Boron ripening during solid-phase epitaxy of amorphous silicon» ; Physical Review B **69**, p. 045 204 (2004). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.045204.

[17] L. VERLET ; «Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules» ; Phys. Rev. **159**, p. 98–103 (1967). doi :10.1103/PhysRev.159.98. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98.

[18] F. WOOTEN, K. WINER & D. WEAIRE ; «Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge» ; Physical review letters **54**, p. 1392 (1985). http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1392.

[19] G. T. BARKEMA & N. MOUSSEAU ; «High-quality continuous random networks» ; Physical Review B **62**, p. 4985 (2000). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4985.

[20] F. VALIQUETTE & N. MOUSSEAU ; «Energy landscape of relaxed amorphous silicon» ; Physical Review B **68**, p. 125 209 (2003). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125209.

[21] W. LUEDTKE & U. LANDMAN ; «Preparation, structure, dynamics, and energetics of amorphous silicon : A molecular-dynamics study» ; Physical Review B **40**, p. 1164 (1989). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.1164.

[22] M. ISHIMARU, S. MUNETOH & T. MOTOOKA ; «Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching : A molecular-dynamics study» ; Physical Review B **56**, p. 15 133 (1997). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.15133.

[23] S. COFFA, F. PRIOLO, G. FRANZO, V. BELLANI, A. CARNERA & C. SPINELLA ; «Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si» ; Physical Review B **48**, p. 11 782 (1993). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11782.

[24] P. KEATING ; «Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure» ; Physical Review **145**, p. 637 (1966). http://doi.org/10.1103/PhysRev.145.637.

[25] C. KRZEMINSKI, Q. BRULIN, V. CUNY, E. LECAT, E. LAMPIN & F. CLERI ; «Molecular dynamics simulation of the recrystallization of amorphous Si layers : Comprehensive study of the dependence of the recrystallization velocity on the interatomic potential» ; Journal of applied physics **101**, p. 123 506 (2007).

[26] J. Custer, M. O. Thompson, D. Jacobson, J. Poate, S. Roorda, W. Sinke & F. Spaepen ; «Density of amorphous Si» ; Applied physics letters **64**, p. 437–439 (1994). http://doi.org/10.1063/1.111121.

[27] C. A. Volkert ; «Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment» ; Journal of applied physics **70**, p. 3521–3527 (1991). http://doi.org/10.1063/1.349247.

[28] B. Djordjević, M. Thorpe & F. Wooten ; «Computer model of tetrahedral amorphous diamond» ; Physical Review B **52**, p. 5685 (1995). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.5685.

[29] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. Robertson, J. Wang & S. Moss ; «High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon» ; Physical Review B **60**, p. 13 520 (1999). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13520.

[30] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. Robertson, J. Wang & S. Moss ; «High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon» ; Physical review letters **82**, p. 3460 (1999). http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3460.

[31] L. Brambilla, L. Colombo, V. Rosato & F. Cleri ; «Solid–liquid interface velocity and diffusivity in laser-melt amorphous silicon» ; Applied Physics Letters **77**, p. 2337–2339 (2000). http://doi.org/10.1063/1.1317535.

[32] S. Nosé ; «A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble» ; Molecular physics **52**, p. 255–268 (1984). http://doi.org/10.1080/00268978400101201.

[33] E. J. Albenze, M. O. Thompson & P. Clancy ; «Atomistic computer simulation of explosive crystallization in pure silicon and germanium» ; Physical Review B **70**, p. 094 110 (2004). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094110.

[34] S. Phillpot, J. Lutsko, D. Wolf & S. Yip ; «Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in silicon» ; Physical Review B **40**, p. 2831 (1989).

[35] N. Bernstein ; *Atomic scale structure and dynamics of amorphous-crystal interfaces in silicon : simulations with empirical and quantum-mechanical approaches* ; tome 59-10 (Harvard University) (1998).

[36] M. O. Thompson, G. Galvin, J. Mayer, P. Peercy, J. Poate, D. Jacobson, A. Cullis & N. Chew ; «Melting temperature and explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation» ; Physical review letters **52**, p. 2360 (1984). http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2360.

[37] G. Galvin, J. Mayer & P. Peercy ; «Solidification kinetics of pulsed laser melted silicon based on thermodynamic considerations» ; Applied Physics Letters **46**, p. 644–646 (1985). http://doi.org/10.1063/1.95514.

[38] M. D. Kluge, J. R. Ray & A. Rahman ; «Amorphous-silicon formation by rapid quenching : A molecular-dynamics study» ; Physical Review B **36**, p. 4234 (1987). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.4234.

[39] W.-K. BURTON, N. CABRERA & F. FRANK ; «The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces» ; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **243**, p. 299–358 (1951).

[40] K. JACKSON ; «Crystal growth kinetics» ; Materials science and engineering **65**, p. 7–13 (1984).

[41] E. J. ALBENZE & P. CLANCY ; «Interface response functions for amorphous and crystalline Si and the implications for explosive crystallization» ; Molecular Simulation **31**, p. 11–24 (2005). http://doi.org/10.1080/08927020412331298658.

[42] E. DONOVAN, F. SPAEPEN, D. TURNBULL, J. POATE & D. JACOBSON ; «Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon» ; Applied Physics Letters **42**, p. 698–700 (1983). http://doi.org/10.1063/1.94077.

[43] L. A. MARQUÉS, L. PELAZ, M. ABOY & J. BARBOLLA ; «The laser annealing induced phase transition in silicon : a molecular dynamics study» ; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms **216**, p. 57–61 (2004). http://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.020.

[44] E. J. ALBENZE & P. CLANCY ; «Interface response functions for amorphous and crystalline Si and the implications for explosive crystallization» ; Molecular Simulation **31**, p. 11–24 (2005). http://doi.org/10.1080/08927020412331298658.

[45] J. BROUGHTON & X. LI ; «Phase diagram of silicon by molecular dynamics» ; Physical Review B **35**, p. 9120 (1987). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.9120.

[46] Y. WASEDA & K. SUZUKI ; «Structure of molten silicon and germanium by X-ray diffraction» ; Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **20**, p. 339–343 (1975). http://doi.org/10.1007/BF01313204.

[47] I. ŠTICH, R. CAR, M. PARRINELLO & S. BARONI ; «Conjugate gradient minimization of the energy functional : A new method for electronic structure calculation» ; Physical Review B **39**, p. 4997 (1989). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4997.

[48] K. DING & H. C. ANDERSEN ; «Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium» ; Physical Review B **34**, p. 6987 (1986). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.6987.

[49] L. CSEPREGI, E. KENNEDY, J. MAYER & T. SIGMON ; «Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si» ; Journal of Applied Physics **49**, p. 3906–3911 (1978). http://doi.org/10.1063/1.325397.

[50] R. DROSD & J. WASHBURN ; «Some observations on the amorphous to crystalline transformation in silicon» ; Journal of Applied Physics **53**, p. 397–403 (1982). http://doi.org/10.1063/1.329901.

[51] C. KRZEMINSKI & E. LAMPIN ; «Molecular dynamics simulations of the solid phase epitaxy of Si : Growth mechanism and orientation effects» ; The Journal of Applied Physics **106**, p. 063 519 (2009).

[52] M. Posselt & A. Gabriel ; «Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization» ; Physical Review B **80**, p. 045 202 (2009). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.045202.

[53] G.-Q. Lu, E. Nygren & M. J. Aziz ; «Pressure-enhanced crystallization kinetics of amorphous Si and Ge : Implications for point-defect mechanisms» ; Journal of applied physics **70**, p. 5323–5345 (1991). http://doi.org/10.1063/1.350243.

[54] C. Krzeminski & E. Lampin ; «Solid phase epitaxy amorphous silicon re-growth : some insight from empirical molecular dynamics simulation» ; The European Physical Journal **81**, p. 283–290 (2011).

[55] E. Lampin & C. Krzeminski ; «Regrowth of oxide-embedded amorphous silicon studied with molecular dynamics» ; Journal of Applied Physics **109**, p. 123 509 (2011). http://doi.org/10.1063/1.3596815.

III – Modélisation et ingénierie de contraintes pour des transistors pMOS

Tu peux voir, mon fils, quelle brève illusion est celle des biens confiés à la fortune, et qui font se tourmenter l'humanité. La Divine Comédie, Dante.

Ce chapitre présente les travaux de modélisation réalisés afin de simuler l'ingénierie de contraintes pour des sources de contraintes uniaxiales couramment utilisées de nos jours. L'un des changements de paradigme important au niveau de la fabrication des transistors a été l'introduction de contraintes localisées dans le canal alors qu'auparavant celles-ci étaient auparavant minimisées pour des contraintes de fiabilité. En effet, il a montré au niveau théorique que des contraintes locales pouvaient augmenter le niveau de courant à l'état passant dans le canal et ainsi permettre de continuer la réduction des dimensions.

La contrepartie est que ces techniques doivent être finement maîtrisées notamment au niveau des contraintes de cisaillement introduites qui peuvent génére des défauts et on gouverné le développement des techniques d'imagerie de champs de déformation. Une des problématiques intéressantes est probablement la différence entre les niveaux de contraintes estimées par les différentes méthodes de caractérisation et les simulations. La seconde concerne le cumul des différentes sources de contraintes et une prédiction fiable du niveau attendu en tenant compte si possible des contraintes résiduelles.

III.1 Introduction

L'ingénierie des contraintes mécaniques a été introduite par les acteurs de la microélectronique comme le principal vecteur d'innovation et d'amélioration des performances dès les noeuds technologiques 65 et 45 nm de manière à améliorer la mobilité et les performances électriques de dispositifs CMOS. Pour les nœuds 32 et 22 nm, d'intenses travaux de recherche ont été mené de manière à intégrer et à optimiser ces différentes techniques basées sur l'ingénierie des contraintes et pouvoir additionner les différentes sources des contraintes. Estimer le niveau et la répartition de ces contraintes générées dans le canal du transistor est un problème complexe. La simulation de procédés a probablement un rôle clé à jouer en terme de facteur de réduction d'échelle, de rendement et de conception. Les objectifs de cette étude sont d'évaluer les champ de contraintes générés par les deux techniques usuelles soit

par l'introduction de couches en compression ou de tension au dessus de la grille (CESL) ou alors par des stresseurs à base de SiGe introduits au niveau des zones de source/drain (eSiGe). Ensuite, le champ de contraintes final résultant de l'ensemble des sources possibles de contraintes est évalué. La simulation de procédé a permis de quantifier les tendances globables observées en accord fin avec des études purement expérimentales. De manière à continuer la course à la réduction aux dimensions, des contraintes fortes ont été définies par l'organisation internationale, définissant la feuille de route pour les fabricants du secteur des semi-conducteurs à l'échelle mondiale (ITRS) en terme de courant à l'état passant, à l'état bloqué, la densité de puissance aboutissant au fait que la simple réduction d'échelle des règles de conception est un problème important <1>. Un nouveau vecteur d'innovation et de progrès de manière à poursuivre la loi de Moore est l'augmentation de la mobilité dans le canal à travers l'introduction de contraintes dans le canal du transistor <2>.

L'introduction d'un contrôle mécanique local <3> et des techniques de contraintes uni-axiales sont plus favorables pour l'ingénierie de la structure de bandes du silicium <4> et plus simples à implémenter du point de vue technologique <5>. Différentes techniques de transfert de contraintes ont été développées de manière à introduire une contrainte uni-axiale dans le canal. En premier lieu, des stresseurs à base de SiGe dans les zones de source/drain ont été proposées afin d'induire une contrainte compressive uniaxiale dans le canal du dispositif pMOS <6, 7, 8, 9, 10>. Le remplissage des zones de source/drain par un matériau à base de SiGe avec un réseau de paramètre de maille supérieur à celui du silicium aboutit à une contrainte compressive dans le canal et une augmentation du courant à l'état passant <11>. De plus, une autre technique de déposition d'un matériel contraint sur le dessus de l'empilement de grilles après la formation du siliciure. Grâce à l'ingénierie permettant de générer une couche de nitrure de silicium en fonction des conditions de procédés en compression ou en tension <12>, une intégration réussie de couche contrainte d'arrêt de gravure (CESL) a été mise en évidence dans la littérature <13>. Ces deux sources de contraintes uniaxiales à savoir (eSiGe et le CESL) ont été largement adoptées par les industriels de la microélectronique afin d'accroître les performances des transistors logiques à partir du nœud (90 nm) <6> jusqu'au nœud (45 nm) <14>. Certaines études se sont focalisées sur l'optimisation de ces différentes techniques de manière à augmenter le niveau de contraintes générées avec l'objectif global de cumuler les effets de ces différentes sources de contraintes <10>. Des travaux de recherche ont ainsi été dédiées afin d'augmenter le niveau de contraintes générées par ces techniques de contraintes uniaxiales.

Malgré ces progrès technologiques importants, de nombreux challenges sont rencontrés par les techniques de contraintes uniaxiales pour les nœuds technologiques 32 nm en terme de réduction d'échelle puisque les effets de couplage entre la dimension de la grille et les différentes sources de contraintes (eSiGe et CESL) sont espérées être moins fortes pour les nœuds technologiques décroissants <15>. Le rendement est également l'objet de nombreuses craîntes puisque l'intégration de multiples sources de contraintes locales et globales doit être réalisées de manière à ce que la mobilité de canal soit augmentée sans excéder le niveau de contraintes de cisaillement où des défauts étendus, dislocations sont susceptibles d'apparaître. Finalement, la conception de circuit est également concernée puisque la manière dont sont organisés les transistors sur le substrat a un impact important sur les contraintes localement et peuvent influer sur les performances électriques au niveau local. Ainsi, de nombreux travaux de recherche ont été dédiés, ces dernières années, afin de développer de manière ex-situ ou in-situ des techniques de caractérisation capables d'estimer le niveau de contraintes introduit dans le canal de nano-transistor. Par exemple, les techniques de spectroscopie par microRaman (μ-RS) <16>

et de diffraction par faisceau électron cohérent (CBED) <17> sont les méthodes de caractérisation les plus utilisées <18>. Néanmoins, avec ces deux techniques, le champ de contraintes ne peut être obtenu en quelques points de la structure. Des progrès substantiels ont été obtenus avec le développement de l'analyse géométrique de phase (GPA) <19> qui permet une image en deux dimensions des composantes du champ de contraintes sur une échelle relativement importante ($\sim \mu m$) avec une résolution de quelques nanomètres. D'un autre côté, une comparaison directe entre l'analyse (CBED) et la technique d'analyse de phase (GPA) montre que la différence absolue en termes de contraintes mesurées peut excéder une valeur de contraintes de 300 MPa <20>. Dans le cas présent, la difficulté principale est de définir une référence relative d'un niveau non contraint sur l'échantillon ce qui est une source majeure de désaccords. Une autre étude a également souligné l'influence de la préparation d'échantillons dans l'évaluation du champ de contraintes <21>.

Même si ces aboutissements remarquables améliorent notre compréhension du mécanisme de formation des contraintes générées et distribuées dans le canal de silicium du dispositif, certaines limites ont été identifiées et doivent être quantifiées plus en avant. La simulation de procédés et les outils de TCAD ont probablement un rôle significatif et complémentaire à jouer de manière à fournir des pistes permettant l'optimisation du procédé. En comparaison avec l'autre versant, c'est-à-dire la simulation de la diffusion de dopants <22>, peu d'études ont été finalement dédiées à la simulation de contraintes mécaniques. La modélisation des contraintes mécaniques par les outils de simulation de procédés a été introduite dans les années 1990, de manière à estimer les contraintes générées dans le cas des procédés d'oxydation LOCOS <23> et ensuite le procédé d'isolation par tranchée STI. L'objectif était de réaliser des simulations prédictitives de manière à fournir des indications sur la minimisation des contraintes par les différentes étapes de procédés comme l'oxydation, le dépôt de nitrure, la densification, l'implantation, la siliciuration et ainsi minimiser la formation de défauts <24, 25>. Comme il a été discuté précédemment, la philosophie a radicalement changé concernant l'ingénierie des contraintes mécaniques. Auparavant, les sources de contraintes mécaniques dans les dispositifs était un phénomène parasite que l'on cherchait absolument à minimiser. L'ingénierie des contraintes est maintenant l'un des principaux vecteurs en terme d'innovation afin d'améliorer les performances électriques des dispositifs. Cette approche influence largement les outils de simulation de procédés comme il est critique d'évaluer l'influence des variations de dimension au niveau du dispositif sur les contraintes mécaniques <26>. Des travaux récents de recherche ont été réalisés pour la simulation du champ de contraintes pour les deux principaux types de stresseurs qui ont été introduits. Par exemple, différentes options ont été analysées par Moroz *et coll.* avec de simples simulations de contraintes <27>. Le niveau de contraintes généré dans le canal a également été estimée <28, 29>. Eneman *et coll.*, par exemple, ont étudié la possibilité de réduire les dimensions du stresseur à base de SiGe <30, 31>. Le niveau de transfert de contraintes a été observé être particulièrement dépendant de la réduction des dimensions et de décroître avec les dimensions de la zone active. Néanmoins, une question ouverte concerne le caractère prédictif pour des dispositifs réalistes. Par exemple, dans le cas d'un champ de contraintes généré par la couche CESL, Loiko *et coll.* <32> ont réalisé une étude critique de la méthode utilisée pour la modélisation des contraintes introduites lors de de la modélisation du dépôt de la couche. Une autre approche a d'ailleurs été proposée par Orain *et coll.* <33> où une modélisation complète en trois dimensions a été réalisée par le logiciel ANSYS en utilisant une structure pseudo-3D et permettant ainsi de mieux comprendre les mécanismes de transfert de contraintes notamment l'influence de grille pour les contraintes générées par la couche CESL dans le

canal du transistor.

L'objectif principal de ce travail décrit dans ce chapitre est donc d'étudier le champ de contraintes généré par plusieurs procédés clefs et ensuite d'évaluer la distribution de contraintes pour un transistor pMOS basé sur l'ingénierie de contraintes. Dans une première section, la méthodologie de simulation ainsi que les différents paramètres rhéologiques utilisés sont brièvement présentés. Ensuite, la distribution de contraintes pour des stresseurs eSiGe et une couche CESL pour des structures tests ont été réalisées. Finalement, une comparaison fine entre un procédé complet réaliste comportant à la fois les étapes d'oxydation et d'isolation mais aussi de siliciuration a été implémenté de manière à pouvoir estimer une distribution réaliste de contraintes dans un transistor p-MOS.

III.2 Méthodologie

III.2.1 Modélisation par éléments finis

Dans le cadre des problèmes technologiques rencontrés en microélectronique (oxydation, diffusion des dopants, contraintes mécaniques), les simulations pratiques sont souvent basées sur des théories continues qui permettent de décrire l'évolution des phénomènes physiques pour des structures macroscopiques et des durées assez longues (de quelques minutes à quelques heures).

Les simulations par éléments finis sont basées sur la discrétisation spatiale d'une structure proche de celle expérimentale utilisant un maillage par exemple ici triangulaire <34>. La figure suivante (III.1) illustre un élement e défini par les nœuds (i, j, m) représentés par des ronds , il est ainsi possible d'associer des déplacements définis au niveau de chaque position δ_i. Par exemple, le déplacement au niveau du nœud vaut $\delta_i = \left\{ \begin{array}{c} u_i \\ v_i \end{array} \right\}$, permettant ainsi de généraliser :

$$f_{nod} = [N]d^e = [N_i, N_j, N_m] \cdot \left\{ \begin{array}{c} \delta_i \\ \delta_j \\ \delta_m \\ \vdots \end{array} \right\} \tag{III.1}$$

où $[N]$ correspond aux fonctions de forme et plutôt les fonctions d'interpolation permettant ainsi d'exprimer les déplacements à l'intérieur de l'élément e et δ correspond aux déplacements nodaux utilisés. Ainsi, dans l'hypothèse de déplacements faibles, une relation linéaire exprimée sous forme matricielle est exprimée entre les déformations ϵ et les déplacements δ^e permettant d'obtenir la matrice des déplacements aux déformations.

$$\{\epsilon\} = [B]\{\delta^e\} \tag{III.2}$$

(Figure extraite de la référence <34>.

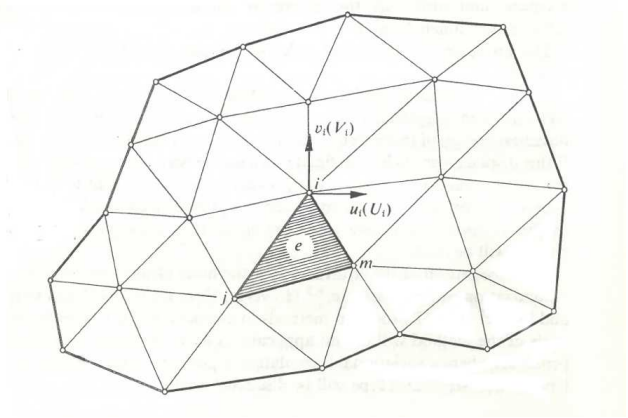


Figure III.1 Exemple d'un domaine bidimensionnel discrétisé par des élements finis de forme triangulaire .

III.2.2 Modélisation des contraintes

Si un comportement élastique linéaire est considéré, la relation entre contraintes et déformations, dîte loi de Hooke peut être mise sous la forme suivante au niveau des simulateurs de procédés :

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{(1-\nu)} & 0 \\ \frac{\nu}{(1-\nu)} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)}{(1-\nu)} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{xy} \end{Bmatrix} \tag{III.3}$$

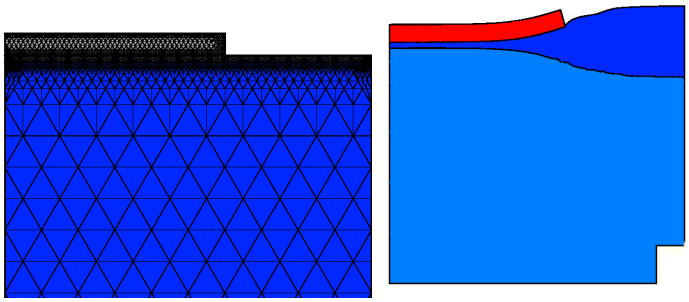
où E est le module de Young et ν est le coefficient de Poisson. Au niveau des simulations par élement fini de l'ensemble du manuscript, des simulations bidimensionnellles (système planaire) ont été réalisées.

Différentes sources de contraintes mécaniques peuvent être modélisées en utilisant un simulateur de procédés comme i) la contrainte intrinsèque générés par l'étape de déposition ii) l'étape de gravure ou l'enlèvement de matériau iii) la croissance de matériau iv) la contrainte thermique et finalement la contrainte générée par la structuration du matériau (densification,...). L'ensemble de ces différentes étapes de procédés modifie la contrainte à l'équilibre et la balance des forces dans la structure. La modélisation macroscopique des déformations mécaniques est souvent associée à chaque étape élementaires du procédé technologique permettant ainsi d'estimer le champs de déformations et de contraintes à l'issu du procédé.

La distribution de contraintes σ peut être estimée grâce à l'équation suivante :

$$\{\sigma\} = [D](\{\epsilon\} - \{\epsilon_0\}) + \{\sigma_0\}$$

où $[D]$ est la matrice d'élasticité, $\{\epsilon\}$ le tenseur de déformation effectif représentant les différentes composantes de déformations dans la structure et $\{\epsilon_0\}$ (resp. σ_0) est la source des déformations



(a) (b)

Figure III.2 Exemple de simulation d'oxydation par élements finis. La structure résultant de l'empilement ($Si/Si_3N_4/SiO_2$), la couche de silicium nitruré est importante, est discrétisée en utilisant les élements finis par un maillage anisotrope. L'oxydation et l'évolution finale (LOCOS) de la structure est simulée en estimant à la fois la vitesse de réaction, les déformations générées.

initiales (resp. contraintes initiales).

De manière, à pouvoir calculer l'évolution des contraintes durant la simulation d'un procédé complet, une méthode basée sur les élements finis a été utilisée. Ces simulations bidimensionnelles ont été réalisées en utilisant le simulateur (Sentaurus Process simulator) dans ses versions Z-2007.03 et ultérieures <35>. Par contre, au niveau des paramètres mécaniques utilisés, un jeu spécifique a été utilisé celui-ci étant le fruit d'un certain nombre de travaux antérieurs <24>. Ce jeu de paramètres est décrit plus en profondeur dans la section suivante. L' ensemble des simulations se basent sur l'hypothèse des contraintes planes en utilisant des conditions libres.

III.2.3 Paramètres rhéologiques

Un grand nombre de matériaux est souvent utilisé dans l'ensemble des procédés de fabrication utilisant un large nombre de comportements rhéologiques complexes. Le tableau (**??**) résume le comportement des principaux matériaux étudiés et entrant classiquement dans la fabrication d'un transistor. Le cas du matériau silicium est plus complexe comme il est souvent considéré comme étant un matériau élastique anisotropique avec un module de Young égal à 131 GPa le long de l'orientation [100], 169 GPa [110] et 187 GPa [111] et avec un coefficient d'expansion thermique donné par la relation suivante en fonction de la température T (en Kelvin) : $\alpha(T) = 3.05 + 1.24 \times 10^{-03}T$. La déformation est générée par l'expansion thermique. D'un autre côté, des matériaux amorphes comme le SiO_2 ou Si_3N_4 montrent plus un comportement viscoélastique (VE). Un jeu commun de paramètres mécaniques est souvent utilisé pour la description rhéologique d'un certain nombre de matériaux. Cette base de données décrivant le comportement rhéologique est le résultat d'expériences par diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie Brillouin) ou par méthode de nanoindentation issue de la litérature <24>. Le tableau (III.1) résume les différents paramètres mécaniques utilisés (module de Young E, ratio de Poisson ν, le coefficient d'expansion thermique α) et la contrainte associée avec l'étape de déposition.

Table III.1 Paramètres mécaniques (module de Young (E), ratio de POISSON (ν) et coefficient thermique de dilatation α. Le niveau de contraintes intrinsèques générés par l'étape de déposition est également fourni. Le comportement rhéologique des différents matériaux considérés correspond à un materiau élastique E ou un comportement inélastique VE.

Matériau	Méthode	Module de Young [GPa]	Poisson Ratio	α	Contrainte intrinsèque [MPa]	Rhéolo -gie
SiO_2	Thermique	66	0.17	0.5	-400	VE
	HDP	80	0.2	0.5	0	VE
	TEOS	60	0.25	0.6	0	VE
Si_3N_4	PECVD	143	0.28	3.0	-150	VE
	LPCVD	290	0.28	3.0	1200	VE
PolySi	LPCVD	180	0.27	3.05	-350	E
TiN	Pulvérisation	410	0.3	9.6	N/A	E
NiSi	Thermique	112	0.3	9.5	800	VE

III.3 Résultats

Le principal objectif de cette section est d'estimer la distribution de contraintes générée par les deux procédés différents : les stresseurs au niveau des zones de source/drain et la couche nitrurée (CESL) séparément.

III.3.1 Simulation de la contrainte pour des stresseurs eSiGe

L'épitaxie de la couche SiGe est connue pour générer une contrainte en désaccord de maille avec le réseau silicium puisque la maille du réseau Si_xGe_{1-x} implique un paramètre de maille plus important $a_{Si_xGe_{1-x}} = xa_{Si} + (1-x)a_{SiGe}$ selon la loi de Vegard. La contrainte biaxiale générée peut être introduite dans le simulateur de procédés avec la relation suivante :

$$\epsilon_0 = \frac{xa_{Si} + (1-x)a_{Ge}}{a_{Si}} \tag{III.4}$$

en fonction de la concentration en germanium $1-x$. En réaction à cette contrainte biaxiale, de larges forces sont générées dans le substrat de silicium. Afin d'étudier, la distribution bidimensionnelle des contraintes, différentes structures de tests ont été considérées <19, 36>. Dans un premier temps, des empilements en silicium qui ont été contraints par un fin stresseur en SiGe et caractérisé par la technique μ-Raman et ensuite une structure régulière avec des stresseurs SiGe qui ont été caractérisés par une technique d'imagerie holographique en champ sombre.

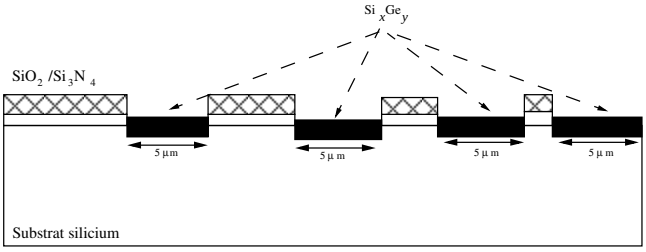
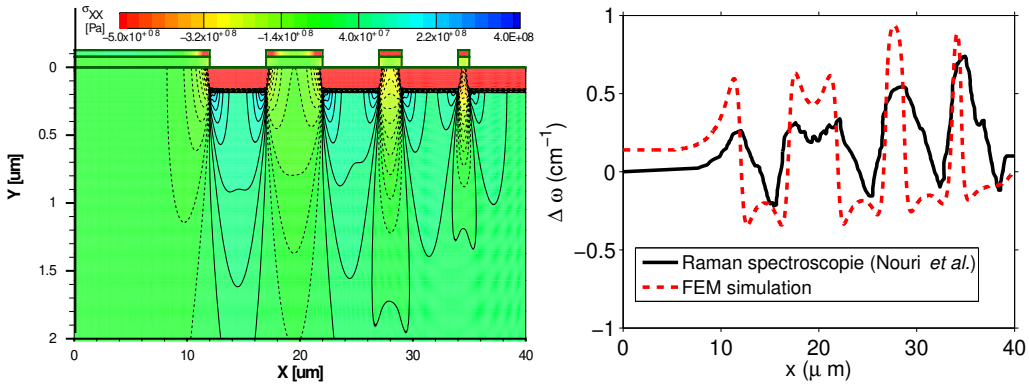


Figure III.3 Structure expérimentale de Nouri *et coll.* où chaque empilement $Si/SiO_2/Si_3N_4$ est séparé par une couche de SiGe. Chaque couche a une longueur de 5 μm et une épaisseur variable entre 30 et 150 nm.

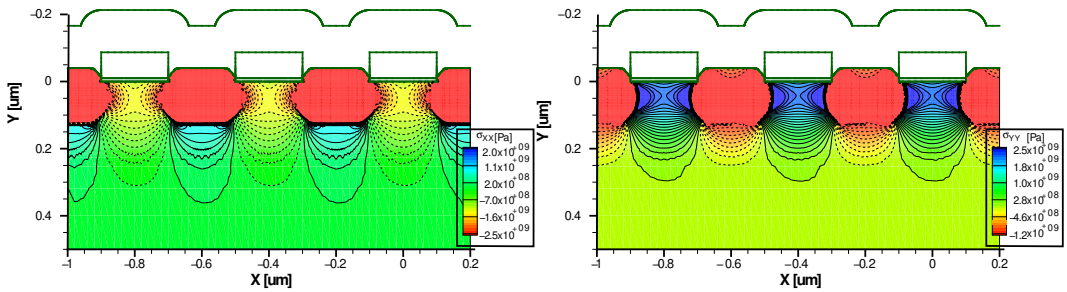
III.3.1 Stresseur eSiGe et caractérisation par micro-Raman

La figure (III.3) montre une large configuration expérimentale proposée par Nouri *et coll.* <36> qui a été ensuite caractérisée par des techniques micro-Raman et l'estimation du niveau de contraintes près de la surface de silicium générées par les stresseurs à base de SiGe. Cette structure est réalisée à partir d'un empilement réalisé à l'aide de $Si/SiO_2/Si_3N_4$ qui ont été simulés avec des tranchées avoisinantes où une couche de SiGe est déposée. La variation expérimentale du niveau de contraintes moyen est, à priori, influencé par différents paramètres topologiques comme la largeur de plot de silicium, l'épaisseur gravée dans la partie silicium. La figure (III.4.a) fournit la distribution latérale de contraintes pour cette large structure (36 μm de largeur) en considérant une concentration de 20% en Germanium pour les stresseurs à base de SiGe. L'épaisseur de silicium gravée pour cette simulation est de 150 nm. Les paramètres standards reportés au niveau de la table (III.1) sont considérés pour le SiO_2 et Si_3N_4. La distribution latérale de contraintes σ_{xx} est intéressante à analyser. Pour les empilements de silicium les plus larges (5 μm), une petite contrainte latérale compressive est observée, le maximum au niveau des contraintes compressives étant situé au milieu de chaque empilement. Le niveau de contraintes augmente avec des largeurs de ligne décroissante de manière à atteindre une contrainte compressive d'une valeur de -280 MPa pour la plus petite en relativement bon accord avec les niveaux obtenus par des mesures μ-Raman décrites au niveau de la figure (III.4.b). La situation est complétement différente juste en dessous du stresseur de SiGe où un niveau de contraintes cette fois de nature tensile, est généré dans le silicium avec le paramètre de maille du SiGe plus important. En utilisant, l'approche de Pinardi *et coll.* <37>, le spectre μ-RS a été estimé en calculant l'équation séculaire utilisant les composantes du tenseur de contraintes. La simulation à base d'élements finis a permis de reproduire la variation en terme de décalage en fréquence induit par les différents stresseurs en SiGe dans la couche en silicium. Néanmoins, des différences importantes existent entre l'amplitude et la largeur des différents pics expérimentaux et ceux estimés par l'analyse des composantes du champ de contraintes. Cette conclusion rejoint celles qui ont été publiées dans une autre étude <38>, à savoir que la correspondance entre la modélisation du décalage en fréquence et le champ de contraintes réllement généré dans une couche non-uniforme et soumis à des contraintes n'est pas évidente.



(a) (b)

Figure III.4 Fig. III.4 : (a) Distribution de la contrainte latérale estimée en utilisant la simulation de procédés dans la structure. Les lignes en pointillés (resp. continue) correspondent à la contrainte compressive (resp. tensile). Une couche $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ d'épaisseur 150 nm correspond à la valeur maximale du niveau de contraintes possibles dans la gamme des expériences menées. (b) Comparaison avec les décalages microRaman expérimentaux μ-RS décrit par Nouri *et coll.* et l'estimation théorique à partir du champ de contraintes en utilisant l'approche de Pinardi *et coll.* <37>. Une longueur d'onde standard de 2.71 eV, une déviation latérale de 0.22 μm et une pénetration du faisceau de 320 nm a été considérée pour la simulation du décalage en fréquence induit dans la couche de silicium. Les constantes du potentiel de déformation sont : $K_{11} = -1.43$, $K_{12} = -1.89$ et $K_{44} = -0.59$. Les relations usuelles postulées par Nouri *et coll.* <36> entre la composante uniaxiale et le décalage en fréquence $\sigma(MPa) = -434\Delta\omega\ (cm^{-1})$ est utilisé de manière à obtenir le décalage expérimental en fréquence.



(a) (b)

Figure III.5 Distribution de déformations (a) latérales et verticales (b) estimée par simulation de procédés dans une structure proche de celles utilisées par Hÿtch <19> pour la technique holographie électronique en champ sombre). Les lignes en pointillées (resp. continues) correspondent à la partie compressive (respectivement tensile) de la contrainte. En accord relatif avec les résultats expérimentaux, le niveau maximal de contraintes mécaniques latérales σ_{xx} près de l'oxyde de grille est prédit par les simulations à base d'élements finis de -1.34 % correspondant à une contrainte latérale σ_{xx} de 1.3 GPa.

III.3.1 Distribution eSiGe et holographie électronique

La figure (III.5) présente la structure régulière avec des zones de source/drain comportant des stresseurs $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ et un procédé de grille très fortement simplifié <19>. Une fois encore, l'objectif est de comparer les résultats issus de la simulation de procédés avec la technique d'holographie électronique en champ sombre. A la fois, les distributions bidimensionnelles des contraintes latérales et verticales sont reportées au niveau de la figure (III.5). Malgré les diverses approximations réalisées, les distributions de contraintes bidimensionnelles peuvent être comparés favorablement avec les images de variation de phase géométrique publiées par Hÿtch *et coll.* <19>. Très proche de l'oxyde de grille du silicium, le niveau maximum de déformation prédit par la simulation est de -1.34 %, en bon accord avec la valeur expérimentale(-1.4 %) estimée par la technique GPA. Une relaxation rapide de cette déformation est prédite selon la direction verticale. Expérimentalement<19>, les variations de la déformation latérale ont été reportées juste en dessous de la zone de source et drain (125 nm en dessous de la grille). Les mesures ont été moyennées sur une profondeur de 60 nm le long de la direction verticale. Une opération équivalente au niveau de la modélisation a été réalisée puisque la variation moyenne de la déformation ϵ_{xx} est calculée en utilisant quatre coupes transversales tous les 15 nm. La variation moyenne latérale de la déformation ϵ_{xx} le long de la zone de 60 nm dans le silicium a été prédit par le simulateur de procédés. Les variations à relativement grande échelle sont plutôt bien décrites. Etant donné la dispersion des valeurs expérimentales, un accord raisonnable a été obtenu juste en dessous des trois grilles ($\sim$ 0.2 %) tandis qu'une contrainte plus compressive est prédite ($\sim$ -0.2 %) juste en dessous du stresseur SiGe comme le montre la figure III.6.

III.3.1 Stresseur eSiGe, imagerie à transmission et modélisation

Il est intéressant de comparer des méthodes de caractérisation différente avec la simulation. Une comparaison intéressante entre les mesures CBED et GPA pour des stresseurs $Si_{0.82}Ge_{0.18}$ a été

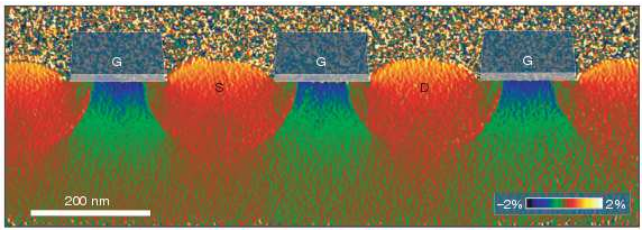


Figure III.6 Comparaison entre la distribution de la déformation ϵ_{xx}. (Figure extraite de la publication <19>) et les résultats de la simulation par élements finis également moyennés sur plusieurs profondeurs aux alentours de 60 nm. La distribution latérale de contraintes le long de la structure est relativement bien décrite par la simulation de procédés.

publiée par Diercks *et coll.* dans la littérature <20>. Il est donc intéressant de chercher à modéliser la même structure et de comparer ces mesures qui ne semblent pas parfaitement décrire la figure (III.7.a) présente la structure considérée dans la simulation. Les différences entre les deux méthodes de mesures sont illustrées par la figure III.7.b) et c). Pour la contrainte latérale (ϵ_{xx}) représentée au niveau de la figure III.7.b), l'accord entre les simulations par élements finis et les mesures CBED peut être souligné tandis que l'analyse par GPA donne un niveau de contraintes plus élevé d'environ un tiers. D'un autre côté, en ce qui concerne la déformation verticale (ϵ_{yy}) représentée au niveau de la figure III.7.b), un excellent accord entre la simulation de procédé et l'analyse par CBED a été observée pour une distance inférieure à 50 nm de l'oxyde de grille. Il peut aussi être noté que la relaxation de contraintes vers un état non déformé est aussi bien décrit par les simulations à base d'éléments finis.

III.3.2 Simulation des contraintes issues par couche encapsulée CESL

Comme discuté précédemment, la technique à base de couches de silicium nitrurés encapsulées et contraintes (CESL) est utilisée d'une manière intensive comme une technique à faible coût de manière à introduire des contraintes pour le transistor *p*-MOS mais aussi de type n (nMOS). La modélisation du champ de contraintes généré par une couche compressive contrainte pour un transistor pMOS a été réalisée. Dans cet objectif, une contrainte intrinsèque σ_{int} a été introduite dans le simulateur de procédés de manière à décrire, au moins d'une manière empirique, la déformation générée par la déposition de la couche contrainte. Cette déformation intrinsèque est donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon_0 = \frac{1-\nu}{E}\sigma_{int}. \tag{III.5}$$

Une simple structure test avec une grille en polysilicium (largeur 50 nm) et un espaceur en nitrure (largeur 7 nm) a été considérée. Une couche nitrurée d'épaisseur de 50 nm avec une contrainte compressive intrinsèque de 1.5 GPa a été introduits sur le dessus de la structure. Comme il a été remarqué par Loiko *et coll.* <32>, en utilisant un modélisation assez fine pour la simulation des contraintes mécaniques, la méthode utilisée pour le dépôt de la couche contrainte a son importance pour la qualité du champ de contraintes résultant. Une opération de déposition avec de multiples étapes est recommandé par exemple ici 5 étapes élementaires ont été considérées. Une couche de 10 nm d'épaisseur pour chaque déposition a été considérée. La figure (III.8) décrit la distribution de la contrainte dans la structure pour les différentes composantes σ_{xx}, σ_{yy}. En utilisant cette approche particulière, un

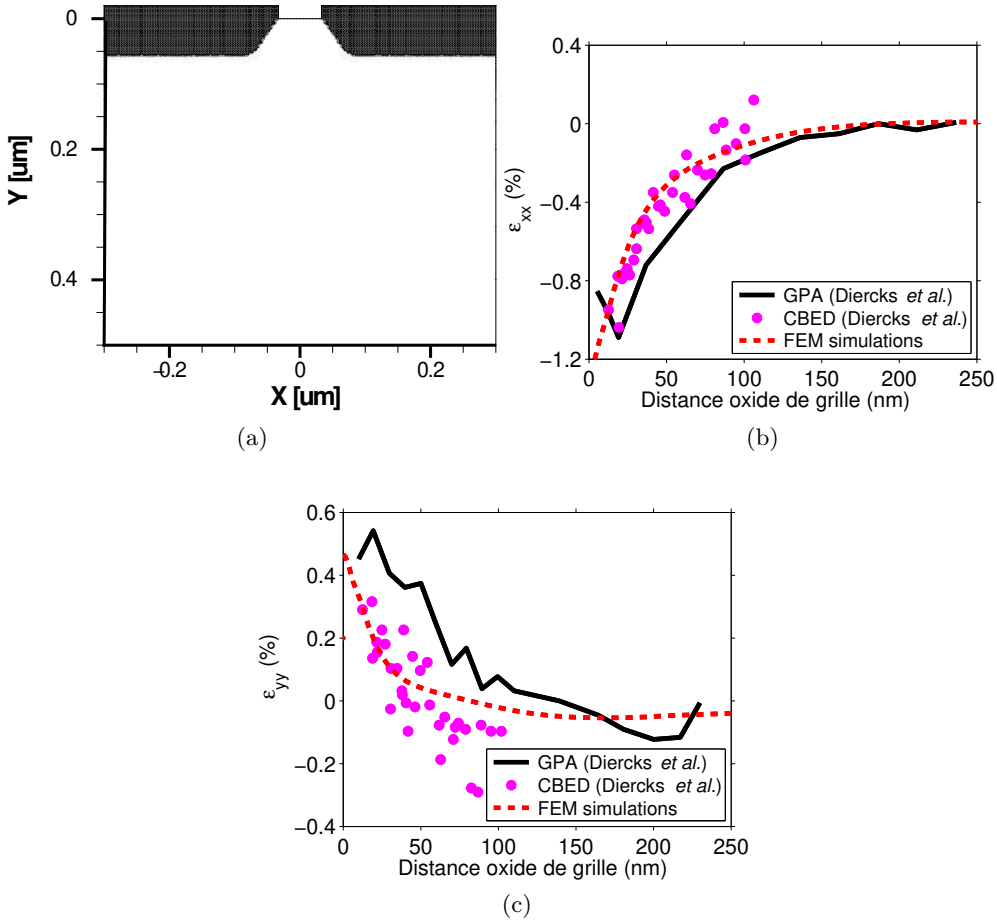


Figure III.7 (a) Structure simulée correspondant à un nœud technologique de 65 nm avec une épaisseur de 80 nm pour le stresseur $Si_{0.82}Ge_{0.18}$ caractérisé par Diercks *et coll.*. La comparaison entre les distributions latérale (b) et verticale (c) de contraintes mécaniques de Diercks *et coll.* en utilisant les techniques CBED, GPA mais aussi les simulations à base d'élements finis. La relaxation de contraintes en fonction de la distance de la base de l'oxyde de grille est bien décrite et un excellent accord avec les expériences CBED avec une erreur maximale inférieure à moins de 15 %.

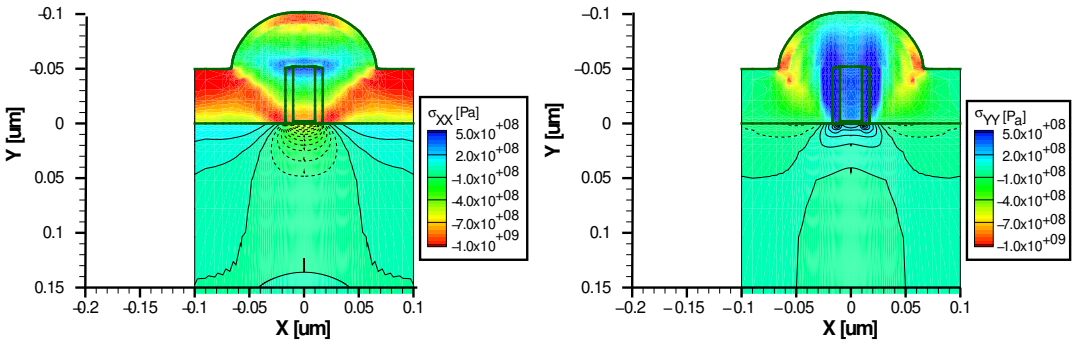


Figure III.8 Distribution latérale et et verticale de la distribution de contraintes générées par une couche de nitrure compressive de 1.5 GPa. L'interaction entre le stresseur à base de couche nitrurée (CESL) et la grille génére une contrainte uni-axiale dans le canal.

champ de contraintes non uniforme a été crée dans la couche CESL et ceci tout particulièrement dans la région de la grille du transistor (Figure III.8). Une contrainte tensile est générée autour de la grille de polysilicium comme le niveau de contrainte atteint 600 MPa. Comme il a été mis en lumière par l'étude d'Orain *et coll.* <33>, la partie latérale de la couche CESL en intéraction mécanique avec le silicium a une influence directe sur les contraintes générées dans le canal. Ainsi, le niveau de contraintes dans le canal est directement touché puisque une contrainte compressive latérale de 590 MPa juste en dessous de l'oxyde grille a été observé. La contrainte verticale tensile générée dans le canal est bien plus faible, le niveau étant inférieur à 260 MPa juste en dessous de la grille tandis qu'une contrainte importante de cisaillement de l'ordre de 560 MPa est observée près de l'espaceur nitruré. L'ensemble de ces simulations montre qu'il est possible à priori de quantifier raisonnablement les contraintes introduites autour du canal par la simulation de procédés.

III.4 Transistor pMOS avec ingénierie de contraintes

III.4.1 Modélisation de procédés

Une fois, les principales sources de contraintes modélisées de manière séparée, il est possible d'envisager que la simulation d'un procédé de fabrication peut être simplifié par rapport à la réalité mais relativement complet et comprenant également des sources qui sont plus identifiées comme non désirées, en ce sens qu'elles produisent des contraintes pas forcément bénéfiques pour l'amélioriation de la mobilité dans le canal et pouvant génerer des défauts comme des dislocations. Néanmoins, différentes hypothèses ont été utilisées pour la modélisation du champ de contraintes générées par l'addition de plusieurs sources de contraintes pour le transistor p-MOS. Différentes combinaisons de choix technologiques sont accessibles, si l'on considère les différentes sources de contraintes pour un transistor pMOS comme des stresseurs SiGe ou alors l'utilisation de couches contraintes (CESL) de 1.5 GPa, comme l'illustre le tableau suivant (III.2).

Cette table est inspirée d'une démarche expérimentale d'optimisation suivie par Verheyen *et coll.* <10> et publiée dans la littérature. Dans cette étude, une amélioration significative du courant à

Table III.2 Différentes sources de contraintes (stresseur eSiGe et couche nitrurée CESL) et les composantes de déformation et de contraintes observées au centre du canal du transistor silicium juste en dessous de l'oxyde de grille. La dernière colonne souligne le ratio d'augmentation en terme de courant à l'état passant observé expérimentalement pour la combinaison en terme de sources de contraintes intentionelles <10>.

	Split		σ_{xx}	σ_{yy}	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ΔI_{on} <10>
	eSiGe	CESL	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(%)
Ref	-	-	$\sim$ -50	$\sim$ -30	$\sim$ -0.01	$\sim$ -0.01	-
1	15%	-	-460	150	-0.29	0.21	20
2	25%	-	-720	320	-0.50	0.35	40
3	-	-1.5 GPa	-210	260	-0.18	0.23	30
4	15%	-1.5 GPa	-650	460	-0.48	0.46	50
5	25%	-1.5 GPa	-920	610	-0.68	0.63	65

l'état passant du transistor pMOS a été observée avec l'introduction de différents stresseurs. Dans ce travail, la contrainte résiduelle générée lors de la formation de la structure d'isolation par tranchée (STI) est approximée par l'introduction d'une pression hydrostatique résiduelle de -140 MPa correspondant au champ de contraintes résiduelles après l'étape de densification de l'oxyde chimique. Les contraintes générées par la croissance de l'oyxde de grille et le dépôt d'un oxyde à haute permittivité (high-κ) (HfO_2) sont également obtenus en supposant une contrainte compressive isotrope de -400 MPa. Cette valeur est réaliste par rapport aux mesures expérimentales de la contrainte résiduelle pour des oxydations planaires <39> mais également pour l'étape de l'oxyde à haute permittivité (HfO_2) <40>. Pour le procédé permettant la définition de l'empilement de grille, les budgets thermiques standards pour des dépôt PECVD de nitrure ont été considérés. Une attention particulière a été portée au niveau de la modélisation de l'étape de gravure de manière à épouser la forme du renfoncement au niveau des zones de source/drain avant l'étape d'épitaxie. Une approche similaire à celle préalablement suivie au paragraphe (III.3.1) pour la modélisation de l'épitaxie des stresseurs SiGe. L'un des problèmes auxquels nous avons été confrontés est qu'il n'existe pas de réelle modélisation de l'étape de siliciuration, même pour des contacts purement silicium [1] ainsi il a été choisi de modéliser l'étape par un dépôt intrinsèque tensile de 800 MPa permettant de prendre en compte la contrainte classique générée durant la rampe de retour. Pour chacune des opérations de dépôt, un budget thermique standard a été considéré et pour l'étape d'activation et de diffusion des dopants un recuit, à 1030°C a été considérés <10>. Finalement, la méthode utilisée dans la section précédente III.3.2 pour la modélisation de la couche CESL a également été adoptée.

III.4.2 Résultats

Le tableau (III.2) résume les variations de déformations et de contraintes pour les différentes conditions expérimentales envisagées. La configuration dîte de référence (Ref) estime le niveau de contraintes parasites issues de sources non intentionnelles comme l'étape d'isolation ou de siliciura-

1. la situation est encore plus complexe avec des stresseurs SiGe

tion. Ce niveau a été estimé à moins de 50 MPa par la simulation et est probablement éronnée du fait des nombreuses approximations. D'un autre côté, l'effet des sources de contraintes cette fois-ci intentionnelles est clairement mis en évidence. Par exemple, lorsqu'un stresseur avec une concentration de 15 % en germanium est intégré, un niveau de contraintes latérales de 460 MPa est prédit 10 nm juste en dessous de l'oxyde de grille. Ce niveau est bien supérieur comparé à ceux de la section précédente (a)) au niveau des expériences μ-RS comme la largeur du canal de silicium (environ 30 nm) est bien plus petite ici. Comme il a déjà été observé, une augmentation de la concentration en germanium de 15% à 25% est clairement bénéfique, le niveau de contraintes est augmenté d'un facteur 1.7 atteignant -720 MPa. La couche de nitrure CESL basée sur une contrainte intrinsèque de 1.5 GPa permet également d'augmenter de manière significative la contrainte compressive qui est prédite à un niveau de -650 MPa dans le canal du transistor. Le niveau maximal de contraintes est obtenu pour une valeur de -920 MPa pour la combinaison des stresseurs e$Si_{0.75}Ge_{0.25}$ et la couche nitrurée compressive de 1.5 GPa. Pour cette configuration spécifique, la figure (III.9) met en lumière la distribution latérale σ_{xx} (a), σ_{xy} (b) et verticale σ_{yy} (c). Une large contrainte compressive à la fois latérale et verticale est observée dans le canal de silicium. Au niveau de la contrainte de cisaillement σ_{xy}, de large pics de l'ordre de 600 MPa sont observés au niveau du coin convexe du stresseur e$Si_{0.75}Ge_{0.25}$ et à l'extremité de l'espaceur de l'empilement de la grille. Un comportement similaire peut être observé au niveau de l'autre composante σ_{yy} et bien qu'il s'agisse d'une composante tensile, les mêmes conclusions peuvent s'appliquer en fonction de la combinaison de stresseurs.

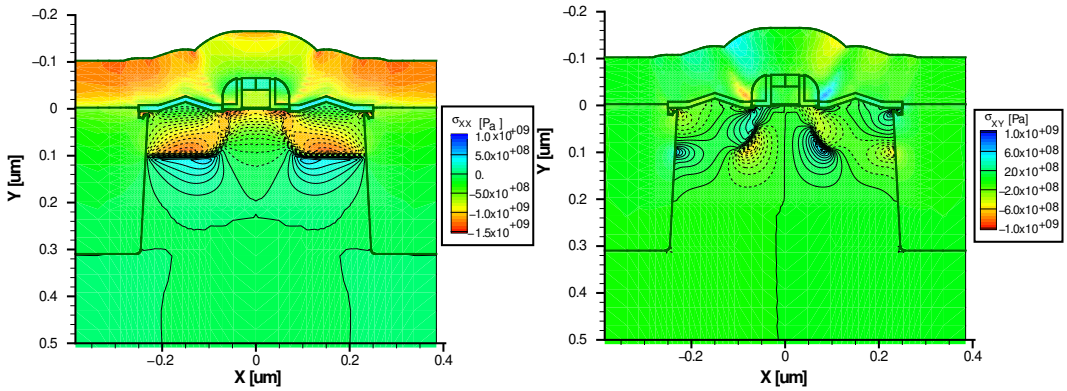
Globalement, il peut être noté que l'effet additif des différentes sources de contraintes est relativement bien décrit par la simulation de procédés et que l'augmentation du niveau de contraintes peut être corrélé à l'augmentation du courant à l'état passant observé expérimentallement <10>. L'augmentation de la mobilité de trous $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ est souvent décrite <41> comme étant linéairement dépendant des coefficients de piézoresistance par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} \approx |\pi_{\parallel}\sigma_{xx} + \pi_{\perp}(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})| \tag{III.6}$$

où $\pi_{\parallel} = 718 \times 10^{-12}$ Pa^{-1} et $\pi_{\perp} = -663 \times 10^{-12}$Pa^{-1}. En utilisant le niveau maximum de contraintes prédit au niveau des différentes simulations ($\sigma_{xx} = -920$ MPa et $\sigma_{yy} = 610$ MPa) devrait aboutir à une augmentation théorique de 106 % au niveau de la mobilité de trous au sommet de l'oxyde de grille. Néanmoins, il a été clairement démontré à l'aide des distributions de contraintes que le niveau de contraintes décroît rapidement de l'oxyde grille vers le canal, ce qui permet d'expliquer le fait que le courant global n'ait pas augmenté du même ratio.

III.5 Conclusion et perspectives

Compte-tenu de la complexité, le coût et les différentes limites afin d'estimer le niveau de contraintes introduites dans le canal in-situ, la simulation de procédés est donc une technique intéressante et complémentaire. Dans le cas de stresseurs à base de SiGe, la simulation et la comparaison entre les différentes configurations expérimentales ont été réalisées. Malgré certaines limites dans l'approche reliées par exemple aux déformations planes pour les simulations bidimensionnelles par éléments finis,



(a) σ_{xx} (b) σ_{xy}

(c) σ_{yy}

Figure III.9 Cette figure présente respectivement les différentes composantes (a) σ_{xx}, (b) σ_{xy} et (c) σ_{yy} générées à la fois par des sources parasites et intentionnelles de sources de contraintes ($eSi_{0.75}Ge_{0.25}$ et 1.5 GPa CESL).

un accord correct a été obtenu que ce soit en terme de distribution de contraintes ou de niveau prédit pouvant être relié aux diverses caractérisations techniques.

Certaines différences significatives ont été mises en lumière avec les mesures μ-raman néanmoins la déconvolution des différents pics μ-Raman par l'approche de Pinardi *et coll.* demeure une tâche complexe. Un excellent accord pour les techniques CBED et GPA a été obtenu avec les simulations à base d'élements finis. Très basiquement, pour des sources intentionnelles de contraintes comme un stresseur eSiGe ou une couche CESL, des modélisations du premier ordre basés sur l'introduction d'une contrainte intrinsèque ou une déformation liée à une différence de paramètres de réseau peut fournir une meilleure compréhension sur le niveau et la distribution du champ de contraintes généré dans le canal de silicium à la suite des différentes étapes du procédé. La possibilité de décrire des effets additionnels ou l'influence cette fois-ci de sources parasites pour un dispositif pMOS a été mis en lumière. Un lien peut être fait entre l'augmentation du courant à l'état passant observé expérimentalement avec la multiplication de sources de contraintes et l'augmentation du niveau de contraintes prédit par la simulation de procédé. Ceci montre l'intérêt pour la simulation de procédés combinée avec des expériences de caractérisation de manière à étudier la distribution de contraintes dans le canal du dispositif. Néanmoins, certaines limites sont mises en lumière en particulier la manière dont l'étape de déposition est décrite au niveau des couches contraintes CESL et sur les limites de la description de l'étape de siliciuration sur le champ de contraintes global. Une réduction significative de la contrainte générée par les stresseurs eSiGe a été identifiée au niveau de l'étape de siliciuration <21>.

De nouvelles et complexes techniques sont en cours d'optimisation au niveau de l'ingénierie de contraintes. Ces techniques complexes basées comme par exemple la mémorisation d'un état contraint, sont très difficiles à modéliser proprement même de manière empirique <42> et ouvrent ainsi les nombreuses perspectives de travaux futurs au niveau de la simulation de procédés appliquées à la microélectronique et la nanotechnologie <43>. Ce travail s'est inscrit principalement dans le cadre du projet européen n°IST-026828 PULLNANO 5 financé par la commission européenne dans le cadre du programme stratégique pour la recherche en technologie de l'information.

Bibliographie

[1] Semiconductor Industry Association ; *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2007).

[2] N. Mohta & S. Thompson ; «Mobility Enhancement : The next Vector to Extend Moore's Law» ; IEEE Circuit Device **21**, p. 18 (2005). http://doi.org/10.1109/MCD.2005.1517386.

[3] A. Shimizu, K. Hachimine, N. Ohki, H. Ohta, M. Koguchi, Y. Nonaka, H. Sato & F. Ootsuka ; «Local mechanical-stress control (LMC) : a new technique for CMOS-performance enhancement» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 19.4.1 –19.4.4 (2001). http://doi.org/10.1109/IEDM.2001.979529.

[4] S. Thompson, G. Sun, K. Wu, J. Lim & T. Nishida ; «Key differences for process-induced uniaxial vs. substrate-induced biaxial stressed Si and Ge channel MOSFETs» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 221 – 224 (2004). http://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419114.

[5] K. MISTRY, M. ARMSTRONG, C. AUTH, S. CEA, T. COAN, T. GHANI, T. HOFFMANN, A. MURTHY, J. SANDFORD, R. SHAHEED, K. ZAWADZKI, K. ZHANG, S. THOMPSON & M. BOHR ; «Delaying forever : Uniaxial strained silicon transistors in a 90nm CMOS technology» ; dans «Dig. Tech. Pap. - Symp. VLSI Technol.», p. 50 – 51 (2004). http://doi.org/10.1109/VLSIT.2004.1345387.

[6] T. GHANI, M. ARMSTRONG, C. AUTH, M. BOST, P. CHARVAT, G. GLASS, T. HOFFMANN, K. JOHNSON, C. KENYON, J. KLAUS, B. MCINTYRE, K. MISTRY, A. MURTHY, J. SANDFORD, M. SILBERSTEIN, S. SIVAKUMAR, P. SMITH, K. ZAWADZKI, S. THOMPSON & M. BOHR ; «A 90nm high volume manufacturing logic technology featuring novel 45nm gate length strained silicon CMOS transistors» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.,», p. 11.6.1 – 11.6.3 (2003). http://doi.org/10.1109/TED.2004.836648.

[7] S. THOMPSON, M. ARMSTRONG, C. AUTH, M. ALAVI, M. BUEHLER, R. CHAU, S. CEA, T. GHANI, G. GLASS, T. HOFFMAN, C.-H. JAN, C. KENYON, J. KLAUS, K. KUHN, Z. MA, B. MCINTYRE, K. MISTRY, A. MURTHY, B. OBRADOVIC, R. NAGISETTY, P. NGUYEN, S. SIVAKUMAR, R. SHAHEED, L. SHIFREN, B. TUFTS, S. TYAGI, M. BOHR & Y. EL-MANSY ; «A 90 nm logic technology featuring strained-silicon» ; IEEE T. Electron. Dev. **51**, p. 1790 – 1797 (2004). doi :10.1109/TED.2004.836648. http://doi.org/10.1109/TED.2004.836648 ; ISSN 0018-9383.

[8] P. BAI, C. AUTH, S. BALAKRISHNAN, M. BOST, R. BRAIN, V. CHIKARMANE, R. HEUSSNER, M. HUSSEIN, J. HWANG, D. INGERLY, R. JAMES, J. JEONG, C. KENYON, E. LEE, S.-H. LEE, N. LINDERT, M. LIU, Z. MA, T. MARIEB, A. MURTHY, R. NAGISETTY, S. NATARAJAN, J. NEIRYNCK, A. OTT, C. PARKER, J. SEBASTIAN, R. SHAHEED, S. SIVAKUMAR, J. STEIGERWALD, S. TYAGI, C. WEBER, B. WOOLERY, A. YEOH, K. ZHANG & M. BOHR ; «A 65nm logic technology featuring 35nm gate lengths, enhanced channel strain, 8 Cu interconnect layers, low-k ILD and 0.57 mu ;m2 SRAM cell» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 657 – 660 (2004). http://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419253.

[9] Q. OUYANG, M. YANG, J. HOLT, S. PANDA, H. CHEN, H. UTOMO, M. FISCHETTI, N. ROVEDO, J. LI, N. KLYMKO, H. WILDMAN, T. KANARSKY, G. COSTRINI, D. FRIED, A. BRYANT, J. OTT, M. IEONG & C.-Y. SUNG ; «Investigation of CMOS devices with embedded SiGe source/drain on hybrid orientation substrates» ; dans «Dig. Tech. Pap. - Symp. VLSI Technol.», p. 28 – 29 (2005). http://doi.org/10.1109/.2005.1469199.

[10] P. VERHEYEN, G. ENEMAN, R. ROOYACKERS, R. LOO, L. EECKHOUT, D. RONDAS, F. LEYS, J. SNOW, D. SHAMIRYAN, M. DEMAND, T. HOFFMAN, M. GOODWIN, H. FUJIMOTO, C. RAVIT, B.-C. LEE, M. CAYMAX, K. DE MEYER, P. ABSIL, M. JURCZAK & S. BIESEMANS ; «Demonstration of recessed SiGe S/D and inserted metal gate on HfO/sub 2/ for high performance pFETs.» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices», p. 886 –889 (2005).

[11] P. CHIDAMBARAM, C. BOWEN, S. CHAKRAVARTHI, C. MACHALA & R. WISE ; «Fundamentals of silicon material properties for successful exploitation of strain engineering in modern CMOS manufacturing» ; IEEE T. Electron. Dev. **53**, p. 944 – 964 (2006). doi :10.1109/TED.2006.872912. http://doi.org/10.1109/TED.2006.872912 ; ISSN 0018-9383.

[12] S. ITO, H. NAMBA, K. YAMAGUCHI, T. HIRATA, K. ANDO, S. KOYAMA, S. KUROKI, N. IKEZAWA, T. SUZUKI, T. SAITOH & T. HORIUCHI ; «Mechanical stress effect of etch-stop nitride and its

impact on deep submicron transistor design» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 247 –250 (2000). https://doi.org/10.1109/IEDM.2005.1609500.

[13] S. Pidin, T. Mori, K. Inoue, S. Fukuta, N. Itoh, E. Mutoh, K. Ohkoshi, R. Nakamura, K. Kobayashi, K. Kawamura, T. Saiki, S. Fukuyama, S. Satoh, M. Kase & K. Hashimoto ; «A novel strain enhanced CMOS architecture using selectively deposited high tensile and high compressive silicon nitride films» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 213 – 216 (2004). https//doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419112.

[14] H. Yang, R. Malik, S. Narasimha, Y. Li, R. Divakaruni, P. Agnello, S. Allen, A. Antreasyan, J. Arnold, K. Bandy, M. Belyansky, A. Bonnoit, G. Bronner, V. Chan, X. Chen, Z. Chen, D. Chidambarrao, A. Chou, W. Clark, S. Crowder, B. Engel, H. Harifuchi, S. Huang, R. Jagannathan, F. Jamin, Y. Kohyama, H. Kuroda, C. Lai, H. Lee, W.-H. Lee, E. Lim, W. Lai, A. Mallikarjunan, K. Matsumoto, A. McKnight, J. Nayak, H. Ng, S. Panda, R. Rengarajan, M. Steigerwalt, S. Subbanna, K. Subramanian, J. Sudijono, G. Sudo, S.-P. Sun, B. Tessier, Y. Toyoshima, P. Tran, R. Wise, R. Wong, I. Yang, C. Wann, L. Su, M. Horstmann, T. Feudel, A. Wei, K. Frohberg, G. Burbach, M. Gerhardt, M. Lenski, R. Stephan, K. Wieczorek, M. Schaller, H. Salz, J. Hohage, H. Ruelke, J. Klais, P. Huebler, S. Luning, R. van Bentum, G. Grasshoff, C. Schwan, E. Ehrichs, S. Goad, J. Buller, S. Krishnan, D. Greenlaw, M. Raab & N. Kepler ; «Dual stress liner for high performance sub-45nm gate length SOI CMOS manufacturing» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 1075 – 1077 (2004). http://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419385.

[15] J. W. Sleight, I. Lauer, O. Dokumaci, D. M. Fried, D. Guo, B. Haran, S. Narasimha, C. Sheraw, D. Singh, M. Steigerwalt, X. Wang, P. Oldiges, D. Sadana, C. Sung, W. Haensch & M. Khare ; «Challenges and Opportunities for High Performance 32 nm CMOS Technology» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 1–4 (2006). http://doi.org/10.1109/IEDM.2006.346881.

[16] V. Senez, A. Armigliato, I. D. Wolf, G. Carnevale, R. Balboni, S. Frabboni & A. Benedetti ; «Strain determination in silicon microstructures by combined convergent beam electron diffraction, process simulation, and micro-Raman spectroscopy» ; J. Appl. Phys. **94**, p. 5574–5583 (2003). doi :10.1063/1.1611287. http://doi.org/10.1063/1.1611287.

[17] P. Zhang, A. A. Istratov, E. R. Weber, C. Kisielowski, H. He, C. Nelson & J. C. H. Spence ; «Direct strain measurement in a 65 nm node strained silicon transistor by convergent-beam electron diffraction» ; Appl. Phys. Lett. **89**, 161907 (2006). doi :10.1063/1.2362978. http://doi.org/10.1063/1.2362978.

[18] S. Mayuzumi, S. Yamakawa, Y. Tateshita, T. Hirano, M. Nakata, S. Yamaguchi, K. Tai, H. Wakabayashi, M. Tsukamoto & N. Nagashima ; «High-Performance Metal/High- k n- and p-MOSFETs With Top-Cut Dual Stress Liners Using Gate-Last Damascene Process on (100) Substrates» ; IEEE T. Electron. Dev. **56**, p. 620–626 (2009). doi :10.1109/TED.2009.2014192. http://doi.org/10.1109/TED.2009.2014192 ; ISSN 0018-9383.

[19] M. HÝTCH, F. HOUDELLIER, F. HÜE & E. SNOECK ; «Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices» ; Nature **453**, p. 1086–1089 (2008). http://doi.org/10.1038/nature07049.

[20] D. DIERCKS, G. LIAN, J. CHUNG & M. KAUFMAN ; «Comparison of convergent beam electron diffraction and geometric phase analysis for strain measurement in a strained silicon device» ; Journal of Microscopy **241**, p. 195–199 (2011). doi :10.1111/j.1365-2818.2010.03423.x. http://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2010.03423.x ; ISSN 1365-2818.

[21] D. COOPER, A. BECHE, J. M. HARTMANN, V. CARRON & J.-L. ROUVIERE ; «Strain mapping for the semiconductor industry by dark-field electron holography and nanobeam electron diffraction with nm resolution» ; Semicond. Sci. Technol. **25**, p. 095 012 (2010). http://doi.org/10.1088/0268-1242/25/9/095012.

[22] P. PICHLER ; *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon* (Springer-Verlag/Wien) (2004) ; ISBN 978-3-211-20687-4.

[23] V. SENEZ, D. COLLARD, P. FERREIRA & B. BACCUS ; «Two-dimensional simulation of local oxidation of silicon : calibrated viscoelastic flow analysis» ; IEEE Transactions on Electron Devices **43**, p. 720–731 (1996). http://doi.org/10.1109/16.491248.

[24] T. HOFFMAN ; *Multidimensional Modeling and Simulation of Mechanical Stresses in Advanced Silicon Technologies* ; Thèse de doctorat ; Lille University (2000).

[25] V. SENEZ, T. HOFFMANN, E. ROBILLIART, G. BOUCHE, H. JAOUEN, M. LUNENBORG & G. CARNEVALE ; «Investigations of stress sensitivity of 0.12 CMOS technology using process modeling» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 38.1.1 –38.1.4 (2001). http://doi.org/10.1109/IEDM.2001.979642.

[26] I. BORK, V. MOROZ, L. BOMHOLT & D. PRAMANIK ; «Trends, demands and challenges in TCAD» ; Mater. Sci. Eng. B **124-125**, p. 81 – 85 (2005). doi :DOI: 10.1016/j.mseb.2005.08.093. http://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.093 ; ISSN 0921-5107.

[27] V. MOROZ, X. XU & D. PRAMANIK ; «Analyzing strained-silicon options for stress-engineering transistors» ; Solid State Technol. p. 49 (2004).

[28] S. CEA, M. ARMSTRONG, C. AUTH, T. GHANI, M. GILES, T. HOFFMANN, R. KOTLYAR, P. MATAGNE, K. MISTRY, R. NAGISETTY, B. OBRADOVIC, R. SHAHEED, L. SHIFREN, M. STETTLER, S. TYAGI, X. WANG, C. WEBER & K. ZAWADZKI ; «Front end stress modeling for advanced logic technologies» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 963 – 966 (2004). http://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419346.

[29] Y.-C. YEO & J. SUN ; «Finite-element study of strain distribution in transistor with silicon–germanium source and drain regions» ; Appl. Phys. Lett. **86**, 023103 (2005). doi :10.1063/1.1846152. http://doi.org/10.1063/1.1846152.

[30] G. ENEMAN, P. VERHEYEN, R. ROOYACKERS, F. NOURI, L. WASHINGTON, R. DEGRAEVE, B. KACZER, V. MOROZ, A. DE KEERSGIETER, R. SCHREUTELKAMP, M. KAWAGUCHI, Y. KIM, A. SAMOILOV, L. SMITH, P. ABSIL, K. DE MEYER, M. JURCZAK & S. BIESEMANS ; «Layout

impact on the performance of a locally strained PMOSFET» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 22 –23 (2005). http://doi.org/10.1109/.2005.1469196.

[31] G. Eneman, P. Verheyen, R. Rooyackers, F. Nouri, L. Washington, R. Schreutelkamp, V. Moroz, L. Smith, A. D. Keersgieter, M. Jurczak & K. D. Meyer ; «Scalability of the Si/sub 1-x/Ge/sub x/ source/drain technology for the 45-nm technology node and beyond» ; IEEE T. Electron. Dev. **53**, p. 1647 –1656 (2006). doi :10.1109/TED.2006.876390. http://doi.org/10.1109/TED.2006.876390 ; ISSN 0018-9383.

[32] K. Loiko, V. Adams, D. Tekleab, B. Winstead, X.-Z. Bo, P. Grudowski, S. Goktepeli, S. Filipiak, B. Goolsby, V. Kolagunta & M. Foisy ; «Multi-Layer Model for Stressor Film Deposition» ; dans «Proceeding of SISPAD», p. 123 –126 (2006). http://doi.org/10.1109/SISPAD.2006.282853.

[33] S. Orain, V. Fiori, D. Villanueva, A. Dray & C. Ortolland ; «Method for Managing the Stress Due to the Strained Nitride Capping Layer in MOS Transistors» ; IEEE T. Electron. Dev. **54**, p. 814 –821 (2007). doi :10.1109/TED.2007.892026. http://doi.org/10.1109/TED.2007.892026 ; ISSN 0018-9383.

[34] O. C. Zienkiewicz ; *The Finite Element Method in Engineering Science* (McGraw-Hill) (1971) ; ISBN 07 094138 6.

[35] Synopsys Inc. ; *Synopsys TCAD Tools : Sprocess User's Manuals 2007.03 Release* (2007).

[36] F. Nouri, P. Verheyen, L. Washington, V. Moroz, I. De Wolf, M. Kawaguchi, S. Biesemans, R. Schreutelkamp, Y. Kim, M. Shen, X. Xu, R. Rooyackers, M. Jurczak, G. Eneman, K. De Meyer, L. Smith, D. Pramanik, H. Forstner, S. Thirupapuliyur & G. Higashi ; «A systematic study of trade-offs in engineering a locally strained pMOSFET» ; dans «Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.», p. 1055 – 1058 (2004). http://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419378.

[37] K. Pinardi, S. C. Jain, M. Willander, A. Atkinson, H. E. Maes & R. V. Overstraeten ; «A method to interpret micro-Raman experiments made to measure nonuniform stresses : Application to local oxidation of silicon structures» ; J. Appl. Phys. **84**, p. 2507–2512 (1998). doi :10.1063/1.368411. http://doi.org/10.1063/1.368411.

[38] S. Jain, K. Pinardi, H. E. Maes, R. V. Overstraeten, A. Atkinson & M. Willander ; «Raman spectra of $Ge_{0.11}Si_{0.89}$ quantum wires» ; Semicond. Sci Technol. **12**, p. 1507–1509 (1997). http://doi.org/10.1088/0268-1242/12/11/001.

[39] E. P. EerNisse ; «Viscous flow of thermal SiO[sub 2]» ; Appl. Phys. Lett. **30**, p. 290–293 (1977). doi :10.1063/1.89372. http://doi.org/10.1063/1.89372.

[40] R. Thielsch, A. Gatto & N. Kaiser ; «Mechanical Stress and Thermal-Elastic Properties of Oxide Coatings for Use in the Deep-Ultraviolet Spectral Region» ; Appl. Opt. **41**, p. 3211–3217 (2002). doi :10.1364/AO.41.003211. http://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2010.03423.x.

[41] J. Chung, G. Lian & L. Rabenberg ; «Practical and Reproducible Mapping of Strains in Si Devices Using Geometric Phase Analysis of Annular Dark-Field Images From Scanning

Transmission Electron Microscopy» ; IEEE Electron Device Lett. **31**, p. 854 –856 (2010). doi :10.1109/LED.2010.2049562. http://doi.org/10.1109/LED.2010.2049562 ; ISSN 0741-3106.

[42] C.-H. CHEN, T. LEE, T. HOU, C. CHEN, C. CHEN, J. HSU, K. CHENG, Y. CHIU, H. TAO, Y. JIN, C. DIAZ, S. CHEN & M.-S. LIANG ; «Stress memorization technique (SMT) by selectively strained-nitride capping for sub-65nm high-performance strained-Si device application» ; dans «Dig. Tech. Pap. - Symp. VLSI Technol.», p. 56 – 57 (2004). http://doi.org/10.1109/LED.2010.2049562.

[43] P. PICHLER, A. BURENKOV, J. LORENZ, C. KAMPEN & L. FREY ; «Future challenges in CMOS process modeling» ; Thin Solid Films **518**, p. 2478 – 2484 (2010). doi :10.1016/j.tsf.2009.09.150. http://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.150 ; ISSN 0040-6090.

Deuxième partie

Applications à la modélisation de composants nanoélectroniques

Introduction

Dans le cadre de la course à la réduction des dimensions des transistors, le premier type de composant ayant rencontré, les limites de la loi de Moore sont les mémoires non volatiles. Celles-ci permettent en effet d'écrire, d'effacer et de stocker une information de manière quasi-permanente et sont basées sur un empilement (ONO) Oxyde-Nitrure-Oxyde, la couche de nitrure permettant le stockage de la charge mémoire. Très vite, il a été difficile de diminuer l'épaisseur de l'oxyde isolant la grille flottante, cette dernière étant un paramètre clef sur la durée de rétention de la charge.

L'objet du premier chapitre de cette partie est de présenter les travaux relatifs à de nouveaux concepts de mémoire non volatiles. Ces travaux s'inscrivent dans une démarche adoptée par plusieurs approches dans la littérature qui consiste à proposer de nouveaux composants basés non pas sur une grille nitrurée mais sur un arrangement de nanocristaux. Par contre, ces travaux menés en collaboration avec l'université catholique de Louvain-la-Neuve se distinguent par le fait, que dans cette approche, un seul nanocristal de silicium isolé permet d'implémenter le point mémoire. Le second point original des travaux est l'utilisation d'un procédé d'oxydation anisotropique qui est également une source de défis technologiques à surmonter, comme on le verra plus en détails. L'utilisation de la modélisation de procédés par éléments finis montrera tout son intérêt en permettant de clarifier les conditions d'existence du point mémoire.

Le second chapitre, quant à lui aborde une autre probématique qui concerne les dispositifs envisagés dans le contexte du ralentissement de la loi de Moore. En effet, une des idées au départ très ambitieuse était de réaliser des composants dans la direction verticale au substrat de silicium. Cette ambition a été accomplie par la réalisation et la commercialisation d'un processeur comportant des composants à base de transistor multigrille [2]. Ici, il s'agit des travaux menés à l'IEMN puis au LAAS qui concerne l'intégration de nanofils verticaux réalisés par des approches lithographiques classiques compatibles avec les procédés standard de la microélectronique. La réalisation de composants à partir de ces nanofils verticaux illustrent bien les challenges technologiques au niveau des procédés technologiques pour la réalisation de composants non-planaires à des échelles nanométriques. Ce chapitre illustrera l'intérêt et les challenges de modéliser l'oxydation sur ces nano-objets ; l'oxydation étant cette fois utilisée comme un outil technologique permettant d'amincir et d'améliorer des aspects de la structure géométrique. Ces challenges technologiques à la réalisation de composants verticaux ne

2. James, D., Intel Ivy Bridge unveiled-The first commercial, high-k, metal-gate CPU. In Custom Integrated Circuits Conference (CICC), 2012 IEEE (pp. 1-4). Septembre 2012.

semblent pas insurmontables. Par contre, ils posent des questions quant au modèle économique exposé en introduction du premier chapitre. En effet, la réduction d'échelle par une approche descendante, ne se traduira pas par un coût par circuit intégré réduit et sur des gains de performances significatifs. Ces limites identifiées serviront de guide aux perspectives de recherches tracées dans la partie suivante.

Le dernier chapitre de cette section aborde le problème de l'optimisation des propriétés électriques d'un transistor double grille sur substrat SOI au regard de l'abrupté de la jonction mais aussi des effets de décalage au niveau des zones de source/drain. Elles illustrent l'importance des paramètres physiques de la jonction à la fois sur les propriétés statiques mais aussi pour des circuits à base d'inverseurs élementaires. En effet, cette technologie demeure planaire et elle est probablement un bon compromis pour la fabrication de composants approchant la fin de la loi de Moore en regard du coût probable par rapport aux approches verticales.

IV – Modélisation et optimisation d'une mémoire alternative nanométrique

La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse, et ne touche jamais. William Shakespeaere.

Ce chapitre présente les travaux concernant la modélisation et l'optimisation d'une mémoire flash nanométrique. Différentes structures initiales avaient été fabriquées par l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve [1] qui consistaient en une structure originale composée d'un nanocristal de silicium au dessus d'un canal de transistor classique. Ce concept de mémoire alternatif avait été proposé par rapport aux mémoires flash classiques qui au début des années 2000, rencontraient de sérieux obstacles en terme de miniaturisation. L'objectif de ces travaux était de mieux comprendre les conditions de formation du nanocristal. Une approche assez empirique avait démontré au niveau expérimental, la possibilité de créer un nanocristal par oxydation par voie humide. La nécessité de réaliser un compromis fin entre les différents paramètres (température d'oxydation et forme du procédé du nanofil de manière à assurer la présence du nanocristal. De plus, il est nécessaire d'évaluer la possibilité de réduire la dimension de cette mémoire en vue notamment de proposer une alternative possible à la mémoire flash classique en terme de dimensionnement.

IV.1 Introduction

Les mémoires flash nanométriques conventionnelles peuvent difficilement être mises à l'échelle pour des nœuds technologiques inférieurs à 50 nm <1, 2>. En effet, depuis de nombreuses années, la source principale en terme de réduction de la surface du substrat a été réalisée en réduisant la surface des structures d'isolation ou des régions d'interconnection <3, 4>. De nouvelles structures alternatives et innovantes pour des mémoires flash nanométriques sont nécessaires. De nombreux dispositifs émergents sont étudiés et utilisent une plus grande large diversité de matériaux et d'approches : mémoire à changement de phase <5>, mémoire à base de polymères <6>, et enfin mémoire à base de nanocristaux <7>. Les mémoires à base de nanocristaux sont une approche intéressante grâce à leur compatibilité avec des procédés industriels standard. Un grand nombre de travaux ont été publiés sur les mémoires à multicristaux générés par dépot chimique en phase vapeur à basse préssion <8, 9>

1. Département DICE (Dispositifs Intégrés et Circuits Electroniques) de UCL.

(Cette figure est extraite de la publication <17>)

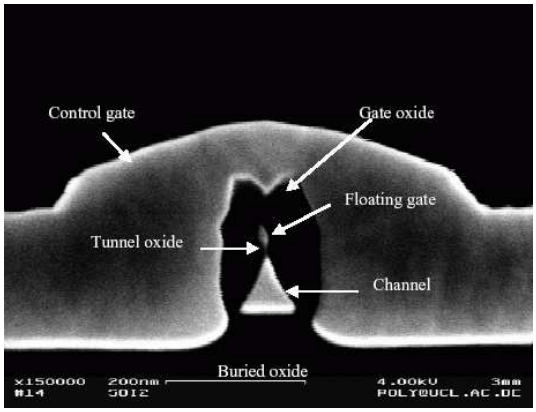


Figure IV.1 Image SEM de la partie centrale de la mémoire flash alternative. Il est possible de distinguer au niveau de la partie centrale, le concept de la mémoire nanométrique dans le sens qu'un nanocristal est séparé d'un nanofil correspondant au canal (celui est caractérisé par une longueur plus grande permettant de définir les zones de source et drain comme montré au niveau de la figure IV.2).

par implantation et recuit thermique <10> ou par des techniques de déposition par aérosol <11>. L'un des verrous importants sur l'approche multicristaux est l'impact des fluctuations en terme de taille du nanocristal sur les propriétés électriques <12>.

Une approche différente a été menée ici puisque l'idée principalement suivie est d'étudier et d'améliorer les limites d'une mémoire à un électron. La fabrication de cette mémoire alternative est basée sur une combinaison originale d'étapes clefs mais classiques de la microélectronique. *L'idée principale et originale de ces études est de séparer le nanocristal de silicium du canal par une oxydation anisotropique.* En effet, au niveau des travaux précédents dans la littérature, il avait été montré que des motifs géométriques pouvaient être utilisés par oxydation (procédé PADOX) pour fabriquer des transistors ultimes à un électron <13>. Des effets d'oxydation autolimités et des phènomènes de contraintes peuvent être utilisés afin de générer des nanostructures de silicium englobées dans de l'oxyde de silicium, en utilisant la conversion de motifs géométriques <14>. Une approche différente a été utilisée ici. Le caractère anisotropique est généré par la dépendance importante de la cinétique d'oxydation à la concentration en dopant arsenic <15, 16> et tout l'objectif des travaux qui vont suivre est de mieux clarifier les conditions expérimentales. Dans le paragraphe suivant, les conditions standard du procédé sont détaillées. Les hypothèses et les simulations de procédés sont détaillées au niveau de la troisième section. Ensuite, les conditions de formation du nanocristal sont discutées plus en avant ainsi que l'influence sur la température d'oxydation et la largeur du nanofil formé par le canal. Enfin, la possible réduction d'échelle du composant est discutée.

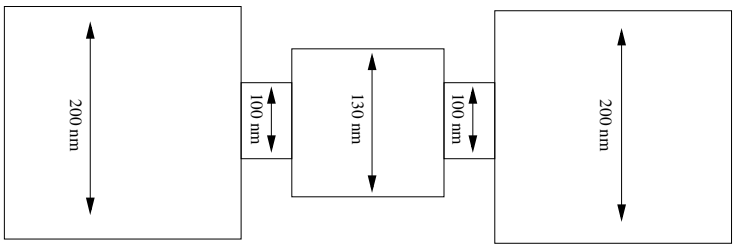


Figure IV.2 Masque permettant de définir les différentes régions du dispositif. La partie centrale consiste en un carré d'une largeur de 130 nm. Elle permet de définir la partie de silicium qui sera oxydée pour former le nanocristal. Cette partie centrale est connectée à deux fines régions de constriction (100 nm) de manière à libérer les deux régions au niveau des zones de source/drain. Enfin, les deux zones à l'extrémité forment les zones de source/drain qui formeront le canal. Par défaut, la structure générée après gravure est appellée nanofil. Le nanoscristal résulte lui de l'oxydation <17>.

IV.2 Fabrication du dispositif

Une des étapes principales concernant la fabrication du dispositif mémoire nanométrique correspond à l'implantation d'une forte dose d'Arsenic ($1\times10^{15}\text{cm}^{-2}$). L'objectif principal est de créer une zone très localisée et très dopée dans la fine couche supérieure de silicium du substrat SOI d'une épaisseur d'environ 200 nm. Ensuite, un fin film d'oxyde et une couche de nitrure sont déposés sur le substrat. La lithographie par faisceaux d'électrons et la gravure ionique est utilisée pour réaliser le motif et ainsi former le nanofil de silicium. La figure (IV.2) présente la structure finale du dispositif. La partie centrale consiste en un carré d'une surface de 130 nm par 130 nm. Les deux constrictions de 100 nm de largeur sont créées entre la source et le drain et la partie centrale. Les différentes dimensions sont définies de manière à ce qu'après oxydation un nanocristal peut être crée dans la partie centrale de la mémoire et bien séparé des régions de source et drain. Finalement, une étape d'oxydation humide est réalisée afin de former le nanocristal. La figure (IV.1) montre une photographie SEM de la partie centrale où un seul nanocristal mémoire a été obtenu. Une nano-grille flottante est ainsi observée sur le sommet du canal.

L'objectif principal est donc de clarifier les conditions expérimentales concernant l'existence du nanocristal permettant l'effet mémoire en utilisant la simulation de procédé. Deux étapes clefs ont été identifiées comme étant susceptibles de jouer un rôle majeur : l'étape d'oxydation humide et les effets de surgravure. La première est, en effet critique, pour la génération et la séparation de la structure nanocristal/canal tandis que la seconde a une certaine influence afin d'obtenir la conversion désirée en terme de transfert de motifs et de séparation entre le nanocristal et le canal.

IV.3 Simulation de l'oxydation humide du silicium

IV.3.1 Modélisation de l'étape d'oxydation

Par rapport, à l'oxydation sèche, dans une approche similaire à celle adoptée dans le chapitre précédent, une modélisation de l'oxydation humide aussi proche que possible des expériences a été entreprise utilisant par simulations à élements finis à deux dimensions. Classiquement, les cinétiques d'oxydation planaire durant la croissance de l'oxyde de silicium. L'image physique la plus communément acceptée dans la littérature est que la réaction est gouvernée par i) le transport de la phase gazeuse au niveau de la surface supérieure ii) par la diffusion des espèces oxydantes le long de la couche d'oxyde amorphe et finalement iii) par la réaction avec des atomes de silicium. Dans le cas de l'oxydation humide, l'espèce diffusante est une molécule interstitielle (H_2O) qui est incorporée au réseau d'oxyde de silicium :

$$H_2O + Si - O - Si \rightarrow 2Si - OH \tag{IV.1}$$

cette dernière se diffusant rapidement à travers la couche de SiO_2 <18>. L'incorporation de la molécule hydroxyl ([OH]) a une influence majeure sur les paramètres mécaniques (viscosité) du réseau de silice. Le schéma de réaction au niveau de l'interface de silicium avec les liaisons silicium est ensuite décrit par la réaction suivante <19> :

$$H_2O(SiO_2) + Si - Si \rightarrow Si - O - Si + H_2(SiO_2) \tag{IV.2}$$

Il a été montré que pour l'oxydation planaire du silicium massif (voir la figure (I.2), l'épaisseur d'oxyde x est générée par l'équation (IV.1) et suit une cinétique linéaire parabolique en fonction du temps de recuit <20> :

$$\frac{x^2}{(B)} + \frac{x}{(B/A)} = t + \tau \tag{IV.3}$$

où (B/A) est le terme linéaire et (B) parabolique pour l'oxydation du silicium massif. (B/A) dépend linéairement du coefficient de réaction à l'interface Si/SiO_2. Ce qui permet d'aboutir à la cinétique d'oxydation suivante :

$$X = \frac{A}{2}\left[\sqrt{1 + \frac{t}{A^2/4B}} - 1\right] \tag{IV.4}$$

Contrairement aux limites identifiées du modèle de Deal et Grove <21, 22> dans le régime ultra-fin I, celles-ci sont moins problématiques ici puisque ce sont des durées assez longues d'oxydation humide (supérieure à 30 min. en pratique) qui sont considérées et demeurent bien décrites par ce modèle. Néanmoins, trois points assez critiques ont été identifiés : la finesse du maillage nécessaire pour décrire d'une manière correcte au cours de son évolution, l'influence et la diffusion d'Arsenic sur le coefficient d'oxydation et enfin, l'influence globable des contraintes sur l'oxydation.

IV.3.1 Définition de la grille

Le principal problème rencontré est la finesse du maillage puisque l'oxydation d'un nanocristal d'un rayon de 20 nm doit être entreprise. La finesse du maillage doit être raffinée le plus possible dans la région fortement dopée mais relâchée dans les autres parties de la structure (masque nitrure, oxyde enterré) et demande donc un maillage hautement adaptatif. Très peu de simulateurs de procédés qui ont été testés à l'époque permettaient cet usage. Le second aspect est que la finesse de la grille doit être préservée durant la simulation du procédé d'oxydation. Une solution est de garder la grille initiale très fine et de définir des pas de temps très petits où l'on impose le remaillage entier de la structure tout en gardant des contraintes fortes autour du nanocristal.

IV.3.1 Influence de l'Arsenic

L'influence de l'Arsenic sur le coefficient de réaction est décrit par la théorie de Ho et Plummer <15, 16>. L'effet physique permettant de décrire l'augmentation de la vitesse d'oxydation a déjà été brièvement discuté lors du premier chapitre du manuscrit. En effet, la raison principale est que le niveau de Fermi du silicium est décalé par le dopage. Le changement du niveau de Fermi augmente la concentration en lacunes et ces défauts fournissent des sites supplémentaires pour la réaction d'oxydation. Le coefficient de réaction est donné par la théorie de Ho et Plummer <15, 16> :

$$k_{Si}^{dope} = k_{Si}^{0}[1 + \gamma(C_v - 1)] \tag{IV.5}$$

où k_{Si}^{0} est le coefficient de réaction intrinsèque pour l'oxydation humide qui dépend d'autres paramètres (température, pression), γ est un terme dépendant empiriquement de la température et C_v est la concentration totale normalisée en lacunes. Puisque, au niveau de l'influence du dopage, l'influence se fait uniquement sur le coefficient de réaction et donc, il peut être noté que la caractère anisotropique sera maximum dans le régime linéaire d'oxydation (IV.4), et négligeable dans le régime uniquement limité par la diffusion (IV.5). Un autre aspect relié au dopage l'Arsenic est la réduction de l'important gradient de dopant durant le procédé d'oxydation. La modélisation de l'étape d'implantation du dopant a été réalisé classique

Cet aspect lié à la diffusion des dopants va limiter les effets d'anisotropie. De manière à décrire la diffusion d'Arsenic durant cette étape, un modèle simple basé sur la diffusion à cinq espèces a été utilisé <23>. L'un des problèmes est d'avoir une description correcte de l'amplitude et de l'allure du pic au niveau de la concentration maximale d'Arsenic. Par contre, une description précise et correcte de la queue de la distribution de concentration en Arsenic et des effets de diffusion transitoire et accélérée ne sont pas cruciaux ici. La position par contre du maximum de dopants est importante définissant la région de séparation du nanocristal.

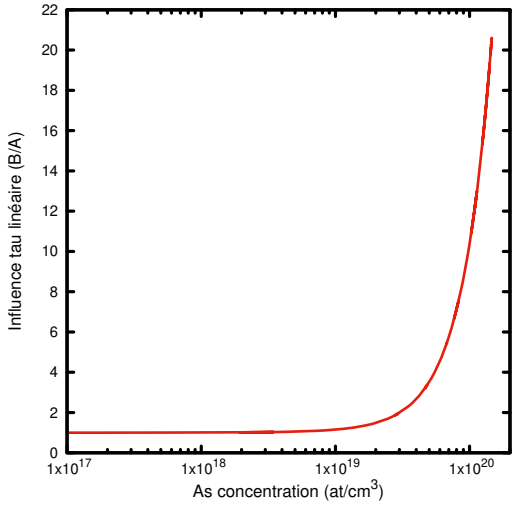


Figure IV.3 Influence directe de la concentration d'Arsenic sur le terme linéaire d'oxydation modélisé par la théorie de Ho et Plummer <15, 16>.

IV.3.1 Influence des contraintes mécaniques

Dans notre cas spécifique, la présence d'Arsenic est censée avoir une influence majeure sur le coefficient de réaction. D'un autre côté, les effets des contraintes peuvent avoir un effet inverse ou en tout cas limiter les phénomènes d'anisotropie. La présence d'un masque de nitrure sur le sommet du nanofil et la forme concave du nanofil génèrent une contrainte durant le procédé d'oxydation. Dans la plupart des simulateurs de procédés, les effets des contraintes peuvent être inclus dans le modèle de Deal et Grove en utilisant des constantes dépendantes des effets de contraintes. Comme il a été proposé par Kao *et coll.* <24, 25> et Sutardja et Oldham <26>, la diffusivité de l'espèce oxydante est souvent considérée comme étant influencée par la pression hydrostatique :

$$\begin{cases} D_0^{\sigma} = D_0 \cdot \exp\left[-\dfrac{PV_d}{k_B T}\right] & pour \quad P > 0 \\ D_0^{\sigma} = D_0 & pour \quad P \leq 0 \end{cases} \tag{IV.6}$$

D'un autre côté, une contrainte compressive dirigée vers la normale de l'interface Si/SiO_2 réduit la vitesse de réaction :

$$\begin{cases} k_{Si}^{\sigma} = k_{Si} \cdot \exp\left[-\dfrac{\sigma_{nn} V_k}{k_B T}\right] & pour \quad \sigma_{nn} < 0 \\ k_{Si}^{\sigma} = k_{Si} & pour \quad \sigma_{nn} \geq 0 \end{cases} \tag{IV.7}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température d'oxydation en Kelvin, P étant la contrainte planaire isotrope :

$$P = -\frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \tag{IV.8}$$

et σ_{nn} est la contrainte normale à l'interface Si/SiO_2. Les deux termes V_d et V_k correspondants aux volumes d'activation correspondant. Compte-tenu des durées d'oxydation qui peuvent être assez importantes (de l'ordre d'une heure au maximum), l'oxyde de silicium est considéré comme ayant un comportant viscoélastique de manière à prendre en compte partiellement la relaxation de la déformation de la contrainte dans l'oxyde au cours du recuit <27>.

IV.3.1 Limites au niveau de la modélisation

Avant d'aller plus loin dans la présentation des résultats, des limites importantes doivent être discutées. Comme il a été décrit précédemment, la diffusion des dopants et l'oxydation sont intimement liées dans le cas présent. Il est donc impératif d'utiliser des outils où les différents modèles sont implémentés. A la fois les simulateurs de procédés DIOS <28> et Tsuprem-4 <29> ont été utilisés. Des résultats relativement proches ont été obtenus lors de l'étude des cinétiques de formation du nanocristal. Par contre, pour les aspects concernant l'oxydation et la consommation du nanocristal, l'usage du simulateur DIOS a été prévilégié pour ses facilités en terme de gestion de maillage et la possibilité d'avoir une finesse de maillage inférieure ou égale à 1 nm au niveau du nanocristal. Par contre, la limitation principale dans notre étude est la description du champ de contraintes autour du nanocristal par les simulateurs.

La figure (IV.4) illustre ce point en donnant la distribution de la contrainte dans la couche d'oxyde pour le procédé standard décrit précédemment. Deux contours (± 700Mpa) de la pression hydrostatique ont été obtenus à l'aide du simulateur Tsuprem-4. Des niveaux très importants compressifs ont été obtenus aux alentours du nanocristal tandis que la couche nitrure supérieure est l'objet à des niveaux de contraintes tensiles très importantes. La relaxation des contraintes est plus importante lorsque l'on s'approche de la surface externe du SiO_2. Il est relativement clair que nous sommes proches des limites d'une simulation par éléments finis pour un tel système afin d'espérer une description mécanique correcte de la distribution de contraintes autour du nanocristal. L'utilisation de modèles couplant les deux aspects atomistiques et continus pourrait être une solution envisageable <30>. La seconde limite concerne l'utilisation d'une approche viscoélastique afin de décrire la déformation de l'oxyde <27>. En effet, il a été démontré par Rafferty *et coll.* <31> qu'un comportement visqueux pour l'oxyde surestime la contrainte générée durant l'oxydation du cylindre à basse température et pour de larges déformations [2].

2. Une implémentation bidimensionnelle d'une approche élastoplastique pour la modélisation de l'oxydation est un problème complexe et sujet à des instabilités numériques très importantes. Une estimation grossière peut être réalisée en utilisant le modèle de Rafferty *et coll.* pour notre système. En considérant un système constitué par un cylindre de silicium de 20 nm et d'oxyde de 50 nm, on aboutit à une contrainte radiale compressive de 1.88 GPa et une pression hydrostatique de 454 MPa au niveau de l'interface Si/SiO_2 entre les deux cylindres. En théorie, un comportement élastoplastique serait fondamental afin d'estimer proprement le champ de contraintes autour du nanocristal pour des températures d'oxydation relativement basses <32>. Malgré les différentes limites, il peut être montré que des tendances intéressantes sont extraites des simulations même simplifiées notamment au niveau du couplage entre la modèle de Ho et Plummer <15, 16> et le modèle de Deal et Grove <20>.

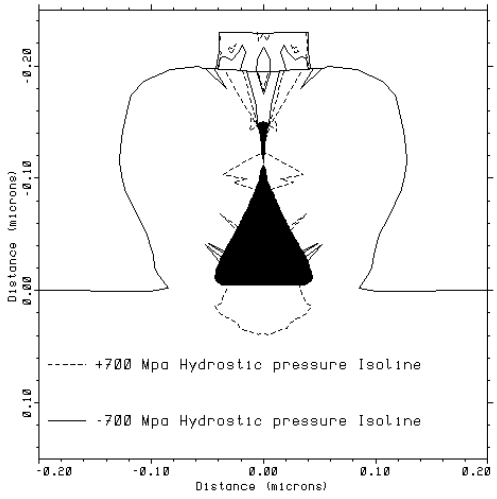
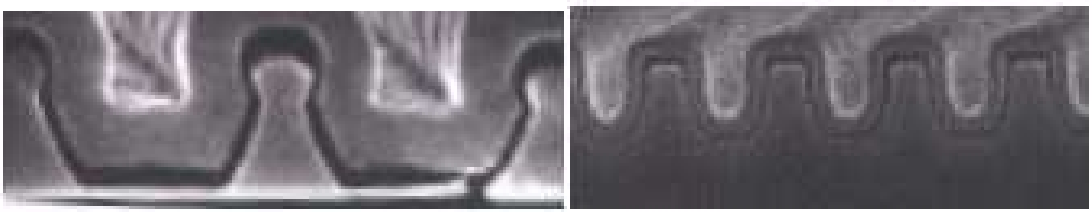


Figure IV.4 La pression hydrostatique est caractéristique du champ de contraintes dans l'oxyde généré lors de la formation de la nanocristal par oxydation humide. Les régions en noir correspondent aux régions en silicium. A la fois, les isocontours compressifs et tensiles pour une pression hydrostatique de 700 MPa ont été simulés.

IV.3.2 Modélisation du phénomène de surgravure

Au niveau expérimental, il a été observé qu'une forte concentration de dopants sur le sommet de la struture mésa est l'objet d'un effet de surgravure durant sa création. Cet effet de surgravure a été observé et décrit par Winters *et coll.* <33>. La concentration en ions chargés de manière négative est augmentée par l'interaction électrostatique entre les ions fluors du plasma de réaction à la surface et la charge des dopants dans le silicium. L'augmentation du taux de gravure dans la région à dopage élevé aboutit à une forme trapézoidale pour la structure avec une structure de type mésa avec un col au sommet de la structure. Cet effet a une influence bien identifée au niveau expérimental sur le dispositif final et permet de faciliter la création du nanocristal. L'image SEM (figure IV.5) montre clairement la présence du phénomène de surgravure en présence d'un fort gradient d'Arsenic. Aussi, cet effet doit être discuté et incorporé dans nos simulations bidimensionelles. Une approche empirique a donc été adoptée de manière à obtenir au niveau de la simulation par éléments finis, une structure initiale la plus proche possible de celle expérimentale. La figure (IV.5) compare ainsi l'allure expérimentale de la structure mésa avec le résultat issu de la simulation. Le col au niveau du sommet de la structure est approximé par une simple forme triangulaire. Trois étapes de gravure ont été utilisées par le simulateur de procédés pour générer la structure entière. L'étape de gravure de la couche de nitrure a été simulée en utilisant une gravure anisotrope parfaitement verticale. Ensuite, la couche de silicium est gravée en utilisant un angle de 104° afin de simuler l'étape de surgravure et la présence du col. Finalement, une gravure anisotropique classique avec un angle de 60° est enfin réalisée, afin de décrire l'allure expérimentale au bas de la structure. Au final, l'ensemble de ces étapes permet donc de décrire une forme précise de la structure mésa correspondant à l'imagerie SEM expérimentale.



(a) (b)

Figure IV.5 Influence de la concentration de dopants sur l'allure de la structure mésa. a) le profil d'Arsenic aboutit à un effet de surgravure avec une forme trapézoïdale avec un col au sommet. b) structure équivalente cette fois sans dopant mais avec une forme parfaitement trapezoïdale. Ces travaux technologiques proviennent de la salle de technologie de l'université de Louvain-La-Neuve.

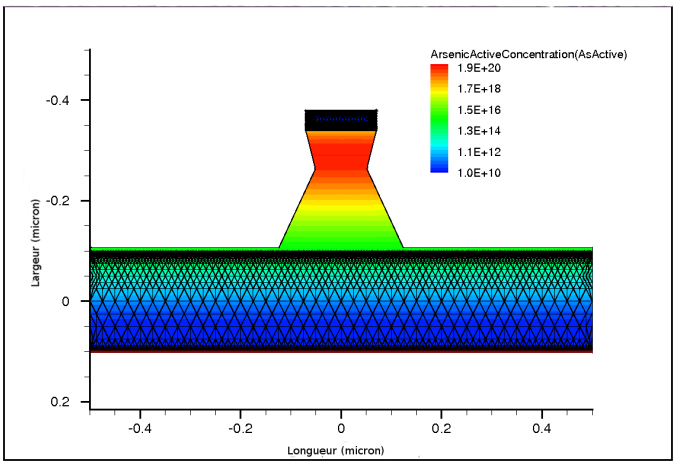


Figure IV.6 Structure simulée pour une configuration de 130 nm. Le gradient d'Arsenic dans la couche de silicium a été inclus.

IV.4 Conditions de formation du nanocristal

Au niveau expérimental, pour la configuration normale, la formation d'un nanocristal de silicium séparé du canal a toujours été observée pour 80 min. d'oxydation humide à une température de 800°C. Les variations de procédés montrent que la durée de l'oxydation doit être choisie très précisèment de manière à libérer complétement le nanocristal et à éviter sa consommation complète. En utilisant la simulation de procédés, il est plus facile d'étudier cet aspect précisèment et d'aider à définir les meilleures conditions expérimentales. Deux paramètres ont été identifiés comme ayant une influence sur les conditions de formation du nanocristal : la température d'oxydation et la géométrie du nanofil.

IV.4.1 Influence de la température d'oxydation

IV.4.1 Temps de vie du nanocristal sous oxydation

Le facteur le plus important pour la fiabilité de notre composant est d'assurer l'existence de la présence du nanocristal. Ce point crucial est gouverné par la différence entre la durée d'oxydation nécessaire pour créer le nanocristal et aussi pour l'oxyder, le consumer totalement. La figure (IV.7) montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la température d'oxydation et ceci pour différents budgets thermiques. Dans un premier temps, une décroissance ($\propto t^{-1}$) est observée à la fois pour le temps nécessaire pour créer et consumer avec la température d'oxydation. Par exemple, le temps de création est de 160 min. à 750°C et est réduit à moins 24 min. à 900°C. Ce résultat est important puisque la température d'oxydation doit être supérieure à 750°C de manière à garder un temps d'oxydation raisonnable. Par exemple, à 750°C, environ trois heures sont nécessaires pour former un nanocristal. D'un autre côté, il a été observé que la différence entre la durée de création et la durée décroît fortement avec la température qui augmente. Quasiment aucune différence existe à 900°C ce qui implique que le nanocristal soit créé et consumé quasiment au même instant. Ce résultat implique que la température d'oxydation humide ne doit pas excéder 850°C (limite supérieure) afin de garder une marge d'erreur raisonnable. Afin de conclure, la gamme de température d'oxydation recommandée est [775°C-850°C], le meilleur compromis est probablement une température fixée à 800°C de manière à assurer la présence d'un nanocristal dans la région centrale et de permettre ainsi une oxydation totale dans les régions de constrictions.

IV.4.1 Influence de la taille du nanocristal

La température d'oxydation choisie a une influence certaine sur le temps de vie du nanocristal créé. L'évolution de la forme du nanocristal en fonction de la température a été simulée. La figure (IV.8) décrit à la fois le canal et la forme du nanocristal. La durée de l'étape principale d'oxydation pour chaque température a été fixée très précisèment à la durée de la création du nanocristal (comme décrit au niveau de la figure (IV.7)). Comme le montre la figure (IV.8), la taille du nanocristal est très fortement réduite. Avec l'augmentation de la température d'oxydation, la demi largeur maximale du nanocristal est de l'ordre de 25 nm à 800°C et est réduite à moins de 5 nm pour une température à 850°C. Pour une température supérieure à 900°C, aucun nanocristal n'est formé. De plus, la tempéra-

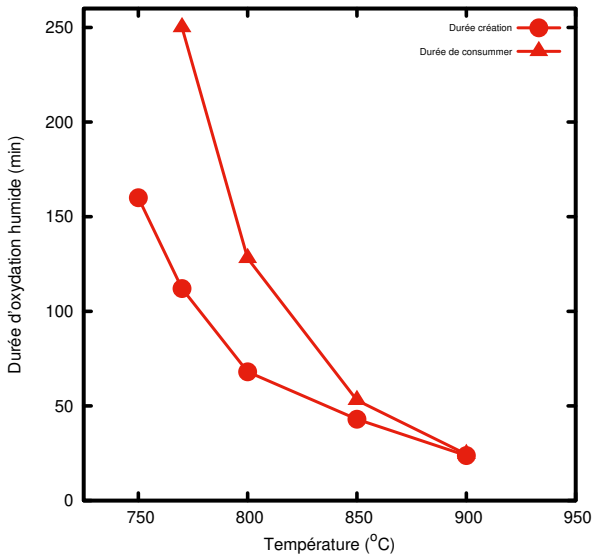


Figure IV.7 Evolution de la durée nécessaire pour créer et consumer totalement le nanocristal en silicium pour les deux configurations en fonction de la température d'oxydation.

ture d'oxydation a une influence claire sur l'allure de la structure puisque la forme assez triangulaire est très arrondie pour la température la plus élevée.

IV.4.1 Discussion

Le choix de la température d'oxydation a une influence sur la fiabilité du procédé. En effet, elle a un effet majeur sur la vitesse d'oxydation ou sur la relaxation des contraintes. Probablement, l'effet dominant lié à la température est la réduction du gradient d'Arsenic responsable de la formation du nanocristal. La simulation de l'étape de diffusion du profil d'Arsenic est simulée cette fois avec une ambiance inerte et non oxydante. Le budget thermique a été fixé en accord avec la durée de création du nanocristal de silicium décrit au niveau de la figure (IV.8). La figure (IV.9) montre d'une manière claire que pour une température inférieure à 850°C, la position et le profil d'Arsenic ne sont pas modifiés. Les phénomènes de diffusion deviennent importants à 900°C avec un large élargissement du profil d'Arsenic [3]. Le gradient d'Arsenic est effectivement réduit puisque l'abrupté de la jonction est diminuée d'un facteur 1.67 à 900°C. Il est clair que l'élargissement et l'aplanissement du profil de dopant réduisent le caractère anisotropique et expliquent probablement les difficultés rencontrées au niveau expérimental afin d'observer la création du nanocristal à haute température.

3. Une comparaison intéressante peut être réalisée entre ces simulations et les expériences de diffusion accélérée de l'Arsenic de Solmi *et coll.* <34>. Il a été observé effectivement que le maximum au niveau de la concentration ne diffuse pas à 750°C et 800°C. Lorsque la température atteint 900°C, une réduction importante du niveau maximum est observé pour un recuit de 30 minutes.

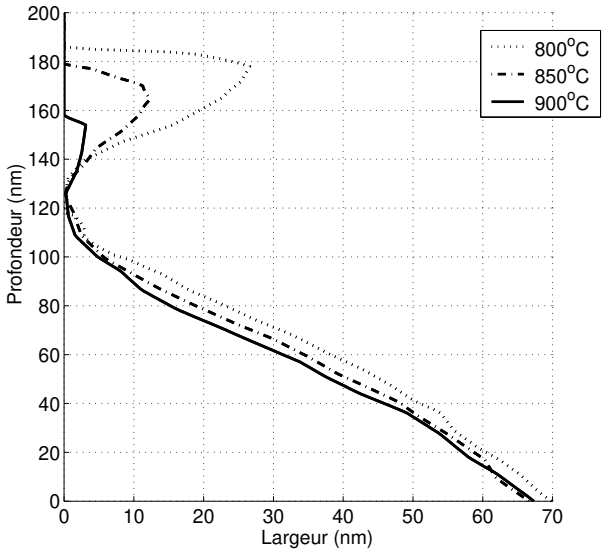


Figure IV.8 Evolution de la structure mésa pour différentes températures d'oxydation. La durée d'oxydation est fixée au temps nécessaire pour créer le nanocristal par oxydation.

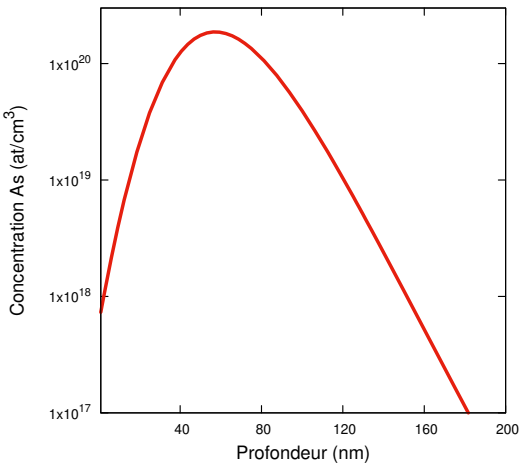


Figure IV.9 Evolution du profil d'Arsenic pour différents budgets thermiques. Pour chacune des températures, la durée a été fixée à celle nécessaire pour former le nanocristal (celle-ci est donnée par la figure (IV.8).

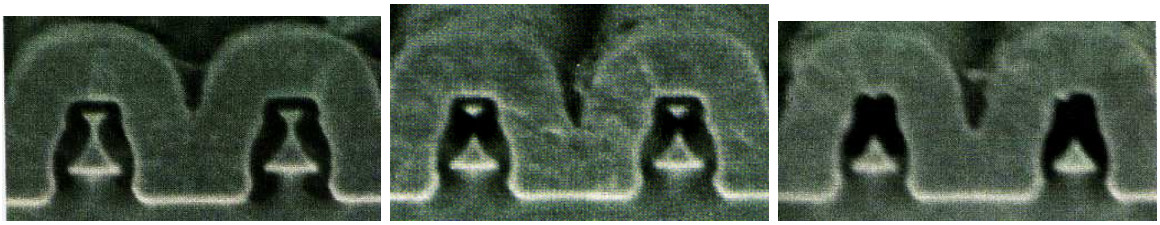


Figure IV.10 Résumé des différentes configurations utilisées pour l'étude expérimentale de l'influence critique de la largeur du nanofil obtenu après gravure. L'ensemble des paramètres de procédé sont maintenus constants (oxydation température à 800°C pour une durée 88 min.) et la largeur du nanofil varie de 200 nm à 50 nm. Pour des largeurs supérieures à 130 nm, le nanocristal au sommet n'est pas libéré de la partie du canal et les deux domaines demeurent reliés. Enfin, un nanocristal séparé du canal est observé pour une largeur de nanofil égale à 120 nm ± 10 nm. Ces travaux technologiques proviennent de la centrale de technologie (Département DICE).

IV.4.2 Influence de la largeur du nanofil

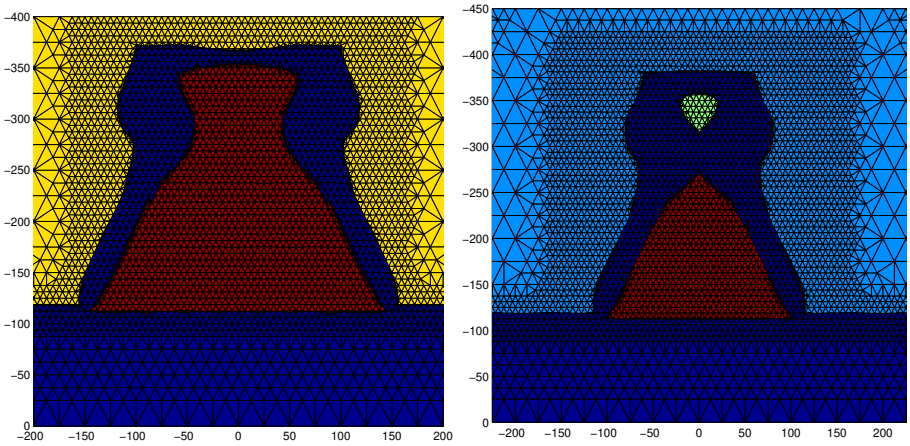
IV.4.2 Etude expérimentale des dimensions critiques

L'un des objectifs de cette simulation est de décrire l'influence de la largeur du nanofil sur l'existence du nanocristal. L'ensemble des paramètres du procédé qui concerne l'étape d'implantation ou d'oxydation a été gardés constants. Dans l'étude expérimentale, la largeur de la ligne définie par les étapes de lithographie varie de 200 à 50 nm. La figure (IV.10) résume certaines des configurations expérimentales observées respectivement pour 200, 130 et 100nm. L'existence de la formation du nanocristal a été observée pour des configurations entre 120 et 110 nm de largeur. Des valeurs précises au niveau de la taille du nanocristal n'ont pu être extraites mais le diamètre de la nanogrille a été estimé à environ 20nm avec une barre d'erreur significative <35>. Les expériences permettant de définir les largeurs critiques qui assurent l'existence du nanocristal donnent une largeur de nanofil de 120nm ± 10nm. En effet, le nanocristal n'est pas séparé du canal pour une largeur supérieure à 130 nm. De telles largeurs sont, en effet, plus enclines à être utilisées pour générer les zones de source/drain. D'un autre côté, pour une largeur inférieure à 100 nm, aucun nanocristal n'est observé et la largeur semble parfaitement adaptée par contre pour la formation d'une zone de constriction.

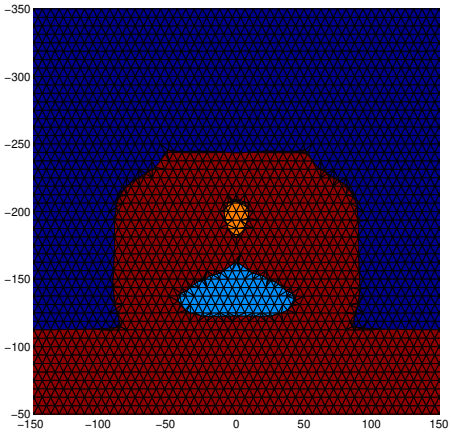
IV.4.2 Influence théorique de la largeur du nanofil

Une étude théorique a été entreprise afin de quantifier l'influence de la largeur du nanofil. Le tableau suivant (IV.1) résume les principaux paramètres géométriques considérés dans le plan d'expérience. Les distances correspondent à la demi-structure. La forme de la mésastructure est obtenue par une approche empirique afin de faire correspondre la configuration expérimentale de 130nm décrite précédemment (voir par exemple la figure (IV.6).

La figure (IV.11) présente la simulation de différentes structures correspondant aux différentes parties de la cellule mémoire (source/drain, partie centrale ou régions de constrictions). En premier lieu, il existe un bon accord sur la valeur estimée de la largeur critique du nanofil pour la formation du nanocristal. Le nanocristal est juste séparé du canal pour une largeur de nanofil de 125 nm. Au

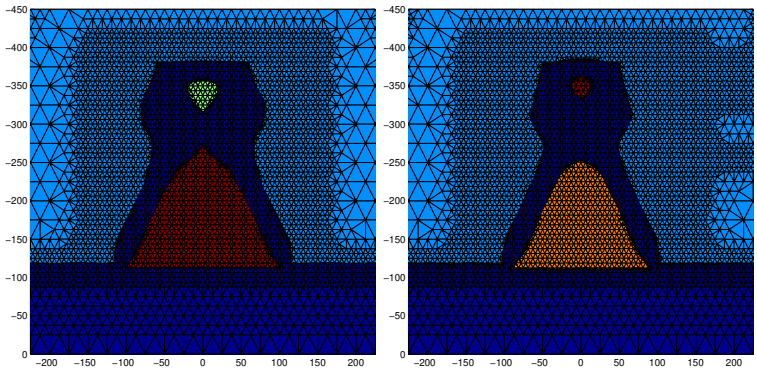


(a) (b)



(c)

Figure IV.11 Configurations simulées pour des largeurs de nanofil de 200 nm, 120 nm et 80 nm. La simulation confirme la forme expérimentale des différentes régions (régions de source/drain, la région centrale et les zones de constriction).



(a) (b)

Figure IV.12 Influence et evolution de forme centrale du composant de a) 120 nm à b)100nm au niveau de la largeur du nanofil.

Résumé des différentes configurations

Configuration (nm)	Sommet (nm)	Max. surgravure (nm)	Base (nm)
200	96	77	148
180	86	67	138
150	71	52	123
130	61	42	113
125	58.5	39.5	110.5
120	56	37	108
115	53.5	34.5	105.5
110	51	32	103
105	48.5	29.5	100.5
100	46	27	98
95	43.5	24.5	95.5
90	41	22	93
85	38.5	19.5	90.5
80	36	17	88

Table IV.1 Résumé des différentes configurations utilisées. Les principaux paramètres géométriques (demi-largeur au sommet du masque de nitrure, demi-largeur dans la région de surgravure, demi-largeur au bas de la structure) sont définis.

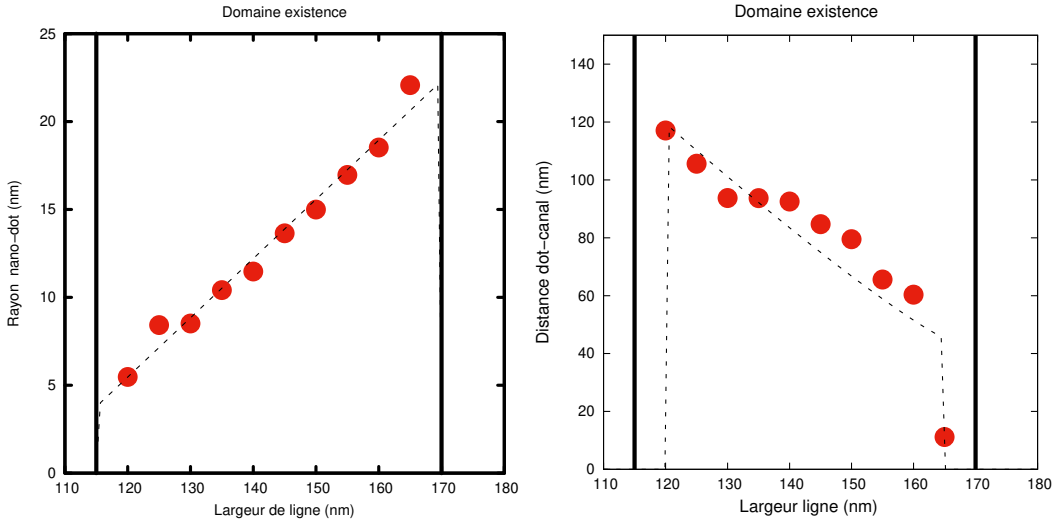
niveau de la simulation, la gamme de largeur de ligne prédite est clairement sous-estimée et est bien plus large que celle obtenue expérimentalement. La raison principale est que la largeur prédite afin d'oxyder totalement le nanocristal est sous-estimée. Le nanocristal en silicium est totalement oxydé pour une largeur de nanofil de 80nm. La comparaison entre la configuration simulée et son homologue expérimental est intéressante. Il peut être noté que l'allure triangulaire du canal et du nanocristal est bien décrite par la simulation.

IV.4.2 Simulation des propriétés du nanocristal

Les simulations de procédés peuvent aider afin d'estimer les variations des propriétés du nanocristal dans la gamme de largeur critique. Il est difficile de les extraire expérimentalement puisqu'elles sont en pratique très sensibles aux fluctuations expérimentales. Le nanocristal généré par le procédé a une forme triangulaire avec une longueur du nanocristal souvent plus importante que sa largeur. En pratique, à la fois la longueur et la largeur de la nanogrille devraient être décrite, la géométrie n'étant pas tout à fait circulaire. De manière à simplifier le discours, un rayon moyen a été introduit. Celui-ci correspond en fait au rayon extrait par le calcul de la surface exacte du nanocristal en considérant qu'il fût parfaitement circulaire. Ces variations sont décrites en fonction de la largeur du nanofil au niveau de la figure (IV.13). La loi de décroissance du rayon du nanocristal r_{dot} est linéaire en fonction de la largeur du nanofil. Ce dernier peut être décrit par la relation suivante avec un faible nombre de paramètres :

$$r_{dot} = 0.33 \cdot (d - d_{max}) + r_{max} \quad \text{(nm)} \tag{IV.9}$$

où d est la largeur du nanofil, d_{max} est la valeur de largeur critique pour la création du nanocristal



(a) (b)

Figure IV.13 Evolution respective du rayon du nanocristal, la distance nanocristal-canal et la position du nanocristal en fonction de la largeur décroissante pour un substrat SOI. Les deux largeurs de lignes critiques théoriques pour l'existence du nanocristal sont décrites sur chaque figure.

(125 nm) et r_{max} est la valeur maximale identifiée du rayon moyen (ici 19.3 nm). Un autre paramètre intéressant est la variation de la position du nanocristal avec la largeur du nanofil. En général, le centre du nanocristal est localisé 30 nm en-dessous du sommet de la surface de silicium proche de la distance moyenne entre le sommet de la surface et le maxima d'Arsenic. Il a été observé que la position centrale du nanocristal semble plus élevée avec des largeurs de nanofil décroissantes. Comme il est clairement montré au niveau de la figure (IV.15), cette augmentation atteint 15 nm pour une largeur autour de 90 nm. Cet effet peut être simplement décrit par la loi empirique suivante en fonction de la différence entre la largeur de la ligne du nanofil et d_{max} qui est la largeur critique pour la création du nanocristal (ici 125 nm) :

$$r_{centre} = (d - d_{max})^{0.78} \quad \text{(nm)} \tag{IV.10}$$

IV.4.3 Conclusion

L'existence de deux frontières définissant l'existence du nanocristal a été clairement établie en accord avec les expériences. Les différentes structures sont correctement décrites par la simulation. Une des erreurs les plus importantes est réalisée sur l'estimation de la largeur critique du nanofil (15 %) permettant de consumer entièrement le nanocristal de silicium par oxydation [4]. La simulation du procédé a également permis d'estimer les variations de propriétés géométriques de ce nanocristal. Le rayon moyen de la nanogrille se réduit linéairement en fonction de la largeur du nanofil. D'un autre

4. Les travaux du chapitre suivant, réalisé, après cette étude, montrent la sous-estimation de la vitesse dans le cas de l'orientation [110]. Ceci peut probablement expliquer après coup, le fait que la gamme de largeurs de nanofil pour l'existence du nanocristal soit surestimée.

côté, la distance entre le nanocristal et le canal augmente avec la vitesse d'oxydation. Ces variations ont été quantifiées et des lois empiriques d'évolution ont également été extraites des simulations.

IV.5 Evaluation de la réduction des dimensions ?

L'objectif principal de cette dernière section est d'évaluer la possibilité d'une réduction des dimensions de la mémoire alternative à l'aide de la simulation de procédés. En effet, mieux connaître l'influence des différents paramètres du procédé est intéressant, mais il faut aussi évaluer le dimensionnement possible de cette mémoire afin de proposer une réelle alternative aux technologies de mémoire flash conventionelles. De plus, une mémoire à un électron pourrait également être fabriquée avec une intégration réussie de ce concept dans des nanofils de largeur plus petite.

IV.5.1 Problèmatique de réduction d'échelle

Le dimensionement du dispositif standard par un facteur deux a été étudié. Le problème principal a été d'adapter notre procédé afin de réaliser une couche mince de 100 nm. En effet, la réduction impacte principalement les conditions d'implantation. Le principal problème est de réaliser un gradient d'Arsenic dans une région plus localisée, le maximum de concentration en Arsenic devant être situé dans le premier tiers du film comme dans la configuration standard. Une réduction de l'énergie d'implantation aux alentours de 60 keV est recommandée. Les simulations montrent que le pic d'Arsenic ne doit pas être trop proche de la surface de silicium de manière à créer un nanocristal puisque l'oxydation prend place en dessous du masque de nitrure. Ainsi, l'oxyde sacrificiel dédié à l'étape d'implantation doit être réduit de 6 à 1 nm. Les autres paramètres notamment les angles d'implantation, demeurent eux, inchangés.

IV.5.2 Variation de la largeur des lignes

Au niveau de cette étude sur le dimensionnement, la configuration initiale suivante (Figure IV.13) a été utilisée. L'implantation d'Arsenic a été réalisée avec les autres paramètres choisis dans la section précédente. Par contre, une couche de nitrure a été déposée au-dessus de l'oxyde. Aucun effet de surgravure n'est considéré ici puisque l'objectif principal est d'identifier les tendances principales et des hypothèses supplémentaires sur cet effet qui risque de compliquer la discussion des résultats. Néanmoins, même si l'effet de gravure est mis de côté, l'angle issu des expériences de gravure sur les configurations standard a été utilisé permettant de définir une allure de la structure mésa au niveau de la base proche de la configuration standard.

Un jeu important de simulations a été réalisé en fonction de la largeur de la ligne. Une température peu élevée (800°C) pour l'oxydation a été choisie. Les configurations finales résultantes figure (IV.15) sont décrites au niveau de la création du nanocristal durant le procédé d'oxydation. En premier lieu, de larges configurations (80 nm à 60 nm) ont été simulées. Au niveau de la simulation, il existe une claire possibilité de réduire l'échelle du dispositif. La structure finale est bien organisée puisque le nanocristal est situé dans la partie supérieure de la couche et les zones de constrictions nécessaires à l'isolation

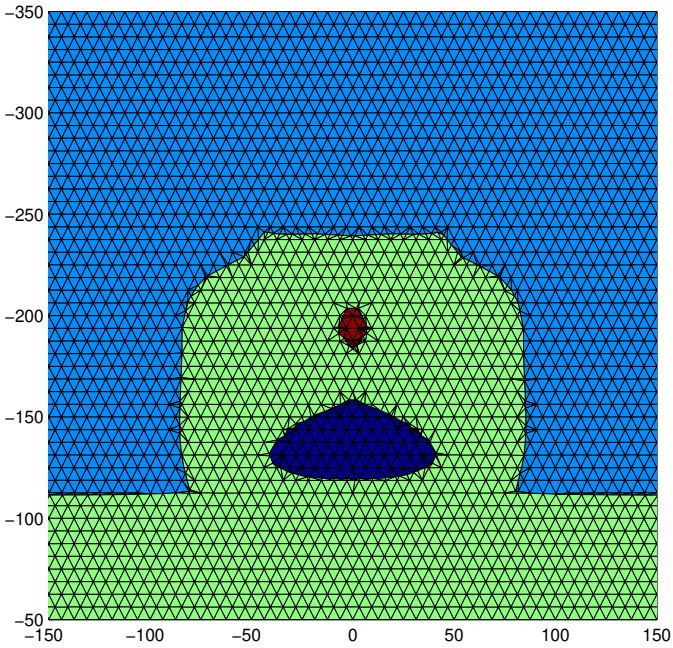
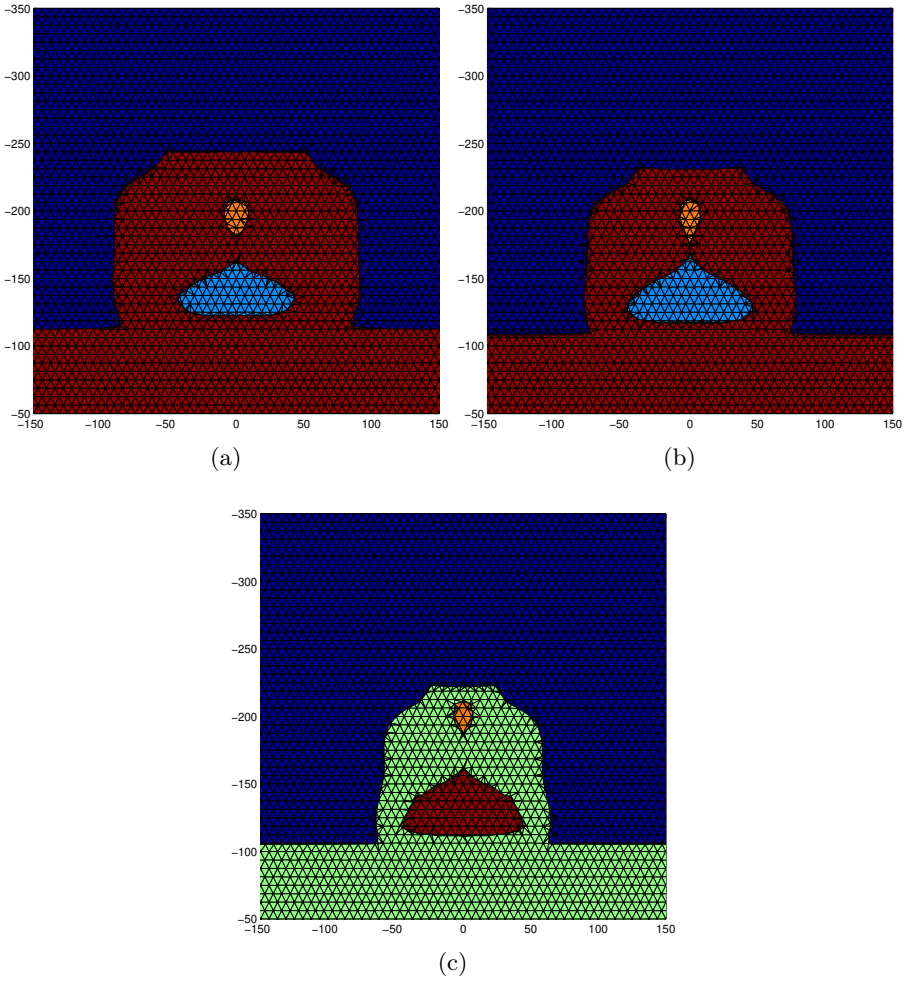


Figure IV.14 La configuration initiale (largeur initiale de la partie centrale 70 nm) a été utilisée pour l'étude de mise à l'échelle. L'étape de surgravure n'est pas considérée et une gravure anisotropique complète du film de silicium a été réalisée afin de décrire l'allure de la forme du nanofil.

du nanocristal, point mémoire bien définies. Comme il a été montré pour les trois configurations, la longueur du canal est très réduite comparativement aux configurations obtenues pour une couche de silicium de 200 nm. Des structures plus minces ont également été étudiées d'une configuration de 50nm à 20 nm. D'une manière très surprenante, la structure nanocristal/canal a été observée jusqu'à des largeurs de nanofil de 2 nm.

IV.5.3 Evolution des paramètres clefs

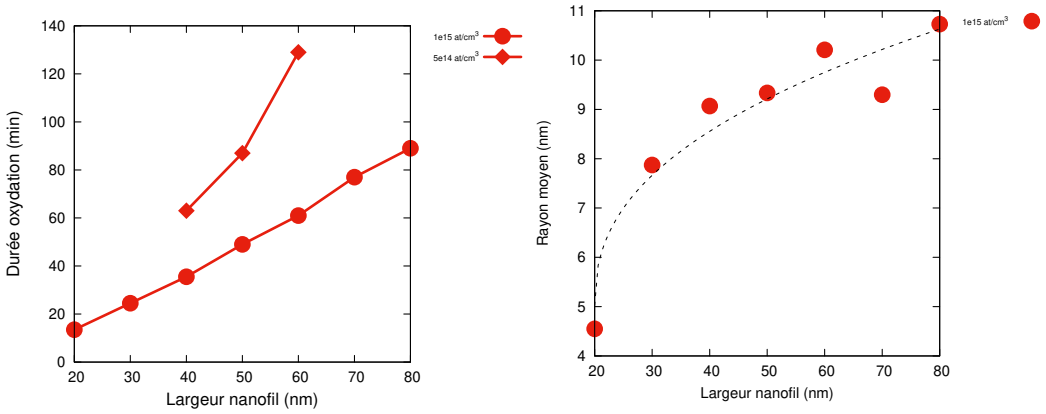
La figure (IV.16) résume l'évolution des propriétés pour les deux paramètres suivants à savoir le rayon moyen estimé du nanocristal et le budget thermique de l'étape d'oxydation humide en fonction de la largeur du nanofil. Comme il est espéré, l'objectif de réduire la taille du nanocristal d'un facteur deux a été achevé. Pour une configuration de l'ordre de 80 nm, le rayon moyen de la structure approche la cible d'une dizaine de nm. Le rayon se réduit pour les configurations les plus fines à moins de 5 nm pour un nanofil de largeur 20 nm. Cette figure démontre l'intérêt de l'apporche afin de générer un large spectre de rayon avec juste une simple variation d'un paramètre technologique. Les différentes structures présentées ont été obtenues en considérant une durée d'oxydation équivalente au temps nécessaire pour créer le nanocristal. Comme le montre la figure (IV.16), le budget thermique se réduit d'une manière linéaire avec des largeurs décroissantes. Pour une configuration assez importante, l'oxydation est de l'ordre de 80 min. et est par contre de moins de 20 min. pour le dispositif le plus mince. L'influence de la réduction de la dose implantée a également été estimée. La gamme de largeur permettant l'existence du nanocristal est clairement plus réduite pour une dose d'Arsenic plus faible.



(a) (b)

(c)

Figure IV.15 Mise à l'échelle et configurations réduites pour des largeurs de ligne de 80 nm, 60 nm et 40 nm.



(a) (b)

Figure IV.16 Le résumé de l'évolution des paramètres dans l'étude de mise à l'échelle. (Sommet) : évolution du rayon moyen en fonction de la largeur du nanofil. (Base :) La durée d'oxydation de manière à créer un nanocristal de silicium en fonction d'une largeur décroissante pour une dose standard (1×10^{15} at/cm^2) et pour une dose d'Arsenic réduite (5×10^{14} at/cm^2) est décrite.(Il peut être observé que réduire la dose de dopants et d'Arsenic d'un facteur deux n'est pas une si bonne idée, la gamme de paramètres d'existence du point mémoire étant clairement réduite à [60-40] nm seulement).

IV.5.4 Conclusions

L'un des aboutissements de l'étude de mise à l'échelle pour la simulation de procédés est la réalisation d'un dispositif à "quelques" électrons. En se basant sur les résultats de simulation, la mise à l'échelle d'un facteur deux a été réalisée <35>. La couche de silicium a été réduite à 100 nm et l'énergie d'implantation réduite à 55 keV (proche de la meilleure valeur théorique estimée par la simulation à 60 keV). Le point mémoire peut être effectivement observé au travers de la grille et possède un diamètre d'environ 5-10 nm. Des effets mémoire à un électron ont été observés lors de caractérisations électriques à température ambiante <35>.

IV.6 Conclusion

Différentes conclusions peuvent être réalisées sur les deux points importants. Le concept de fabriquer un seul îlot mémoire à partir d'une oxydation anisotropique est d'un intérêt certain. Il a été montré qu'il était possible à l'aide de cette oxydation anisotropique assistée par dopants, de fabriquer une large gamme de nanocristaux uniques de taille de 20 nm à moins de 5 nm. Cette méthode est vraiment complémentaire des autres techniques où des nanocristaux plus petits ont été obtenus. L'un des avantages d'avoir un nanocristal unique est qu'il peut être plus facilement généré et contrôlé d'une manière précise, par rapport à un halo de nanocristaux de tailles différentes. Des perspectives intéressantes de recherches peuvent être imaginées, comme d'intégrer ce concept dans des nanofils auto-assemblés ou de fabriquer des dispositifs à plusieurs nanocristaux en parallèle permettant ainsi d'implémenter des dispositifs nouveaux à base d'électrons uniques <36>.

Au niveau de la simulation de procédés, cette étude est un autre exemple intéressant démontrant l'intérêt d'accélerer le développement de nanodispositifs par la simulation. L'influence des différents paramètres et configurations ont été ainsi étudiées par la simulation. Il n'est pas si simple de caractériser l'évolution d'une structure au cours d'un procédé, de nombreuses tendances théoriques ont été extraites, et qui peuvent être intéressantes pour les technologues afin d'améliorer le procédé. Le développement de nouveaux dispositifs demande la simulation de diverses phénomènes physiques fortement couplés (diffusion, oxydation, ségrégation des dopants, relaxation des contraintes). Un autre aspect mis en lumière est qu'il est difficile de défier les simulations par éléments finis. Les simulations atomistiques sont en effet souvent présentées comme une alternative mais l'une des limites principales des travaux est de traiter la transformation et l'interaction de relatives couches de silicium épaisses avec des objets nanométriques avec une description atomistique sur des échelles de temps assez longues ($\sim$ 100 min.) pour des procédés thermiques typiques.

Bibliographie

[1] Y.-S. K. et K. J. Chang ; «Segregation of Nearest donor-pair defects to Si/SiO_2 interfaces» ; J. Appl. Phys. **87**, p. 041 903 (2005). http://doi.org/10.1063/1.2001752.

[2] ITRS (rédacteur) ; *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005). http:/itrs2.net/itrs-reports.html.

[3] J. De Blauwe ; «Nanocrystal nonvolatile memory devices» ; IEEE Transactions on Nanotechnology **1**, p. 72–77 (2002). http://doi.org/10.1109/TNANO.2002.1005428.

[4] A. Fazio ; «Future directions of non-volatile memory technologies» ; dans «MRS Proceedings», , tome 830p. D1–1 (Cambridge Univ Press) (2004). http://doi.org/10.1557/PROC-830-D1.1.

[5] M. H. Lankhorst, B. W. Ketelaars & R. Wolters ; «Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips» ; Nature materials **4**, p. 347–352 (2005). http://doi.org/10.1038/nmat1350.

[6] J. Ouyang, C.-W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma & Y. Yang ; «Programmable polymer thin film and non-volatile memory device» ; Nature materials **3**, p. 918–922 (2004). http://doi.org/10.1038/nmat1269.

[7] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé & K. Chan ; «A silicon nanocrystals based memory» ; Applied Physics Letters **68**, p. 1377–1379 (1996). http://doi.org/10.1063/1.116085.

[8] T. Baron, A. Fernandes, J. F. Damlencourt, B. D. Salvo, F. Martin, F. Mazen & S. Haukka ; «Growth of Si nano-crystals on alumina and integration in memory devices» ; Appl. Phys. Lett. **82**, p. 4151 (2003). http://doi.org/10.1063/1.1577409.

[9] S. Lombardo, B. D. Salvo, C. Gerardi & T. Baron ; «Silicon nanocrystal memories» ; Microelectronic Engineering **72**, p. 388 (2004). http://doi.org/10.1016/j.mee.2004.01.020.

[10] M. CARRADA, A. WELLNER, V. PAILLARD, C. BONAFOS, H. COFFIN & A. CLAVERIE ; «Photoluminescence of Si nanocrystal memory devices obtained by ion beam synthesis» ; Applied Physics Letters **87**, p. 251 911 (2005). http://doi.org/10.1063/1.2143130.

[11] J. DE BLAUWE, M. OSTRAAT, M. GREEN, G. WEBER, T. SORSCH, A. KERBER, F. KLEMENS, R. CIRELLI, E. FERRY, J. GRAZUL *et al.* ; «A novel, aerosol-nanocrystal floating-gate device for non-volatile memory applications» ; dans «Electron Devices Meeting, 2000. IEDM'00. Technical Digest. International», p. 683–686 (IEEE) (2000). http://doi.org/10.1109/IEDM.2000.904411.

[12] L. PERNOLIA, B. D. SALVO, A. F. P. G. GHIBAUDO, G. PANANAKAKIS, V. VIDAL, T. BARON & S. A. LOMBARDO ; «Modeling of the Programming Window Distribution in Multinanocrystals Memories» ; IEEE Trans. on Nanotechnnology **2**, p. 277 (2003). http://doi.org/10.1109/TNANO.2003.820782.

[13] Y. ONO, K. YAMAZAKI, M. NAGASE, S. HORIGUCHI, K. SHIRAISHI & Y. TAKAHASHI ; «Fabrication of single-electron transistors and circuits using SOIs» ; Solid-State Electronics **46**, p. 1723–1727 (2002). http://doi.org/10.1016/S0038-1101(02)00141-7.

[14] M. UEMATSU, H. KAGESHIMA, K. SHIRAISHI, M. NAGASE, S. HORIGUCHI & Y. TAKAHASHI ; «Two-dimensional simulation of pattern-dependent oxidation of silicon nanostructures on silicon-on-insulator substrates» ; Solid-State Electronics **48**, p. 1073–1078 (2004). http://doi.org/10.1016/j.sse.2003.12.019.

[15] C. P. HO & J. D. PLUMMER ; «Si/SiO_2 Interface Oxidation Kinetics : A Physical Model for The influence Of High Substrate Doping Levels» ; J. Electrochem. Soc. : solid state science and technology **126**, p. 1516 (1979). http://doi.org/10.1149/1.2129320.

[16] C. P. HO & J. D. PLUMMER ; «Si SiO_2 Interface Oxidation Kinetics : A Physical Model for The influence Of High Substrate Doping Levels II» ; J. Electrochem. Soc. : solid state science and technology **126**, p. 1523 (1979). http://doi.org/10.1149/1.2129321.

[17] X. TANG, X. BAIE, J. COLINGE, A. CRAHAY, B. KATSCHMARSYJ, V. SCHEUREN, D. SPOTE, N. RECKINGER, F. VAN DE WIELE & V. BAYOT ; «Self-aligned silicon-on-insulator nano flash memory device» ; Solid-State Electronics **44**, p. 2259–2264 (2000).

[18] S. M. HU ; «Effect of process parameters on stress development in two-dimensional oxidation» ; Journal of Applied Physics **64**, p. 323–330 (1988). doi :10.1063/1.341430. http://doi.org/10.1063/1.341430.

[19] J. R. LIGENZA ; «Effetct of Crystal Orientation on Oxidation Rates of Silicon in High Pressure Steam» ; The Journal of Physical Chemistry **65**, p. 2011–2014 (1961). doi :10.1021/j100828a020. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100828a020 ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100828a020.

[20] B. E. DEAL & A. S. GROVE ; «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon» ; J. Appl. Phys. **36**, p. 3770 (1965). http://doi.org/10.1063/1.1713945.

[21] H. Z. Massoud, J. D. Plummer & E. A. Irene ; «Thermal Oxidation in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime» ; J. Electrochem. Soc. **132**, p. 2685 (1985). http://doi.org/10.1149/1.2113648.

[22] H. Z. Massoud, J. D. Plummer & E. A. Irene ; «Thermal Oxidation in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime» ; J. Electrochem. Soc. **132**, p. 2693 (1985). http://doi.org/10.1149/1.2113649.

[23] S. T. Dunham ; «A quantitative model for the coupled diffusion of phosphorus and point defects in silicon» ; Journal of The Electrochemical Society **139**, p. 2628–2636 (1992). http://doi.org/10.1149/1.222127.

[24] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix & K. C. Saraswat ; «Two-dimensional Thermal Oxidation of Silicon : Modeling Stress Effects in Wet Oxides» ; IEEE Trans. Electron Devices **35**, p. 25 (1988). http://doi.org/10.1109/16.2412.

[25] D.-B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix & K. C. Saraswat ; «Two-dimensional Thermal Oxidation of Silicon : Experiments» ; IEEE Trans. Electron Devices **34**, p. 1008 (1987). http://doi.org/10.1109/T-ED.1987.23037.

[26] P. Sutardja & W. Oldham ; «Modeling of stress effects in silicon oxidation» ; IEEE Transactions on Electron Devices **36**, p. 2415–2421 (1989). http://doi.org/10.1109/16.43661.

[27] V. Senez, D. Collard, B. Baccus & J. Lebailly ; «Analysis and application of a viscoelastic model for silicon oxidation» ; Journal of Applied Physics **43**, p. 720 (1994). http://doi.org/10.1063/1.357450.

[28] DIOS (rédacteur) ; *DIOS, SYNOPSYS TCAD Manuals, Release 6* (1999).

[29] Synopsys ; *TSUPREM-4* (2004).

[30] W. A. Curtin & R. E. Miller ; «Atomistic/continuum coupling in computational materials science» ; Modelling and simulation in materials science and engineering **11**, p. R33 (2003). http://doi.org/10.1088/0965-0393/11/3/201.

[31] C. S. Rafferty & R. W. Dutton ; «Plastic analysis of cylinder oxidation» ; Applied Physics Letters **54**, p. 1815 (1989). http://doi.org/10.1063/1.101248.

[32] C. S. Rafferty, L. Borucki & R. W. Dutton ; «Plastic flow during thermal oxidation of silicon» ; Applied Physics Letters **54**, p. 1516 (1989). http://doi.org/10.1063/1.101384.

[33] H. F. Winters & D. Haarer ; «Influence of doping on the etching of Si (111)» ; Physical Review B **36**, p. 6613 (1987). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.6613.

[34] S. Solmi, M. Ferri, M. Bersani, D. Giubertoni & V. Soncini ; «Transient enhanced diffusion of arsenic in silicon» ; Journal of applied physics **94**, p. 4950–4955 (2003). http://doi.org/10.1063/1.1609640.

[35] X. TANG, N.RECKINGER, V.BAYOT, C. KRZEMINSKI, E.DUBOIS, A. VILLARET & D. BENSAHEL ; «Fabrication and room temperature single charging behavior of self-aligned single dot memory devices» ; IEEE Trans. on Nanotechnology **5**, p. 649 (2006). http://doi.org/10.1109/TNANO.2006.883481.

[36] H. Z. A. B. ZORIN, S. V. Lotkhiv & J. NIEMEYER ; «Coulomb blockade and cotunneling in single electron circuits with on-chip resistors : Towars the implementation of the r pump» ; Journal of applied Physics **88** (2000). http://doi.org/10.1063/1.1286328.

V – Modélisation de l'oxydation et de l'amincissement de nanofils verticaux

Nourrir, c'est entretenir la vie jour après jour. Yi-Jing

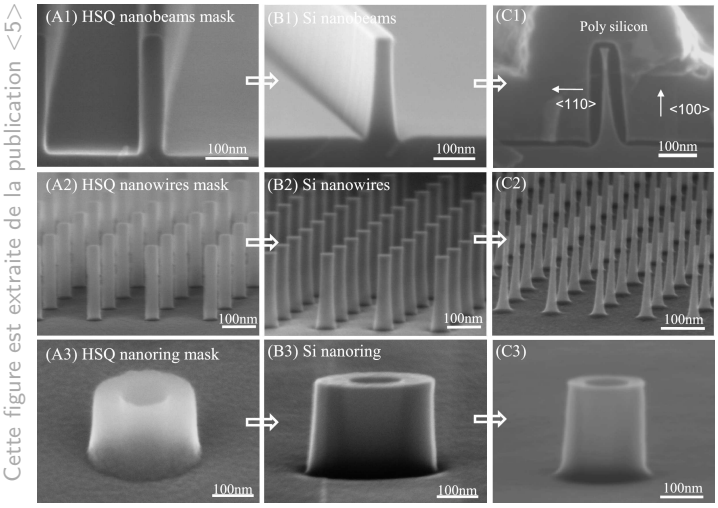
V.1 Introduction

Dans le contexte des transistors ultimes permettant de poursuivre peut-être encore un peu la loi de Moore et notamment l'approche VLSI consistant à intégrer toujours plus de transistors sur un substrat, de nombreux dispositifs alternatifs ont été proposés. Probablement, l'une des voies les plus intéressantes consisterait à intégrer des composants selon la direction verticale au substrat. La réalisation d'un transistor vertical qui soit compatible avec les procédés actuels silicium est en effet un challenge technologique. Les travaux de modélisation en lien avec cette étude expérimentale sont décrits plus en avant.

V.2 Nanofabrication

V.2.1 Détails expérimentaux

Cette partie décrit brièvement les principaux aspects liés à la fabrication des nanofils en silicium par une approche descendante utilisant la lithographie électronique. Dans le cadre de ces expériences, différentes géométries de nanostructures en silicium ont été étudiées : des nanolames, des nanoanneaux et des nanofils ont été fabriquées, ceci avec un contrôle élevé par une approche de type descendante <1>. Comme il est montré, au niveau de la figure (V.1.(A1-3), les nanomasques sont fabriqués par lithographie électronique en utilisant une résine négative composée par la molécule d'hydrogène silsesquioxane (HSQ). Un contraste très élevé a été obtenu en utilisant en utilisant une tension importante d'accéleration (100 keV), une très petite taille de faisceau avec un courant fixé à 100 pA et une solution de développeur concentrée à 25 %. Les différents types de structure en silicium ont été obtenus par un transfert de masque avec un plasma chloré suivi par l'enlèvement de la résine HSQ en utilisant une solution de HF à 10 %. Des nanostructures différentes sont montrées au niveau de la figure (V.1).(B1-3). Finalement, l'oxydation humide a été réalisée en utilisant un four horizontal (TEMPRESS) à 850°C



Cette figure est extraite de la publication <5>

Figure V.1 Les étapes du procédé de fabrication des différentes nanostructures de silicium étudiées dans ce travail correspondent à des nano-lames, des nanofils et des nano-anneaux. La série A présente des images par microscopie électronique en vue en coupe de masque de résine HSQ : (A1) nano-lame, (A2) nano-pilliers et (A3) nano-anneau ; Séries B(1-3) : images par microscopie électronique après transfert de masque par une gravure au niveau du substrat de silicium ; Séries C(1-3) : images par microscopie électronique après oxydation humide et enlèvement de l'oxyde par attaque HF.

sous un flux mixte de 1.5 L/min. d' O_2 et de 2.5L/min. de H_2. La figure V.1.(C1-3) montre les nano-objets résultant après l'étape d'oxydation par l'étape de gravure humide. En comparant les autres méthodes comme la nanolithographie par AFM basée sur l'oxydation locale <2>, où des nanofils de silicium planaires ultimes ont été fabriqués <3, 4>, le procédé d'oxydation adopté ici est une une approche complémentaire afin de structurer la surface de silicium et ainsi de contrôler l'allure verticale de différentes nanostructures de silicium. Les différentes nanostructures réalisées par cette technique ont été caractérisées finement après le procédé d'oxydation. L'ensemble des différentes images ont été acquises avec un microscope électronique à haute résolution (système ZEISS ULTRA 55 à 10keV, et WD $\sim$ 4 mm). Dans le cas des nanofils de silicium, les diamètres des nanofils oxydés SiNWs (d_{ox}), et après enlèvement de la couche d'oxyde de silicium, (SiO_2) (d_{Si}) ont été mesurés au niveau de la demi-hauteur du nanofil par une vue inclinée. L'épaisseur de SiO_2 (t_{ox}) est estimée par la différence entre la position de la couche de silicium d_{Si} et t_{ox}. Dans le cas des nano-anneaux en silicium, l'épaisseur de la couche d'oxyde de SiO_2 pour des diamètres internes a été évaluée en utilisant des images par le sommet. Finalement, dans le cas de la nanolame, l'épaisseur d'oxyde a été estimée à l'aide d'une vue par le sommet de la structure. Dans le cadre de ce chapitre, une nouvelle compréhension des effets retardés ou auto-limités observés durant l'oxydation de nanostructures est ainsi proposée. En effet, au niveau expérimental, l'oxydation humide thermique de différentes nanostructures de silicium comme les nano-lames, les nano-anneaux concave ou convexe montrent des comportements extrêment différents et complexes. De tels effets ont été étudiés par la modélisation de procédés en étudiant les contraintes générées durant le processus d'oxydation. Mais l'un des soucis principaux est d'estimer proprement un niveau physique et réaliste de contraintes durant l'oxydation. Des effets complexes et subtils au niveau de la formation de contraintes dans les différentes nanostructures de silicium en fonction de leur forme, taille et dimension ont été identifiés et comme on le verra plus tard peuvent

être expliqués par la modélisation. La modélisation de l'oxydation de nanostructures bidimensionnelles (nano-lame) montre elle une relative indépendance aux effets de taille. Le comportement est donc totalement différent pour les nanostructures unidimensionelles (les nanofils) où un accroissement de la contrainte radiale a été mis en lumière. La possibilité d'utiliser les effets d'oxydation retardés d'une manière efficace pour les nanofils verticaux est discutée dans une dernière partie.

V.2.2 Mécanismes d'oxydation retardé

V.2.2 Débat : phénomènes autolimités versus retardés

Comme il a été discuté dans le chapitre précédent, l'introduction de l'ingénierie de contraintes a d'abord était utilisé par l'industrie des semi-conducteurs de manière à augmenter la mobilité dans le canal <6>. Une approche similaire peut être envisagée cette fois, dans le procédé de fabrication où un champ de contraintes peut être considéré comme un outil intéressant afin de permettre un contrôle optimal de la fabrication du nano-objet. L'ingénierie des paramètres du procédé d'oxydation (durée, température) sur l'introduction des contraintes n'est pas réellement bien compris à l'échelle nanométrique et demeure donc un phénomène physique et chimique intéressant. Pour une oxydation sèche et un budget thermique peu élevé, un régime initial rapide où la vitesse d'oxydation décroît rapidement. L'oxydation de petit nano-objets en silicium comme de petites nano-îles <7>, des nano-sphères <8>, des nano-clusters <9> ou des nanofils <10, 11> est connue pour être significativement retardée en comparant la vitesse d'oxydation planaire réalisée avec les mêmes conditions expérimentales. Cet effet d'oxydation retardé est connue pour être plus prononcé avec des nanofils de silicium de diamètre réduit <11, 12> ou des nanostructures de forme triangulaire. Les effets d'oxydation complétement auto-limités suivent le régime retardé où la réaction d'oxydation s'arrête alors complétement à l'échelle atomique et où aucun oxyde supplémentaire est créé malgré une exposition à une ambiance oxydante pendant plusieurs heures <10>. En utilisant le coeur de silicium résultant des effets autolimités, la fabrication de piliers en silicium dans la gamme 2-16 nm <10, 11> et des nanofils horizontaux inférieurs à 8 nm <13> avec un contrôle inférieur à 1 nm a été démontré. En effet, à ces échelles, l'effet physique peut être vu comme un outil technologique capable de contrôler l'allure des nano-objets <14>, la distribution de taille <9>, les propriétés de l'interface <15> et peuvent être implémentés dans de nombreuses applications comme : des transistors sub-nanométriques <16>, l'émission de lumière <17> ou les mémoires flash nanométriques <18, 19>. Néanmoins, seules quelques études expérimentales ont été dédiées à la compréhension de phénomènes qui demeurent fragmentés et limités <10, 20, 21>. Dans le cadre de ce chapitre, les cinétiques d'oxydation ont été étudiées à la fois au niveau expérimental et théorique de manière à améliorer la compréhension des mécanismes retardés ou autolimités et de quantifier le niveau de contraintes générées au niveau de l'interface Si/SiO_2 dans des nanostructures de silicium.

V.2.3 Eclairage expérimental

Généralement, l'oxydation auto-limitée est réalisée expérimentalement dans une ambiance sèche à basse température durant plusieurs heures d'oxydation. L'oxydation humide est caractérisée par une plus grande vitesse de réaction mais une diffusivité plus petite <22> si l'on compare avec les

mécanismes d'oxydation sèche à basse température décrit au début du manuscrit. Généralement, les oxydations autolimitées sont réalisées expérimentalement dans une ambiance sèche à basse température avec plusieurs heures d'oxydation. L'oxydation humide est caractérisée par une vitesse de réaction plus importante mais à une diffusivité plus faible <22> en comparaison de l'oxydation sèche et doit être d'un intérêt particulier afin d'élucider les mécanismes autolimités.

En utilisant une approche de type descendante, grâce aux outils lithographiques, des nanostructures de silicium incluant les nano-lames, les nano-anneaux et les nano-fils ont été fabriqués, avec une résolution importante, comme on peut le voir au niveau de la figure (V.1), et ensuite oxydé à une température de 850°C. L'étude de Kao *el coll.* <23, 24> avec des cylindres de taille micrométrique bidimensionelle a été revisitée dans le domaine nanométrique. Expérimentalement, les cinétiques d'oxydation sont extrêmement dépendantes de la taille et de la géométrie du nano-objet. La figure (V.2.a) résume l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation dans le cas d'un nanofil (SiNWs) convexe ou concave, structures (nanoanneaux en silicium). La vitesse d'oxydation est fortement limitée par la durée d'oxydation et elle est plus rapide dans des structures convexes que dans celles concaves. L'influence de l'effet géométrique avec la durée d'oxydation est plus importante avec des rayons internes plus petits (c'est à dire 70 nm comparé à 430 nm). Dans le cas convexe, une vitesse d'oxydation plus rapide est reliée à des rayons de nano-structures plus importants. Ainsi de manière à étudier expérimentalement l'influence de la dimensionalité de la nanostructure de silicium, des nanolames et des nanofils de hauteur 240 nm ont été oxydés durant 10 et 20 min.. Comme le montre la figure (V.2.b.1), une croissance d'oxyde non-uniforme a été classiquement observée le long des profils de la lame grâce à une grande influence du sommet et des coins au bas de la mésastructure. Pour les cas de nanostructures convexes, une vitesse d'oxydation plus importante est reliée à un plus grand rayon. Les nanostructures, à une dimension avec des diamètres de 40 à 140 nm, démontrent des allures complétement différentes, comme le montre la figure (V.2.b.2) avec la présence d'un phénomène de pincement au bas de la structure. De manière à comparer l'oxydation entre deux structures, l'épaisseur d'oxyde a été mesurée au milieu de la structure verticale décrite par les images SEM et est reportée au niveau de la figure (V.2.b). La croissance d'oxyde au niveau des nanolames de silicium de largeur L est clairement plus large qu'un nanofil de silicium SiNWs avec un diamètre $d = L$. Une cinétique d'oxydation dépendante de la taille observée dans ces structures quelque soit la nanolame est considérée. Ces résultats expérimentaux illustrent que les mécanismes d'oxydation retardés dépendent au niveau nanométrique du nano-objet et, notamment, de i) sa dimension ii) sa taille, et iii) son allure, en fonction du caractère concave/convexe de la surface. Ces dépendances ne peuvent pas être expliquées par le modèle standard de Deal et Grove <25>. Par exemple, une concentration d'oxydant plus large pour les particules les plus petites devraient en principe aboutir à une vitesse d'oxydation plus importante. Deux grandes théories ont été mises en avant permettant d'expliquer les phénomènes physiques et les facteurs d'oxydation autolimités. La première est l'hypothèse de la vitesse de réaction limitée par contraintes <21>. Dans ce cas, la contrainte radiale grandit à l'interface Si/SiO_2 et est assumée être linéairement indépendante de la durée d'oxydation jusqu'à une contrainte critique estimée à plusieurs GPa où la vitesse d'oxydation est complétement négligeable. Ces simulations issues des premiers principes de la mécanique quantique tend à supporter la conclusion que la barrière d'énergie augmente avec la contrainte présente à l'interface Si/SiO_2 <26>. La seconde théorie est le mécanisme de diffusion limitée où une augmentation significative de l'énergie d'activation au niveau de la diffusivité de l'espèce oxydante dans la région fortement

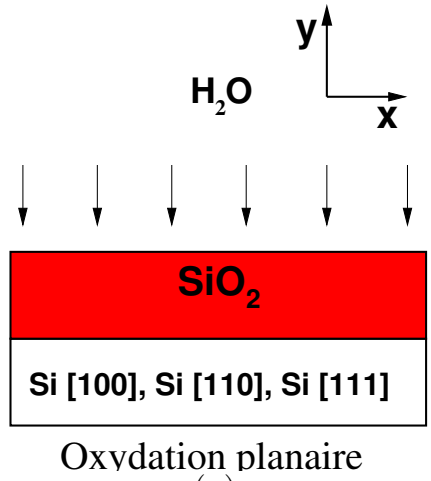
contrainte est également souvent avancée <10> et un nouvel modèle cinétique d'oxydation basée sur une variation de l'énergie d'activation le long de la région fortement contrainte a été proposé <27>. Ce point est également supporté par les simulations atomistiques où une augmentation de la densité (2.7 g/cm^2) est prédite par les simulations en dynamique moléculaire <28>. Selon les simulations issues des premiers principes de la mécanique quantique <29>, des oxydes de silicium sous contraintes compressives montrent des barrières en terme d'énergie d'activation pour la diffusion et du volume d'incorporation de l'oxygène. Dans ce cadre, l'origine des effets autolimités serait le flux d'espèces oxydantes à l'interface Si/SiO_2 qui est limité par l'influence des contraintes que ce soit au niveau du processus de diffusion ou de son incorporation dans l'oxyde. Malgré le fait qu'un niveau inconnu et peut être important de contraintes durant la réaction est introduit, aucune détermination quantitative des contraintes mécaniques durant le procédé d'oxydation n'a été entreprises et c'est probablement l'aspect intéressant de cette étude.

V.3 Recalibration des paramètres de l'oxydation humide du silicium

Malgré certains efforts dans cette direction <30>, la modélisation de l'oxydation 3D demeure un problème complexe. En premier lieu, la dépendance non-linéaire par les contraintes de certains paramètres clefs (coefficient de réaction, diffusivité dans l'oxyde, viscosité) est difficile à traiter rigoureusement <31, 32>. Ensuite, la description de l'évolution de l'interface Si/SiO_2 en utilisant les éléments finis a toujours été problématique <33, 34>. La réalisation d'une simulation complète et physique tridimensionelle sur des structures nanométriques a toujours été un challenge au niveau de la simulation. De manière à surmonter ces différents problèmes, une approche pragmatique a été suivie. En premier lieu, un modèle fiable bidimensionnel viscoélastique d'oxydation a été appliqué à l'études des nano-lames (structure bidimensionnelle). Ensuite, un modèle d'oxydation analytique qui permet de décrire les effets d'oxydation de cylindre en silicium <32> a été implémenté. Malgré ces quelques limites, les deux approches observées se sont révélées complémentaires de manière à supporter ces études expérimentales. La figure (V.2) résume d'une manière schématiques les différents systèmes utilisés.

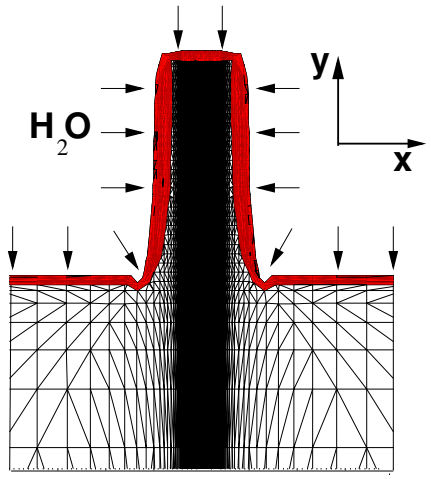
	$(B/A)_0$	$E_{(B/A)}$	f_{100}	f_{110}	f_{111}
	(μm/min)	(eV)			
Standard	2.058 10^{04}	1.17	1	1.676	1.394
Modif.	2.058 10^{04}	1.17	1	2.25	1.57

Table V.1 Les préfacteurs $(B/A)_0$ et les énergies d'activation $E_{(B/A)}$ pour l'expression en loi d'Arrhénius pour le terme linéaire du modèle de Deal et Grove. Les paramètres standard au niveau des simulateurs technologiques et les paramètres modifiés de manière à prendre en compte les effets d'orientation sont donnés respectivement pour les premières et secondes lignes du tableau.



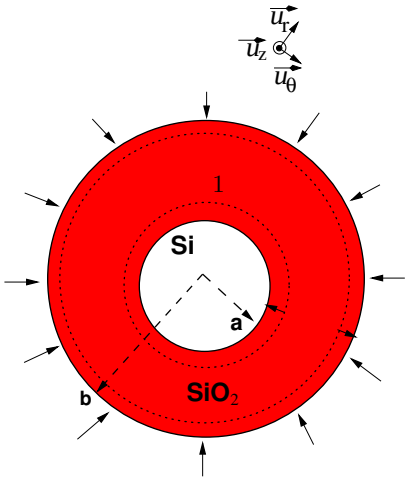
Oxydation planaire

(a)



Oxydation nanolame

(b)



Oxydation structure cylindrique

(c)

Figure V.2 Schéma des différents systèmes considérés dans ce travail. a) la figure décrit l'oxydation planaire du silicium massif afin de simuler la croissance de l'oxyde considérée dans ce travail. b) décrit l'oxydation bidimensionnelle de nanolames où des simulations à base d'éléments finis ont été réalisées afin de prédire la forme complexe du film d'oxyde. (c) la figure présente la géométrie cylindrique utilisée pour la simulation de l'oxydation du nanofil. Un nanofil de longueur infinie est considéré ce qui est une approximation importante de cette étude.

V.3.1 Effect d'orientation et oxydation planaire

L'orientation du substrat de silicium est connue pour influencer d'une manière significative la vitesse d'oxydation <35>. Néanmoins, à l'échelle nanométrique, il est réellement difficile de séparer l'influence de l'orientation cristalline des autres contributions comme la géométrie ou les effets de contraintes. De manière, à éluder l'influence des effets d'orientation, des expériences d'oxydation humide du silicium massif ont été réalisées sur les trois orientations différentes (100), (110) et (111). La figure (V.3.a) compare les différentes cinétiques expérimentales d'oxydation (points rouges) avec les cinétiques standard de Deal et Grove issues des paramètres classiques utilisés par les logiciels de simulateurs de procédés (lignes pointillés en rouge). Un comportement quasilinéaire est observé pour les différentes cinétiques selon l'orientation cristalline, indiquant que le procédé d'oxydation pour du silicium massif planaire est clairement limité par la réaction. L'impact des effets d'orientation est dans l'ordre suivant : $v(110) > v(111) > v(100)$ en fonction de l'orientation du substrat. Une expérience similaire au niveau de la température la plus basse ($785°C$) a été réalisée par Ngau *et coll.* <36>. Les données expérimentales sont reportées au niveau de la figure V.3.a). Néanmoins, le curieux croisement observé entre les vitesses pour l'orientation (100) pour les vitesses $v(100)$ et $v(111)$ par Ngau *et coll.*. n'est pas observé dans les expériences réalisées au sein du laboratoire. Ceci peut probablement s'expliquer par l'utilisation de durées d'oxydation plus faibles par rapport à l'étude correspondante.

Du point de vue de la modélisation, l'influence de l'effet de l'orientation cristalline sur la vitesse d'oxydation est directement reliée au nombre de liaisons silicium disponible au niveau de l'interface Si/SiO_2 <37>. Les cinétiques d'oxydation sont bien décrites seulement pour le cas de l'orientation (100), où l'augmentation observée dans le cas de l'orientation (110) est sous-estimée spécialement dans le régime à courte durée. Les mécanismes physiques responsables des effets d'oxydation demeurent obscurs. La variation de la contrainte intrinsèque selon l'orientation du substrat <38>est une explication plausible <36> mais une influence possible au niveau de la densité de sites atomiques disponibles au niveau de l'interface ne peut pas être éludée <37>. Empiriquement, une description sommaire est réalisée puisque il a été fait l'hypothèse que le coefficient linéaire (B/A) est augmenté d'un certain facteur pour les orientations (110) et (111). Ces différents préfacteurs associés aux différent plans cristallins ont été recalibrés de manière à minimiser l"erreur moyenne quadratique normalisée entre l'épaisseur théorique et expérimentale qui est résumé au niveau du tableau (V.1). Le coefficient linéaire pour ces deux orientations spécifiques est donné par :

$$\begin{cases} \left(\frac{B}{A}\right)_{(110)} = 2.25\left(\frac{B}{A}\right)_{(100)} \\ \left(\frac{B}{A}\right)_{(111)} = 1.57\left(\frac{B}{A}\right)_{(100)} \end{cases} \tag{V.1}$$

L'influence de l'orientation du silicium sur le terme linéaire et le comportement complexe au niveau de la vitesse d'oxydation demeure en partie inexpliqué. Le fait que l'oxydation planaire est loin d'être une configuration de référence exempt de contraintes <38, 39, 40> comme décrit par le modèle de

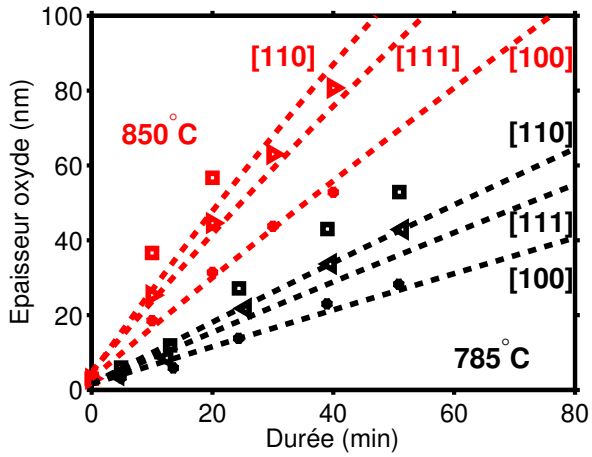
Deal et Grove peut être une explication possible. Une solution pragmatique, souvent adoptée, est la recalibration du coefficient linéaire sur des expériences diverses et variées. La figure V.3.b) montre qu'un bon accord peut être obtenu avec une erreur moyenne quadatrique inférieure à 1 nm pourvu que les deux paramètres standards soient proprement recalibrés.

V.3.2 Effet oxydation concave/convexe et nanostructure cylindrique

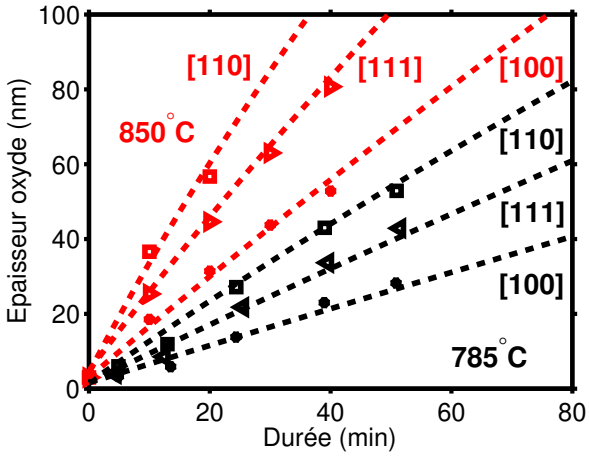
Finalement, les effets géométriques (forme concave/convexe) ont été étudiés sur de large nanostructures de manière à limiter les effets de taille. Dans de nombreux travaux précédents <23, 24, 41, 42, 43, 44>, l'étude de surface de silicium structurée à l'échelle micro-métrique est presque intégralement reliée au développement de structures d'isolation pour des transistors silicium comme des oxydations locales (LOCOS) <45>, et plus tard, des procédés d'isolation par tranchées (STI). L'impossibilité de décrire les surfaces oxydées et retardées avec le modèle de Deal et Grove <43> mis en œuvre ont abouti à l'introduction d'un modèle d'oxydation de Deal et Grove généralisé comme le montre les équations (eq. V.2, V.3). Malgré le raffinement progressif de ce modèle généralisé qui a également été utilisé au chapitre précédent, cette étude met en lumière les limites en terme de paramètrisations actuelles pour les outils de simulation de procédés. Les variations expérimentales observées pour l'épaisseur d'oxyde pour des nanostructres concave/convexe ont été caractérisées au niveau de la figure (V.4). En premier lieu, les effets d'oxydation retardés dans ces nanostructures ont été aisément illustrées lorsque l'on compare avec les cinétiques d'oxydations pour du silicium massif orienté (110). La vitesse d'oxydation doit également être caractérisée sur le côté latéral de la nanostructure cylindrique. En considérant la même gamme d'expériences d'oxydation, le cas planaire montre que les cinétiques d'oxydation linéaires tandis que l'évolution parabolique. Les géométries concaves/convexes montrent des comportements différents durant le procédé d'oxydation en accord avec le travail de référence de Kao *et coll.* <23> sur une échelle micrométrique. L'oxydation pour une nanostructure concave ou convexe montre que les effets d'oxydation retardés sont exacerbés dans le cas concave. Au moins un facteur de réduction entre 1.8 et 2 peut être observé en terme de vitesse de croissance d'oxyde pour des nanostructures concaves par rapport à celles convexes.
Les principales cinétiques d'oxydation ont été simulées en utilisant un modèle plastique décrit dans la section (V.6) et les paramètres standards utilisés dans des outils de simulation décrit dans la section (V.4.1). Comme il a été présenté au niveau de la figure (V.4.a), les effets d'oxydation retardés pour des nanostructures convexes sont décrit d'une manière très fine. Comme il a été montré précédemment, l'effet principal prédit par la simulation est une augmentation de la contrainte radiale durant l'oxydation qui diminue le coefficient de réaction. D'un autre côté, les effets d'oxydation retardés dans le cas concave sont très surestimés par le modèle. Pour les plus petites nanostructures, un régime d'oxydation complétement limité est prédit, ce qui n'est pas expérimentalement le cas. Il peut être noté que la plus grande erreur est observée pour la nanostructure la plus grande où l'impact de la contrainte doit être plus faible. Le facteur principal de désaccord entre l'expérience et la simulation est identifiée pour le cas concave où l'effet de pression hydrostatique sur la diffusivité de l'oxygène est :

$$D^P = D \exp\left(\frac{-PV_d}{k_B T}\right). \tag{V.2}$$

Le volume d'activation de la diffusivité traduit l'influence de la pression hydrostatique en fonction du paramètre (V_d=75 Å) utilisé comme référence dans de nombreuses études <41, 44> et correspond



(a)



(b)

Figure V.3 Influence de l'orientation du substrat pour des oxydations humides réalisées au sein du laboratoire à 850°C. Les données expérimentales de Ngau *et coll.* réalisées à basse température (785°C) sont décrites à l'aide de symboles <36> tandis que les résultats de simulation sont donnés en ligne pointillée. (a) présente les résultats de simulation pour des lignes en pointillé et pour l'approche standard de type Deal et Grove tandis que la figure (b) souligne l'accord entre les résultats de modélisation donnés en lignes pointillées de manière à prendre en compte l'influence de l'oxydation accélérée dans le régime ultra-court.

Table V.2 Les deux mécanismes physiques principaux gouvernant les effets d'oxydation retardés ou auto-limités en fonction des tailles décroissantes de nano-objets.

Caractère	σ_r	P	Mécanismes physiques
Convexe	$\nearrow$	$\ll$	Coefficient de réaction limité
Concave	$\ll$	$\nearrow$	Mécanisme de diffusion limité height

à la paramètrisation standard utilisée dans de nombreux simulateurs commerciaux. Comme il a été montré au niveau de la figure (V.4.a), ce paramètre tend à surestimer les effets de diffusion limités. Peut-être qu'en contraste, la figure (V.4.b) illustre le fait qu'à la fois les effets d'oxydation retardés dans des structures concaves ou convexes peuvent être décrits si le volume d'activation est réduit à 45 Å^3.

V.4 Simulation de procédé bidimensionnelle

V.4.1 Modélisation

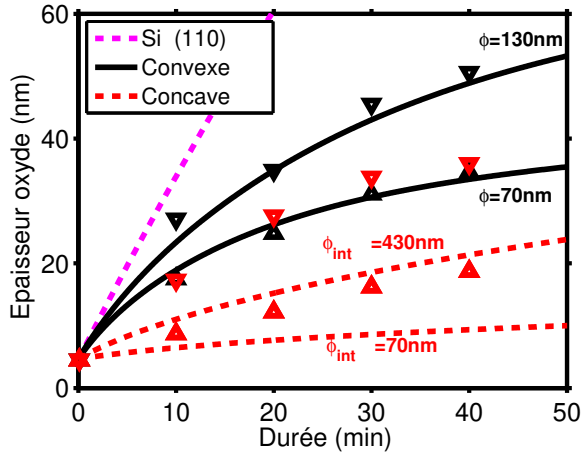
Les simulations de procédés basées sur des élements finis (FEM) ont été entreprises dans cette étude de manière à améliorer la compréhension des effets de dimension observés expérimentalement à l'échelle nanométrique dans une structure à base de nano-lames comme il est montré dans la figure (V.2.b). La simulation de procédés <46> basée sur des éléments finis et notamment le simulateur TSUPREM-4 ont été utilisé. Un large nombre de structures nanolames correspondant à l'ensemble de l'allure expérimentale fourni par la charactérisation SEM ont été simulées <47>. Comme il a discuté par une autre étude <48>, la plupart des simulateurs de procédés ne permettent pas de décrire l'allure de la nanostructure résultant du procédé d'oxydation. De manière, à améliorer la prédictivité de la vitesse de croissance d'oxyde pour l'orientation (110) et (111), le coefficient linéaire d'oxydation a été recalibré comme discuté dans la section (V.3.1). Au niveau de la position (x,y) de l'interface Si/SiO_2, la vitesse d'oxydation est donnée par l'équation suivante (V.3) <49> :

$$v(x,y) = \frac{(\alpha - 1)}{N} k_{Si}(x,y) C(x,y) \vec{\eta}(x,y) \tag{V.3}$$

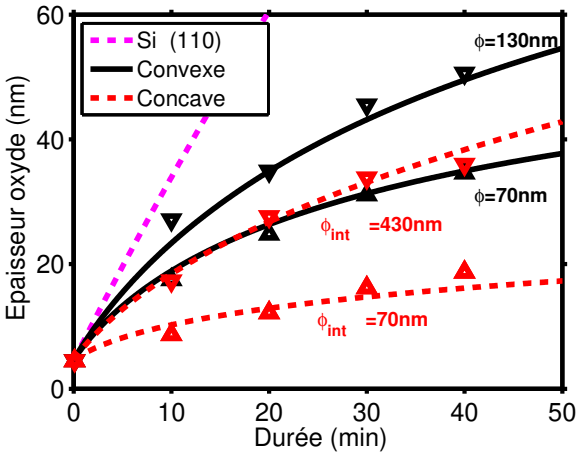
où α est le facteur traduisant l'expansion de volume du silicium au dioxyde de silicium ($\alpha = 0.44$), $\vec{\eta}(x,y)$ est la direction normale à l'interface Si/SiO_2, N est le nombre de molécules oxydantes incorporées par unité de volume dans l'oxyde.

Dans ce formalisme, la vitesse d'oxydation est directement reliée à la constante linéaire du modèle de DEAL et GROVE par l'introduction de C^*, la solubilité de l'espèce oxydante dans l'oxyde de silicium :

$$k_{Si} = (B/A)\frac{N}{C^*} \tag{V.4}$$



(a)



(b)

Figure V.4 Le comportement expérimental pour des nanostructures de silicium concaves et convexes à 850 °C (symboles). Les effets d'oxydation retardés dans le cas concave/convexe prédits par l'approche analytique en utilisant les volumes standard d'activation des outils de modélisation basés sur le modèle viscoélastique <41> (V_d=75 Å^3). La comparaison des effets d'oxydation retardés dans le cas convexe/concave prédit par une approche analytique en utilisant les volumes d'activation utilisés dans ce travail (V_d=45 Å^3) (lignes).

Comme il a été observé par Kao *et coll.* <23, 24> dans le cadre de l'oxydation humide d'un cylindre micrométrique, l'influence de la contrainte normale σ réduit la vitesse d'oxydation de la manière suivante :

$$\begin{cases} (B/A)^{\sigma} = (B/A)\exp\left(\dfrac{-\sigma V_k}{k_B T}\right) & \text{for } \sigma < 0 \\ (B/A)^{\sigma} = (B/A) & \text{for } \sigma \geq 0 \end{cases} \tag{V.5}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température d'oxydation en Kelvin, V_k correspondant au volume d'activation.

$$D = B_0(T) \cdot \frac{N}{2C^*} \tag{V.6}$$

La vitesse d'oxydation $v(x,y)$ est ainsi gouvernée par la concentration d'espèce oxydante à l'interface, qui elle-même dépend de la diffusivité de l'espèce oxydante dans l'oxyde. Dans ce cas, les contraintes sont influencées par la concentration en espèce oxydante à l'interface qui lui-même est gouverné par la diffusivité des espèces oxydantes dans l'oxyde. Dans ce cas, les contraintes sont décrites par la pression hydrostatique $P = -0.5 \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ localisée dans l'oxyde :

$$\begin{cases} D^P = D\exp\left(\dfrac{-PV_d}{k_B T}\right) & \text{for } P > 0 \\ D^P = D & \text{for } P \leq 0 \end{cases} \tag{V.7}$$

Cette équation peut être vue comme une manière d'incorporer l'influence des changements de densité sur la diffusivité dans l'oxyde [1]. Ainsi, les effets d'oxydation dépendant des contraintes doivent être pris en compte et l'oxydation est clairement limitée par le coefficient de réaction ou par l'apport d'espèces oxydantes au travers de réduction de diffusivité. Pour des simulations bidimensionelles, des paramètres d'oxydation dépendant des contraintes sont utilisées, mais le problème principal est de décrire d'une manière précise le comportement mécanique du système Si/SiO_2 et, d'une manière plus spécifiquement, la relaxation des phénomènes mécaniques mis en jeu au cours de la réaction du SiO_2. Une approche viscoélastique est communément utilisée de manière à modéliser la relaxation par des phénomènes plastiques des contraintes dans l'oxyde <41> gouvernée par la viscosité η :

$$\eta(\tau) = \eta_0 \frac{(\tau/\sigma_c)}{\sinh(\tau/\sigma_c)} \tag{V.8}$$

où τ est la contrainte de cisaillement, σ_c est la contrainte critique de cisaillement et η_0 la valeur de la viscosité pour un oxyde non contraint. Il doit être souligné que l'ambiance oxydante a une influence majeure sur la viscosité de l'oxyde et, par conséquent, sur les contraintes générées durant l'oxydation. L'incorporation du radical hydroxyl dans l'oxyde de silicium (SiO_2) décrit par l'équation

1. Initiallement, dans la litérature, le modèle assumé est que la diffusivité dépend de la contrainte volumétrique ϵ_v avec $D = D_0 \exp(a\epsilon_v)$. Cette contrainte volumétrique dépend linéairement de la pression si une faible variation de la pression appliquée est considérée <50>.

(V.8), est d'une importance particulière puisque l'oxydation humide est caractérisée par une valeur de viscosité très importante pour un oxyde non contraint <51, 52>. L'une des difficultés principales réside dans l'introduction de la dépendance des contraintes sur la viscosité qui génère de larges instabilités numériques <53>. Néanmoins, si l'on néglige ces phénomènes de relaxation plastique, décrit par l'équation (eq. V.5), il est souvent nécessaire de considérer une viscosité bien plus faible <54>. L'une des conséquences est la sous-estimation des niveaux de contraintes générés pour le nano-objet sujet à des contraintes modérées, comme décrit dans la section (V.5) dans le cas de l'oxydation de nano-lames. Dans le cas des simulations bidimensionnelles, la variation des contraintes de cisaillement et son influence sur la viscosité ne sont pas résolues d'une manière autocohérente, ce qui limite le domaine de validité au niveau de simulation à des niveaux de contraintes très largement en dessous de σ_c. De manière, à modéliser l'oxydation des nano-objets avec des géométries cylindriques, le modèle étendu de Deal et Grove <24> en coordonnées cylindriques a été utilisé <24>. Le taux de croissance v au niveau de l'oxydation humide est donné par l'équation (V.9) :

$$v = \frac{(\alpha - 1)C^*}{N} \frac{1}{\frac{1}{k^{\sigma}_{Si}} \pm \frac{a}{D^p} \log\left(\frac{b}{a}\right)} \tag{V.9}$$

avec respectivement a (b) ; le rayon interne (externe) du cylindre, α correspond au facteur d'expansion du silicium à la conversion d'oxyde (2.25). N est le nombre de molécules oxydantes incorporées dans un volume d'oxyde de silicium ; le + dénotant une surface convexe (concave). Cette équation prend classiquement en compte la courbure de la surface qui a une influence sur la concentration d'espèce oxydante et la configuration convexe (concave), l'augmentation (décroissance) de la concentration. Dans le cadre de notre approche, à la fois le coefficient de réaction k^{σ}_{Si} au niveau de l'interface Si/SiO_2 et la diffusivité dans l'oxyde de silicium D_{SiO_2} sont dépendant des contraintes. Ces dépendances sont prises en compte et l'oxydation est limitée par le coefficient de réaction et/ou la fourniture d'espèces oxydantes à travers une diffusion réduite. Le mécanisme dominant qui dépend de la géométrie du nano-objet sera décrit plus tard. Le coefficient de réaction k^{σ}_{Si} est directement proportionnel à la constante linéaire $(B/A)_{[110]}(T)$ ((5.18 10^{-09} nm/s à 850°C) défini dans l'approche de Deal et Grove en introduisant C^*, la solubilité de l'espèce oxydante au niveau de l'oxyde de silicium et est ainsi fortement dépendant de la composante radiale des contraintes à l'interface Si/SiO_2 :

$$k^{\sigma}_{Si} = \frac{N}{C^*} \cdot (B/A)_{[110]}(T) \exp\left(\frac{\sigma_r V_k}{k_B T}\right) \tag{V.10}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température d'oxydation et V_k (15 Å^3) correspond au volume d'activation. Une contrainte radiale compressive ($\sigma_r < 0$) décroît avec la constante linéaire d'oxydation. Le terme $(B/A)_{[110]}(T)$ prend en compte l'influence de l'orientation crystalline [110] ainsi que le facteur prenant en compte les effets d'orientation qui ont été calibré avec les expériences d'oxydation planaire [2]. Ensuite, la diffusivité de l'espèce oxydante D_{SiO_2} :

$$D_{SiO_2} = \frac{N}{2C^*} \cdot B(T) = \frac{N}{2C^*} \cdot B_0(T) \cdot \exp\left(\frac{-PV_d}{k_B T}\right) \tag{V.11}$$

2. Une attention particulière a été portée afin de mesurer l'épaisseur d'oxydation le long de cette orientation pour les différent nano-objets étudiés.

est linéairement dépendant de la constante initiale parabolique $B_0(T)$ (2.68 10^{-13} nm^2/s à 850°C) et est ainsi limité par une pression hydrostatique compressive ($P > 0$) où $P = -0.5 \cdot (\sigma_r + \sigma_\theta)$ dans l'oxyde de silicium (V_d=45 Å^3). Une pression tensile augmente la diffusivité jusqu'à une limite arbitraire fixée à 20 %. Ces hypothèses sont souvent estimées être équivalentes à une dépendance de la diffusivité avec la densité d'oxyde <44>.

V.4.2 Modélisation unidimensionelle

Un problème majeur dans la modélisation de l'oxydation est une description propre du comportement mécanique de l'oxyde de silicium, comme le montre la figure (V.3) et sa capacité à stocker ou à dissiper l'énergie mécanique. Une défaut majeur est observé pour l'approche visqueuse <24, 55> pour nos conditions expérimentales (basse température, de larges taux de déformation) puisque la contrainte compressive radiale au niveau de l'interface est inversement proportionnelle au rayon de courbure du nano-objet. Dans le cas de l'oxydation cylindrique, il a été montré que le comportement visqueux mécanique considéré dans le travail de KAO *et coll.* <24> surestime très largement le niveau de contraintes <31> et peut atteindre des valeurs complétement non physiques. Les simulations atomistiques, et en particulier les simulations par dynamique moléculaire, doivent aussi être prises avec une grande précaution sur les effets d'oxydation auto-limités <28, 56, 57>, et ceci à cause d'une description du champ de contraintes, et les niveaux de contraintes prédits sont souvent surestimés d'un ordre de degré d'amplitude <58>. La raison principale est que des réarrangements atomiques irréversibles avec de larges forces de cisaillement sont négligés <59>. Ces flux de défauts localisés introduit dans une relative matrice rigide amorphe augmentent la fluidité d'un matériau. Cet écoulement plastique a été décrit par une viscosité dépendante du cisaillement <60> et vaut :

$$\eta(\tau) = \eta_0(T)\frac{\tau/\sigma_c}{\sinh(\tau/\sigma_c)} \tag{V.12}$$

où $\eta_0(T)$ est la viscosité pour des contraintes faibles, τ est la contrainte de cisaillement et σ_c est le niveau de contraintes critiques où un écoulement visqueux devrait apparaître (1 GPa). La valeur pour des niveaux de contraintes faibles vaut 1.4×10^{18} Poisse à 850°C qui est considéré comme caractéristique d'un oxyde humide pour une viscosité élevée induit par la présence de composants (OH) <52>. Dans cette image physique, le comportement mécanique de l'oxyde de silicium lors de la réaction et avec de larges forces est influencé par la contrainte de cisaillement τ qui est plus fluide et décroît la viscosité de l'oxyde de silicium η. En réaction, les différentes composantes des contraintes sont réduites tandis que dans le même temps, la croissance d'oxyde v au niveau de l'interface est ralenti. Différents travaux <41, 44> ont considéré une viscosité dépendante de la contrainte de manière à introduire des effets de plasticité. Il peut être noté que l'expression de la contrainte de cisaillement :

$$\tau(r) = \frac{2\eta a\nu}{r^2} \tag{V.13}$$

avec la vitesse d'oxydation (Eq. V.10), la viscosité dépendant de la contrainte (Eq. V.12) et finalement la contrainte de cisaillement (Eq. V.2) sont couplées les uns avec les autres. Le fait que

l'ensemble de ces équations doivent être résolues de manière auto-cohérente est souvent négligé dans la littérature. En suivant, l'approche de Rafferty *et coll.* <32>, la contrainte de cisaillement (τ), la composante radiale (σ_r) et tangentielle (σ_θ) du champ de contraintes au niveau du dioxyde de silicium dans la structure cylindrique (voir par exemple V.1.b) peuvent être exprimées comme :

$$\begin{cases} \tau(r) = \sigma_c \sinh^{-1}\left(\dfrac{2R^2}{r^2}\right) \\ \sigma_r(r) = \pm\frac{1}{2}\sigma_c\left[\left(\ln\dfrac{R^2}{b^2}\right)^2 - \left(\ln\dfrac{R^2}{r^2}\right)^2\right] \\ \sigma_\theta(r) = \sigma_r(r) - 2\tau(r) \end{cases} \tag{V.14}$$

avec les paramètres réduits suivant $R = \sqrt{\frac{4\eta_0 av}{\sigma_c}}$. En comparaison avec une approche visqueuse standard <24> qui considère une viscosité constante, l'accumulation de contraintes radiales montre une dépendance logarithmique en fonction du rayon de courbure qui nous donne l'opportunité d'étudier l'oxydation de nanostructures de forme cylindrique. Les effets retardés ou auto-limités ont été étudié en utilisant un modèle plastique. La figure (V.4.a) montre l'influence du caractère concave ou convexe sur les effets d'oxydation retardés. Comme il est montré au niveau de la figure (V.4.b), une augmentation substantielle et non-linéaire est observée pour la composante compressive radiale au niveau de l'interface Si/SiO_2 jusqu'à un certain nombre de GPa avec une pression initiale hydrostatique tensile (médaillon au niveau de la figure (V.4.b). Ces élements indiquent clairement que le processus d'oxydation est limitée par la réaction. Cette situation est ainsi totalement différente du cas concave où une accumulation de contraintes compressives radiales demeure limité mais une pression hydrostatique compressive importante influence clairement la diffusivité de l'espèce oxydante. Dans ce cas, le facteur majeur limitatif est le mécanisme de diffusion qui réduit le flux d'espèces oxydantes. Un phénomène d'oxydation quasi limitée pour une structure concave de 70 nm est observé et peut être relié à la simultanéité d'un régime limité au niveau de la réaction et de la diffusion. Comme il est résumé au niveau de la section (V.2), le mécanisme retardé dominant sur la forme de la surface peut être expliqué par les variations des composantes du champ de contraintes à l'interface Si/SiO_2 en accord avec les résultats précédents <24>.

Ensuite, la figure (V.5.a) compare les cinétiques expérimentales des nanofils de silicium (symbole) pour différents diamètres et la modélisation. Comme on peut le voir, ces données expérimentales sont bien décrites par la modélisation de l'oxydation plastique du silicium. Bien qu'étant proche des cinétiques d'oxydation linéaire dans le régime ultra-fin, les cinétiques révélent un régime retardé et dépendant du diamètre avec un des effets d'oxydation quasi limités pour les nanofils les plus fins. La figure (V.5.b) donne une prédiction de l'évolution du champ de contraintes durant la réaction. De large effets non-linéaires d'accumulation du champ de contraintes en fonction de la durée d'oxydation pour des contraintes radiales compressives en dessous de 3 GPa ont été obtenues mais ces niveaux demeurent compatibles avec des contraintes interfaciales limitées dans des nanofils fabriqués par VLS en utilisant la microscopie par force atomique <61>. Ce résultat démontre clairement que l'accumulation de contraintes n'est pas linéaire dans le temps comme il a été fait l'hypothèse dans une étude avec un objectif équivalent <21>. Dans le même temps, une large relaxation pour les contraintes tangentielles sont reportées de quelques GPa à seulement quelques MPa (médaillon au niveau de la figure (V.5.b) tandis que la contrainte compressive de cisaillement demeure, elle, relativement constante le long de la valeur critique $\sim$ 1GPa utilisée au niveau de l'équation (V.1). Des évolutions similaires concernant la

contrainte de cisaillement ont été observées au niveau de la simulation de contraintes viscoélastiques de cylindre de silicium dans la gamme du micromètre <41>. Ces simulations expliquent bien les différences en terme de comportement entre les nanolames et les nanofils puisque les simulations à base d'éléments finis estiment une accumulation bien plus faible de contraintes dans la nanolame. Finalement, l'origine physique des effets d'oxydation retardés observé dans le nanofil en fonction du diamètre est discuté. La référence (V.6.a) montre les variations linéaires pour la gamme expérimentale correspondante. Une forte diminution du coefficient de réaction avec une accumulation des contraintes radiales en fonction du diamètre des nanofils est observée. Cette dernière peut être directement corrélée à l'accumulation de contraintes décrit au niveau de la figure (V.6.c). Cet effet génère les effets retardés initiaux observés dans l'oxydation des nanostructures convexes. D'un autre côté, la figure (V.6.b) présente, cette fois ci, l'évolution du coefficient parabolique avec les diamètres des nanofils (NW). Une diminution du terme parabolique est observée après un délai significatif qui peut être liée à la relaxation des contraintes tangentielles, comme il est montré au niveau de la figure (V.6.c). L'effet de diffusion limitée généré par une pression hydrostatique compressive est probablement bien plus difficile à contrôler du point de vue technologique en fonction du temps et de la dépendance du diamètre (V.5.b). Le régime quasiment autolimité observés au niveau de l'oxydation humide pour le nanofil le plus fin (40 nm) peut être expliqué par la coexistence des deux mécanismes (réaction et diffusion). La figure (V.6.d) illustre l'effet de la relaxation plastique comme une réduction considérable de la viscosité initiale ($\eta(\tau)/\eta_0 \ll 1$) réduisant le niveau de contraintes de cisaillement à l'aide de l'équation V.2 qui demeure au niveau de la limite critique plastique de 1 GPa. En premier lieu, une image physique raisonnable est fournie avec une accumulation dans des nanofils au niveau de l'interface Si/SiO_2. De plus, l'amplitude des contraintes responsables des effets retardés ou quasi-limités est aussi compatible avec l'absence de défauts mécaniques caractéristiques <62> d'énormes contraintes mécaniques (supérieures à plus d'une dizaine de GPa) excédant la limite plastique des nanofils de silicium.

En conclusion, les cinétiques d'oxydation retardés ou quasi limités ont été étudiées à l'échelle nanométrique pour les différents nano-objets de silicium. Nous avons démontré expérimentalement l'influence de la dimension, de la taille et de l'allure du nano-objet sur le comportement de l'oxydation. L'ensemble de ces effets semblent liés à l'accumulation d'une contrainte interfaciale au niveau de l'interface Si/SiO_2. Pour les nanofils de silicium, étant donné le niveau de déformation sous étude, la modélisation des aspects montre que la dissipation de l'énergie mécanique dans l'oxyde de silicium à travers la relaxation plastique demeure gigantesque, de manière à estimer (i) une accumulation de contraintes à l'interface et ii) une vélocité d'interface. De manière, à prendre en compte l'effet des contraintes au niveau de l'interface Si/SiO_2 responsable des effets d'oxydation limités ou retardés, une dépendance est souvent introduite au niveau des mécanismes de réaction ou de diffusion limités mais ceux-ci dépendent en partique de nombreuses conditions expérimentales. En particulier, l'utilisation de basses températures au niveau de l'oxydation humide permet de mieux contrôler la réaction d'oxydation par la contrainte compressive radiale mais pas perfaitement par les phènomènes de la relaxation plastique. En premier lieu, dans ce cas particulier, les processus physiques gouvernés par les contraintes peuvent être utilisées pour un contrôle optimal de l'allure des nanofils <1> et ensuite comme source intentionelle de contraintes pour l'ingénierie de la mobilité des nanofils <63, 64>.

Les effets auto-limités <7, 10, 11, 21, 27> ou retardés <65> au niveau de l'oxydation dans des nanostructures de silicium sont un outil technologique, de manière à réaliser une ingénierie des nano-

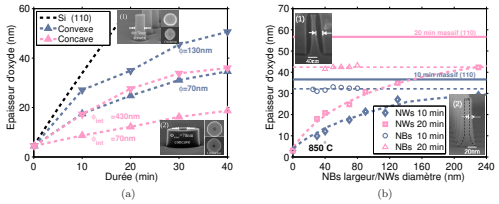


Figure V.5 (a) Convexe vs concave : les différents symboles présentent les épaisseurs expérimentales pour les nanofils de silicium (nanostructure convexe) avec des diamètres de 70 nm, 130 nm et des nano-anneaux de silicium (nanostructure concave) avec des diamètres intérieurs de 70 et 430 nm en fonction de la durée d'oxydation. (b) Comparaison entre l'épaisseur d'oxyde au milieu du sommet des nanolames de silicium et les nanofils pour une oxydation humide de 10 et 20 min. à 850°C. La tendance expérimentale est décrite par des lignes en pointillées. Image SEM en médaillon : (1) les nanolames de silicium (vue par section), (2) les nanofils de silicium (vue inclinée) après oxydation où la position utilisée pour mesurer l'épaisseur d'oxyde est reportée.

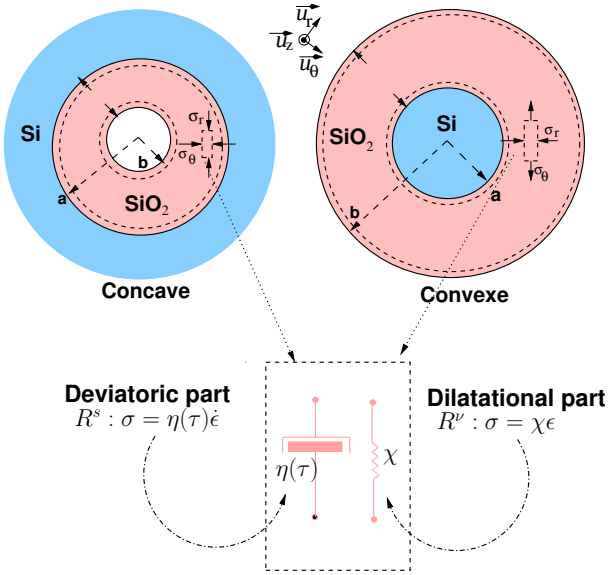
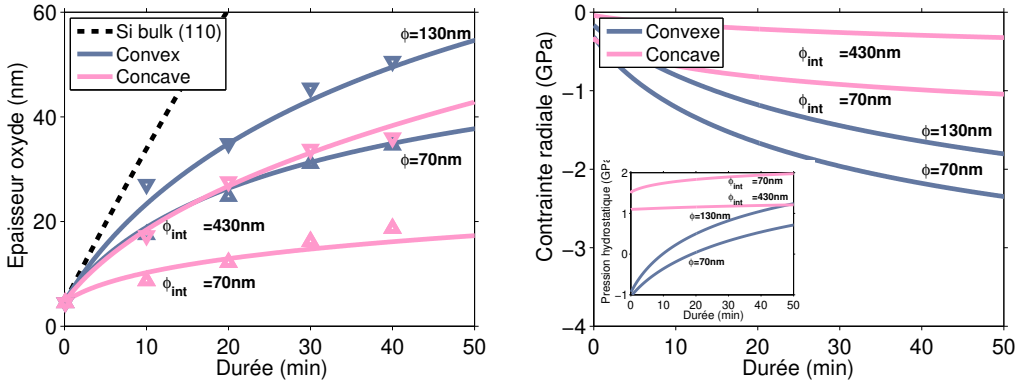
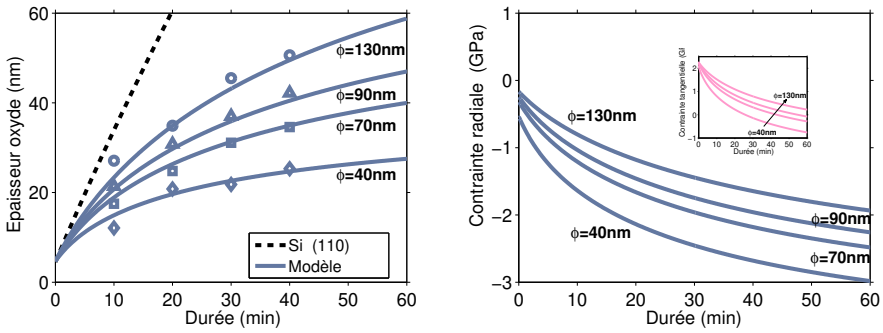


Figure V.6 Principe schématique des nanostructures concaves et convexes sous oxydation et champ de contraintes résultant dans l'oxyde de silicium. Une composante compressive radiale est créée dans les deux cas où une composante tangentielle est initialement compressive (resp. tensile) dans le cas concave (resp convexe). La contrainte dans l'oxyde peut être divisée entre deux composantes (la partie déformation pure et la partie correspondant au déviateur associée à des modifications de forme. La partie déformation pure (hydrostatique) est souvent négligée par rapport à la partie déviatrice en ce qui concerne la mécanique du SiO_2 et de l'amortisseur utilisé afin de décrire la relation utilisée entre déformation et contrainte) ; les effets de plasticité sont introduits en considérant une viscosité non linéaire dépendant de la contrainte en cisaillement $\eta(\tau)$.



(a) (b)

Figure V.7 a) Modélisation des aspects concaves/convexes de l'oxydation en utilisant un modèle plastique. b) Evolution de la composante théorique radiale σ_r au niveau de l'interface Si/SiO_2. Le graphique en médaillon fournit l'évolution de la pression hydrostatique durant l'oxydation pour les différentes nanostructures.



(a) (b)

Figure V.8 a) Dépendance de cinétiques d'oxydation de nanofils de silicium à 850°C (symboles expérimentaux et lignes continues) en fonction du diamètre des nanofils SiNWs et pour les différentes durées d'oxydation. (b) décrit l'évolution de la composante radiale des contraintes. Le médaillon (1) montre une large relaxation des contraintes tangentielles de 2 GPa à zéro où une contrainte légèrement compressive de quelques centaines de MPa.

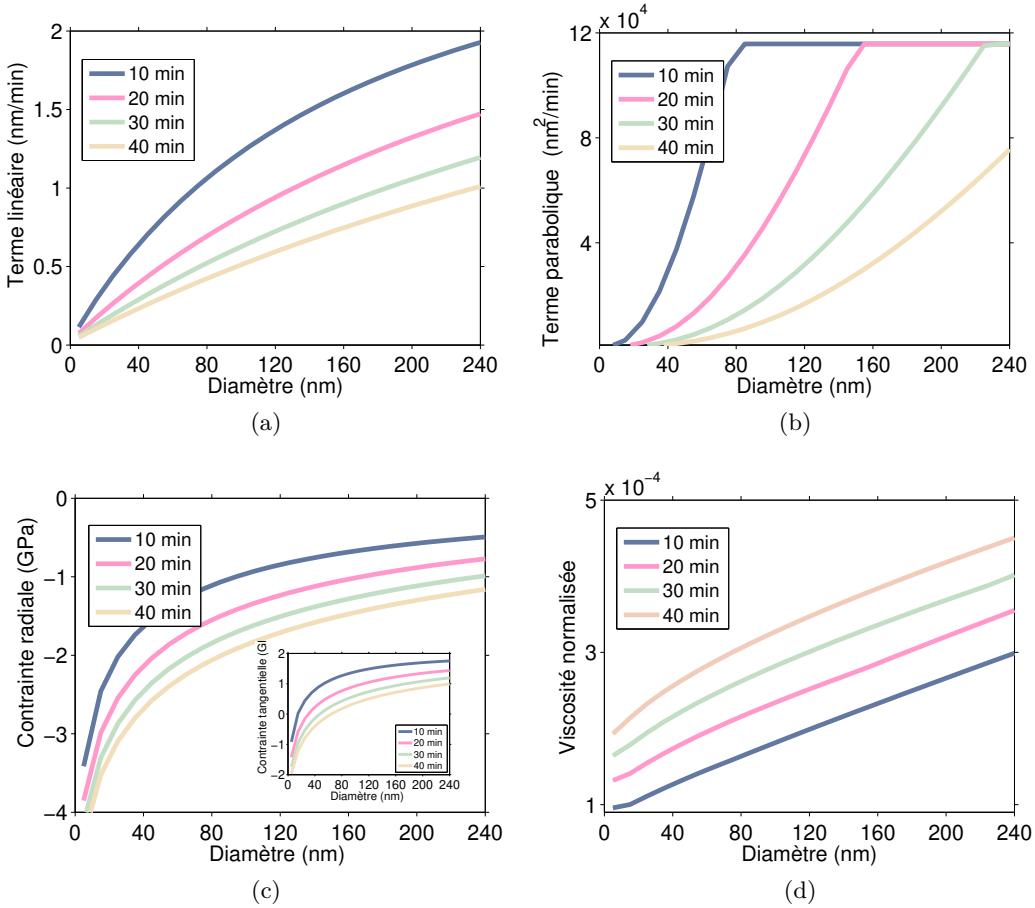


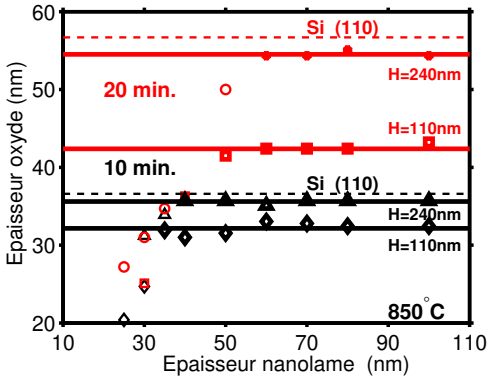
Figure V.9 a) Variation du coefficient linéaire avec les diamètres des nanofils montrant l'impact des contraintes radiales en fonction du diamètre des nanofils de silicium dans le régime initial d'oxydation comme le principal facteur limitatif. b) Mise en valeur du régime limité par la diffusion qui prend place uniquement lorsqu'une épaisseur d'oxyde a été créée. c) Illustration de l'accumulation de la contrainte compressive radiale durant l'oxydation avec des diamètres décroissants de nanofils de silicium. En médaillon : relaxation de la contrainte tangentielle et phase de transition de tensile à compressif avec des diamètres de nanofils silicium décroissants. d) Influence sur la viscosité normalisée $\eta(\tau)/\eta_0$ réduit par les effets de plasticité. La valeur initiale (η_0=1.4 10^{18} Poisse) est réduite par un facteur 10^{04} avec l'influence de la contrainte de cisaillement $\eta(\tau)$.

structures de silicium afin de contrôler leur géométrie (la forme <66>, la taille <66>, leur distribution <9> ou leurs propriétés physiques <7, 61, 67>. Différentes applications ont été envisagées en utilisant cet effet comme des nano-transistors, des mémoires flash nanométriques <18, 19, 68>. Néanmoins, les mécanisme physiques demeurent très peu compris au niveau fondamental. La simulation numérique de ces procédés est relativement mal comprise au niveau fondamental, et mieux comprendre leur physique est important. Les simulations atomistiques ne peuvent décrire que les premières étapes du procédé d'oxydation <69, 70>. De large inquiétudes sur les niveaux de contraintes prédits au niveau atomique à l'interface Si/SiO_2 ont été reportées dans les différents travaux <71>. D'un autre côté, les simulations macroscopiques <41> n'ont pas réussi à expliquer les effets retardés ou auto-limités et ne peuvent pas être utilisé afin de prédire la forme résultante des nano-structures oxydées <48>.

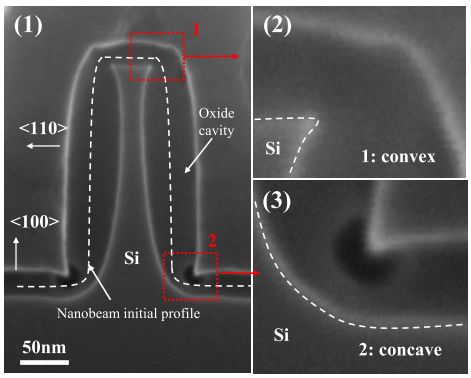
V.5 Effet d'oxydation pour des systèmes nano-ailette

En comparaison avec le cas précédent d'oxydation planaire ou de larges nanostructure cylindriques, les nanolames montrent une géométrie plus complexe avec un profil à deux dimensions. Cet effet fait ainsi varier l'épaisseur d'oxyde en fonction de la géométrie (hauteur et largeur) qui montre des comportements dépendant de la taille. Expérimentalement, l'épaisseur d'oxyde mesurée au niveau de la demi-moitié de la hauteur de la nanolame a été reportée au niveau de la figure (V.5.a). Deux effets principaux sont observés : i) l'épaisseur d'oxyde est constante en fonction de la hauteur et largeur de la nanolame et ii) pour les nanolames les plus minces (en dessous de 40 nm), une consommation complète du silicium est obtenue et notée par un symbole ouvert au niveau de la figure (V.5.a). Les vues en coupe de nanolame de largeur 70 nm après une étape d'oxydation humide à $850°C$ pour les deux durées d'oxydation et deux hauteurs différentes donnent des informations intéressantes sur le mécanisme d'oxydation. Un profil classique non-uniforme est observé dans les différentes régions de la structure. En premier lieu, d'un point de vue géométrique, les coins au sommet et à la base exhibent une structure convexe et concave respectivement. La croissance d'oxyde associée à cette configuration est observée dans les différentes régions de la structure, comme discuté dans une section précédente. En second lieu, l'épaisseur d'oxyde est plus mince dans la direction (100) ceci est dû à des vitesses d'oxydation plus faible dans cette direction cristalline. Enfin, la croissance d'oxyde n'est pas uniforme le long du flanc de la nanolame avec une oxydation plus rapide dans le milieu de la nanolame. Le ratio des épaisseurs d'oxyde mesurées au milieu et au sommet de la nanolame est estimé à 2.2 et 2 respectivement pour une hauteur de 110 nm dans la figure (V.5.a) et b) tandis que pour la hauteur de 240 nm est évalué à 2.3 et 2.5 au niveau de la figure (V.5.c) and d). Il est remarquable au niveau de la figure (V.5.c) que la hauteur de la structure (240 nm) est moins affectée par une croissance d'oxyde non-uniforme (110 nm).

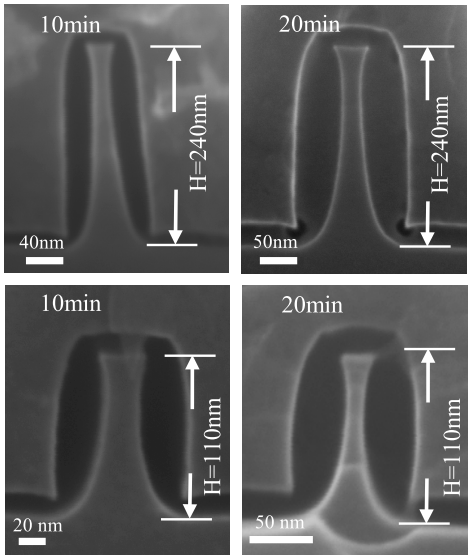
En se basant sur les modélisations à base d'éléments finis, l'épaisseur d'oxyde est obtenue pour plusieurs largeurs et hauteurs de nanolames. Ces deux tendances expérimentales peuvent aussi être vues à l'image de la simulation i) pas de dépendance des effets retardés en fonction de la largeur de la nanolame ii) des effets d'oxydation limités qui augmente avec des hauteurs de nanolame décroissantes. L'accumulation de contraintes latérales à mi-hauteur au cours de l'oxydation au niveau de la figure V.7.b) démontre une accumulation de contraintes plus rapides pour les structures les plus petites. La contrainte compressive, qui est une des raisons majeures concernant l'apparition des effets limités au



(a)



(b)



(c)

Figure V.10 (a) L'épaisseur d'oxyde en fonction de la largeur de la nanoailette pour deux durées d'oxydation (10 min. couleur noire) et (20 min. couleur rouge). Les symboles ouverts pour les nanolames les plus fines indiquent une oxydation complète à mi-hauteur avec la présence de nanofils de silicium. (b) présente les caractéristiques du profil de la nanoailette avec l'influence du coin convexe (resp. concave) au sommet (resp. bas). (c) Les différentes images par microscopie électronique montrent l'influence de la hauteur et de la durée d'oxydation sur la structure de la nanoailette après l'oxydation humide.

niveau du coefficient de réaction, met en lumière les différences expérimentales observées au niveau de la figure (V.5.a). Le résultat le plus intéressant est la variation de contraintes latérales avec la largeur de la nanolame donnée au niveau de la figure (V.7.c). Lorsque le cœur en silicium n'est pas complétement oxydé, les variations sont relativement modestes et un niveau moyen de contraintes peut être défini en fonction de la largeur des nanolames. Ce résultat peut être facilement expliqué par l'indépendance du procédé d'oxydation cette fois avec la largeur de la nanolame.

V.6 Extension du modèle analytique plastique pour des formes cylindriques

L'implémentation de l'approche permettant de passer de la description 2D au 3D n'est pas évidente et une extension rigoureuse afin de décrire l'oxydation d'un nano-objet de forme cylindrique (voir la figure V.2) est nécessaire. Dans nos conditions expérimentales, un large taux de déformation est induit par l'oxydation des nano-objets et demande qu'un effet de relaxation plastique soit propement introduit comme discuté précedemment <72>. La vitesse d'oxydation au niveau de l'interface Si/SiO_2 peut être décrite par l'équation suivante (V.15) :

$$v(a) = \frac{(\alpha - 1)}{N} \frac{C^*}{\frac{1}{k^{\sigma}_{Si}} \pm \frac{a}{D^{P}_{SiO_2}} \log(\frac{b}{a})}. \tag{V.15}$$

$$\tau(r) = \frac{2\eta a \nu}{r^2} \tag{V.16}$$

Il doit être souligné que la viscosité dépendant de la contrainte de cisaillement (eq. V.12), la vitesse d'oxydation (eq. V.17) et la contrainte de cisaillement (eq. V.17) sont couplées l'une avec l'autre. Le fait que l'ensemble de ces équations doivent être résolues de manière autocohérente est souvent négligé et ne peut pas être pris en compte d'une manière exacte. En suivant Rafferty *et coll.* <32>, la contrainte de cisaillement (τ) la contrainte radiale (σ_r et tangentielle (σ_θ) composantes des champ de contraintes dans l'oxyde de silicium d'une structure cylindrique (voir la référence I.14.b) peuvent être décrites par :

$$\begin{cases} \tau(r) = \sigma_c \sinh^{-1}\left(\dfrac{2R^2}{r^2}\right) \\ \sigma_r(r) = \pm\frac{1}{2}\sigma_c\left[\left(\ln\dfrac{R^2}{b^2}\right)^2 - \left(\ln\dfrac{R^2}{r^2}\right)^2\right] \\ \sigma_\theta(r) = \sigma_r(r) - 2\tau(r) \end{cases} \tag{V.17}$$

avec les paramètres réduits $R = \sqrt{\frac{4\eta_0 a v}{\sigma_c}}$. En comparaison avec l'approche visqueuse standard <24> avec une viscosité constante, l'accumulation de contraintes radiales a une dépendance logarithmique sur le rayon de courbure, ouvrant ainsi de nouvelles opportunités afin d'étudier l'oxydation de nanostructure de forme cylindrique et l'impact sur la géométrie de la structure sur le comportement au niveau de l'oxydation.

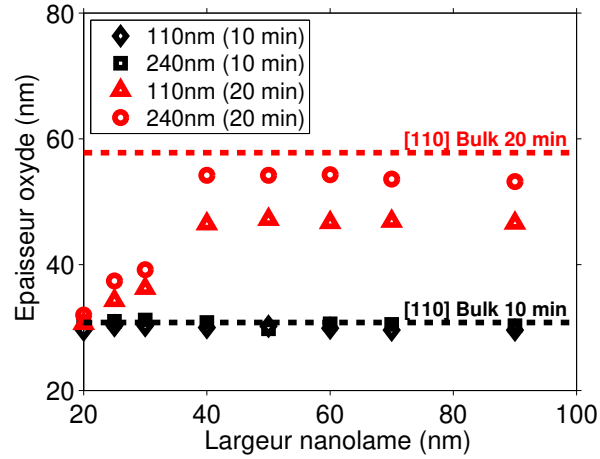
V.6.1 Effets d'oxydation limités dans des nanofils de silicium

La comparaison directe avec le comportement de l'oxydation entre une nanoailette de silicium (largeur=53 nm) et le nanofil (le diamètre vaut 43 nm) au niveau de la figure (V.8) illustre l'importance des aspects dimensionnels. Tandis que le profil bidimensionel des nanoailette présente un profil anisotrope non homogène comme expliqué au niveau de la section (V.5), les nanofils présentent eux une allure très uniforme. Malgré la présence initiale d'une forme convexe au bas de la structure, le nanofil ne présente pas une forme d'encolure (médaillon de la figure (V.8.d) après oxydation qui pourrait indiquer une contrainte compressive géneralisée autour du nanofil. Une caractéristique commune au niveau de la croissance limitée d'oxyde observée au bas du nanofil où la forme concave influence aussi les effets d'oxydation limités par la diffusion. Néanmoins, cet effet semble être moins prédominant dans le cas du nanofil. L'intérêt au niveau technologique du profil de silicium résultant sera discuté dans une section suivante (V.7).

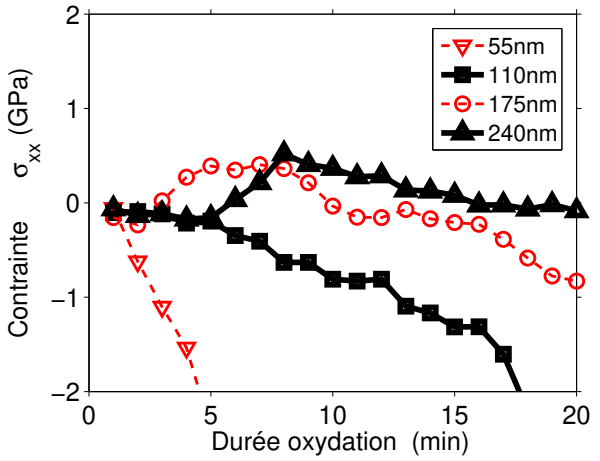
Les effets retardés ou auto-limités durant l'oxydation du nanofil ont été caractérisés en détails. La figure (V.9.a) et .b) présente respectivement l'évolution du diamètre des nanofils et l'épaisseur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation. Les points expérimentaux donnent le diamètre restant de silicium en fonction de la durée d'oxydation. Malgré des approximations importantes, puisque expérimentalement les surfaces expérimentales ne sont pas parfaitement verticales, le modèle unidimensionel s'est montré relativement performant au niveau de la description des cinétiques d'oxydation. Un ralentissement des cinétiques d'oxydation a été identifié. En comparaison avec l'oxydation des nanolames, les effets d'oxydations limités ont été observés être hautement dépendant des diamètres des nanofils. L'évolution de la vitesse d'oxydation pour les différents diamètres de nanofils illustré au niveau de la figure (V.9.c) confirme ces conclusions. Bien qu'initialement proche d'une vitesse de 3 nm/min., la vitesse décroît très rapidement au rythme de 1 nm/min. Cet effet peut être expliqué grâce à l'accumulation de contraintes compressives qui sont données au niveau du médaillon de la figure (V.9).c) et qui tend à réduire le terme linéaire d'oxydation comme décrit au niveau de la figure (V.9). La contrainte radiale normale au niveau de l'interface du silicium du nanofil ralentit fortement la vitesse d'oxydation en faisant la réaction du Si au SiO_2 moins énergétiquement favorable. L'accumulation de contraintes compressives est bien plus efficaces dans ce cas que celui des nanolames et ceci est dû à la structure plus confinée du nanofil de silicium. La figure (V.9.d) décrit l'évolution des autres paramètres cinétiques dans le cadre de l'approche Deal et Grove et notamment le terme parabolique. La pression hydrostatique initiale au niveau de l'interface Si/SiO_2 étant tensile, aucun effet de diffusion limité ne prend place. Une croissance d'oxyde significative est nécessaire de manière à changer la contrainte longitudinale d'un effet tensile à compressif et ainsi d'aboutir à une pression hydrostatique compressive généralisée. L'apparition d'effets limités par la diffusion peut expliquer les effets auto-limités pour le nanofil de silicium avec 40 min. d'oxydation humide.

V.7 Amincissement des nanofils de silicium et ingénierie du ratio d'aspect

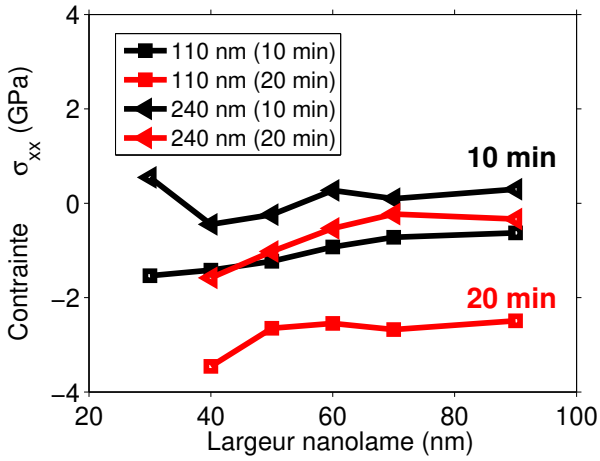
Les matrices de nanofils verticaux de silicium sont une architecture prometteuse pour l'implémentation de dispositifs logiques ultimes <73> ou des nanosenseurs qui sont fabriqués par approche



(a)



(b)



(c)

Figure V.11 (a) Epaisseur d'oxyde théorique prédit par la simulation de procédés en fonction de la largeur de la nanoailette pour respectivement 110 et 240 nm de hauteur. La simulation confirme les tendances principales expérimentales pour des épaisseurs constantes d'oxyde en fonction de la largeur de la nanolame. Pour 20 min. d'oxydation humide, des différences sont observées pour des nanolames de hauteur entre 110 et 240 nm qui peuvent être reliées aux effets de contrainte. (b) présente l'accumulation de contraintes latérales avec la durée d'oxydation en fonction de la hauteur de la nanolame. L'accumulation d'un large niveau de contraintes pour une nanolame de 110 nm de hauteur explique la croissance modeste d'oxyde pour des hauteurs de nanolame de 110 nm et explique l'acroissement modeste de l'épaisseur d'oxyde entre 10 et 20 min. et les différences observées pour une nanolame de hauteur de 240 nm. (c) La dépendance de la contrainte latérale σ_{xx} avec la géométrie de la nanolame est relativement constante le long de la largeur de la nanolame et permet d'expliquer

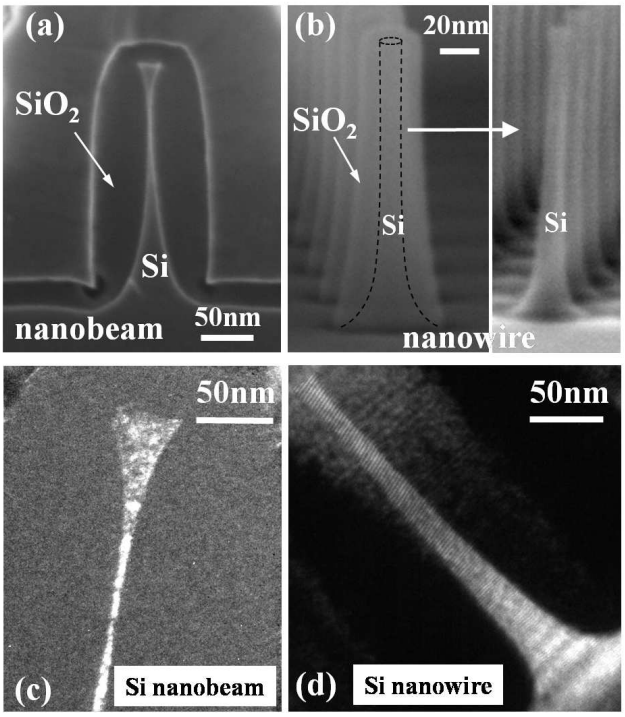


Figure V.12 Les différentes images comparent l'allure (a) la nanolame et (b) le profil du nanofil. La caractérisation par microscopie par transmission électronique (a) montre que le sommet de la nanolame a une forme d'encolure tandis que (b) présente un profil vertical uniforme au niveau du nanofil.

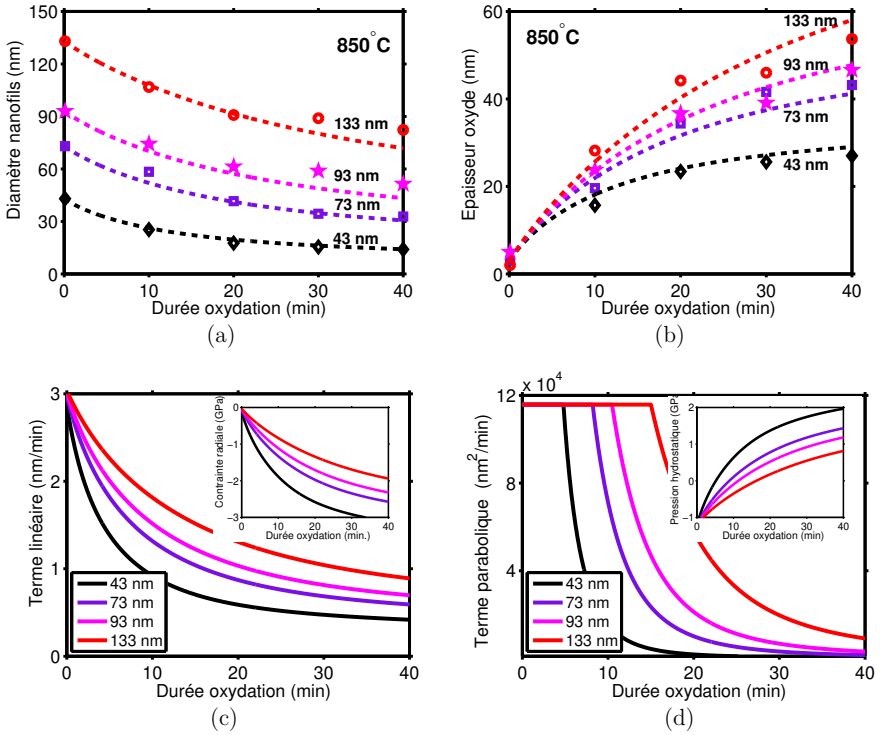


Figure V.13 (a) Les divers symboles montrent l'évolution les diamètres expérimentaux des nanofils de silicium avec l'oxydation pour des diamètres allant de 43, 73, 93 et 133 nm qui se compare bien avec les modélisations homologues à une dimension. (b) cette figure présente l'évolution des épaisseurs expérimentales et théoriques pour les mêmes conditions. (c) décrit le terme linéaire pour les différents nanofils (SiNWs) avec en médaillon la contrainte compressive radiale qui gouverne la décroissance du coefficient linéaire. (d) décrit la constante parabolique pour les nanofils et la variation de pression hydrostatique avec la durée d'oxydation (en médaillon).

montante <74> ou descendante <1>. L'un des problèmes clefs pour l'ensemble des dispositifs sub-20 nm est la variabilité générée puisque de larges fluctuations des propriétés géométriques (largeur, longueur, forme, épaisseur d'oxyde de grille) peuvent être fabriqué par un large nombre de nano-objets. Une large influence sur les différentes caractéristiques électriques (tension de seuil, des effets de capacité dépendant de la géométrie) peut être observée <75>. Ici, l'un des principaux challenges au niveau du contrôle est l'anisotropie du ratio d'aspect, puisque des flancs verticaux doivent être réalisés avec une faible variabilité pour la fabrication de dispositifs à base de nanofils verticaux.

Des effets d'oxydation auto-retardés ont été utilisés de manière à surmonter les différentes craintes technologiques puisqu'un meilleur contrôle du rayon du nanofil et de sa forme peut être achevé avec le coeur restant en silicium. La figure (V.10.a) détaille l'évolution expérimentale du caractère anisotrope en fonction des diamètres de silicium. Une augmentation du caractère anisotropique est effectivement observée pour chaque nanofil, l'effet pour le nanofil le plus fin étant plus éfficace au moins pour les durées d'oxydation les plus courtes. Après une oxydation humide de 20 min qui est suivie d'un décapage de la couche d'oxyde, le profil anisotrope du nanofil de silicium (SiNWs) a été amélioré de 92 % jusqu'à 99 % avec la réduction des diamètres des nanofils SiNWs (de l'ordre de 14 nm) pour les nanofils les plus fins (initialement 33 nm). Les médaillons (b) à (d) au niveau de la figure (V.10) montrent que le profil d'anisotropie des nanofils de silicium a été effectivement amélioré durant l'oxydation.

La modélisation de l'ingénierie d'aspect avec l'oxydation est une tâche complexe puisque la modélisation de l'oxydation à trois dimensions doit être prise en compte de manière rigoureuse comme discuté dans la section (V.6). Une importante approximation a été réalisée en considérant que le nanofil réel peut être décomposé de différents nanofils anisotropes de différents diamètres correspondant globalement à l'aspect de ratio initial expérimental. L'amélioration théorique du caractère anisotrope est donné au niveau de la figure (V.13.a). Le modèle prédit effectivement une augmentation du ratio d'aspect de 92 % à 94 % pour les nanofils de 133 nm ou 96 % pour les nanofils de 43 nm les plus fins. En accord avec les résultats expérimentaux, le ratio d'aspect augmente pour les durées d'oxydation les plus courtes (en dessous de 20 min.) et sature avec la domination d'un régime de diffusion limitée pour phénomènes d'oxydation limités. Il peut être noté que le modèle sous-estime l'amélioration du ratio d'aspect en comparaison avec la valeur expérimentale puisque des flancs bien plus verticaux ont été obtenus expérimentalement. L'importance de favoriser le régime limité par la réaction cette fois pour l'amincissement du ratio d'aspect a été mis en lumière. Le scénario suivant a été étudié par simulation. Un nanofil de 43 nm de diamètre libre de tout état de contraintes entouré par un oxyde de même épaisseur a été considéré. La présence de cet oxyde épais prévent une pression hydrostatique initiale décrit au niveau de la figure (V.9.c) et gouverne l'apparence d'effets de diffusion retardés au démarrage de l'étape d'oxydation. Il peut être observé qu'effectivement, l'ingénierie du ratio d'aspect serait moins éfficace en comparaison avec le cas standard où initialement seuls les effets limités vont prendre place. Ce résultat est intéressant dans le sens puisque le couple de procédé oxydation/gravure et ensuite une étape de relâchement des contraintes peuvent être envisagés de manière à maximiser l'ingénierie du ratio d'aspect dans ce type de nanostructures. Finalement, l'influence de l'anistropie initiale a été étudiée par la simulation. Ces résultats donnés par la figure (V.15.c), montrent que l'usage des effets d'oxydation retardés peut être clairement bénéfique lorsque le profil anisotrope de nanofils verticaux décroît.

La modélisation de l'ingénierie d'aspect avec l'oxydation est une tâche complexe puisque la modélisation de l'oxydation à trois dimensions doit être pris en compte de manière rigoureuse comme disucté dans la section (V.6). Une importante approximation a été réalisée en considérant que le nanofil réel peut être décomposé de différents nanofils anisotropes de différent diamètres correspondant globalement à l'aspect de ratio initial expérimental. L'amélioration théorique du caractère anisotrope est donné au niveau de la figure (V.14.a). Le modèle prédit effectivement une agumentation du ratio d'aspect de 92 % à 94 % pour les nanofils de 133 nm ou 96 % pour les nanofils de 43 nm les plus fins. En accord avec les résultats expérimentaux, le ratio d'aspect augmente pour les durées d'oxydation les plus courtes (en dessous de 20 min.) et sature avec la domination d'un régime de diffusion limitée pour phénomènes d'oxydation limités. Il peut être noté que le modèle sous-estime l'amélioration du ratio d'aspect en comparaison avec la valeur expérimentale puisque des flancs bien plus verticaux ont été obtenu expérimentalement. Malgré ces limites, des conclusions intéressantes pour de futurs travaux expérimentaux. L'importance de favoriser le régime limité par la réaction cette fois pour l'amincissement du ratio d'aspect a été mis en lumière. Le scénario suivant a été étudié par simulation. Un nanofil de 43 nm de diamètre libre de tout état de contraintes entouré par un oxyde de même épaisseur a été considéré. La présence de cet oxyde épais prévent une pression hydrostatique initiale décrit au niveau de la figure (V.9.c) et gouverne l'apparence d'effets de diffusion retardés au démarrage de l'étape d'oxydation. Il peut être observé qu'effectivement, l'ingénierie du ratio d'aspect serait moins efficace en comparaison avec le cas standard où initialement seuls les effets limités vont prendre place. Ce résultat est intéressant dans le sens puisque le couple de procédé oxydation/gravure et ensuite une étape de relachement des contraintes peuvent être envisagées de manière à maximiser l'ingénierie du ratio d'aspect dans ce type de nanostructures. Finalement, l'influence de l'anistropie initiale a été étudiée par la simulation. Ces résultats donnés par la figure V.15.c), montre que l'usage des effets d'oxydation retradés peut être clairement bénéfique lorsque le profil anisotrope de nanofils verticaux décroît.

V.8 Conclusion

La modélisation des effets retardés d'oxydation dans différentes nanostructures a été étudiée en profondeur en se basant sur une approche pragmatique qui permet de coupler les effets bidimensionels et un modèle plastique unidimensionel. Les limites au niveau de la simulation et la paramètrisation des effets d'orientation et les nano-objets de forme concave ont été soulignées. De larges différences au niveau des schémas d'oxydation pour des nano-structures multidimensionelles ont été expliquées avec succès par la modélisation, et en particulier par une estimation de l'accumulation de contraintes radiales. La possibilité d'un contrôle de l'amincissement de nanofil et du ratio d'aspect à travers les effets d'oxydation retardés a été démontrée. Les différentes simulations confirment les tendances expérimentales observées. Le modèle indique aussi que le régime initial où le coefficient de réaction, grâce à l'accumulation de contraintes compressives, doit être privilégié. Les différentes simulations confirment les tendances expérimentales observées. Le modèle indique aussi que le régime initial où à la fois l'oxydation est limitée par la réaction et aussi par les effets de diffusion dus à l'accumulation de contraintes radiales est plus favorable pour l'ingénierie du ratio d'aspect que pour les nanofils de silicium.

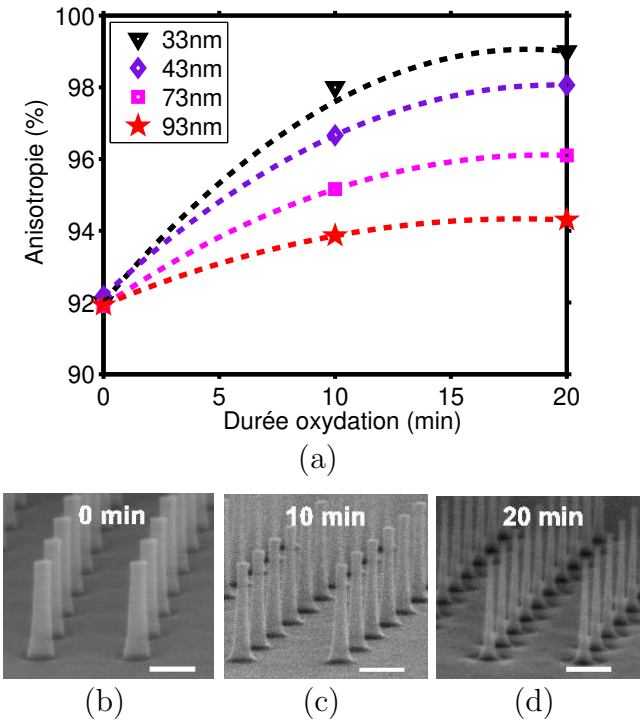
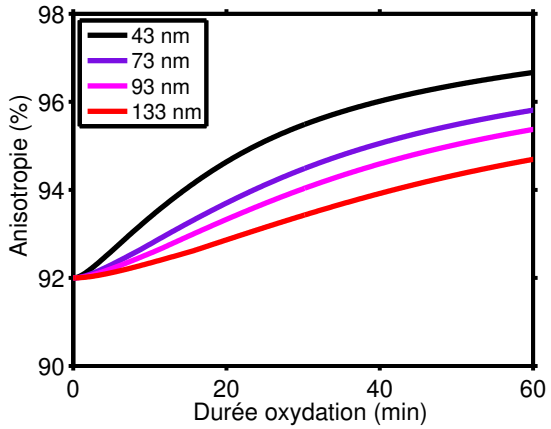
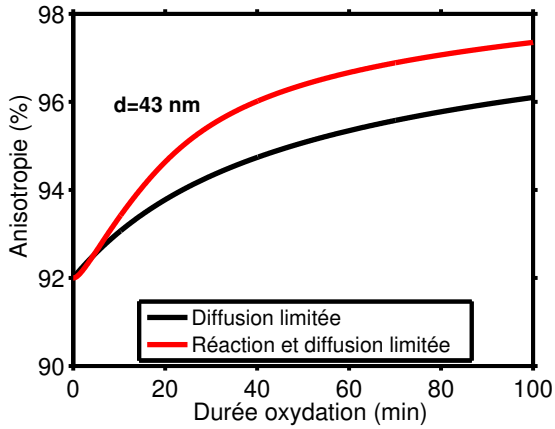


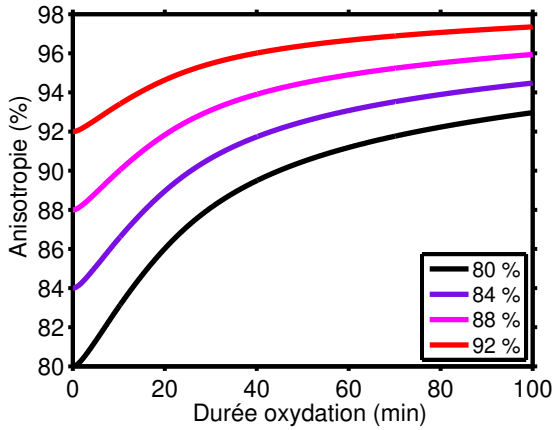
Figure V.14 Améliorations expérimentales du ratio d'aspect par oxydation. (a) les différents symboles rapportent les amélioriations en term de ratio d'aspect avec l'oxydation humide avec les nanofils de silicium pour des diamètres allant de 93 nm à 33 nm pour respectivement 10 min. et 20 min. d'oxydation humide. Les lignes en pointillés correspondent à la tendance expérimentale. Les effet d'oxydation retardés sont capable d'augmenter d'une manière significative le ratio d'aspect initial pour atteindre une valeur de 92 %. (b) présentent les images pour les nanofils de silicium avant l'étape d'oxydation tandis que (c) et (d) décrivent l'ingénierie du ratio d'aspect pour des nanofils de silicium oxydés (la barre d'échelle vaut 100 nm).



(a)



(b)



(c)

Figure V.15 (a) Variation de l'anisotropie du ratio d'aspect pour les différents nanofils de silicium estimés par le modèle plastique à une dimension. Le modèle sousestime l'augmentation expérimentale au niveau du ratio d'aspect présenté au niveau de la figure (V.15). L'effet des phénomènes d'oxydation retardés est bénéfique pour les nanofils les plus minces observés expérimentalement. (b) Comparaison entre l'évolution du caractère anisotrope pour une configuration avec un nanofil de 43 nm de diamètre et une configuration purement théorique où une large épaisseur d'oxyde de silicium. (c) Les variations avec l'oxydation sont données en fonction du caractère initial anisotrope.

Bibliographie

[1] X.-L. Han, G. Larrieu, P.-F. Fazzini & E. Dubois ; «Realization of ultra dense arrays of vertical silicon nanowires with defect free surface and perfect anisotropy using a top-down approach» ; Microelectronic Engineering **88**, p. 2622 – 2624 (2011). doi :DOI: 10.1016/j.mee.2010.12.102. http://doi.org/10.1016/j.mee.2010.12.102 ; ISSN 0167-9317.

[2] R. Garcia, M. Calleja & H. Rohrer ; «Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy : Field-induced formation of nanometer-size water bridges» ; Journal of Applied Physics **86**, p. 1898–1903 (1999). http://doi.org/10.1063/1.370985.

[3] R. Garcia, R. V. Martinez & J. Martinez ; «Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies» ; Chemical Society Reviews **35**, p. 29–38 (2006). http://doi.org/10.1039/B501599P.

[4] J. Martinez, R. V. Martinez & R. Garcia ; «Silicon nanowire transistors with a channel width of 4 nm fabricated by atomic force microscope nanolithography» ; Nano letters **8**, p. 3636–3639 (2008). http://doi.org/10.1021/nl801599k.

[5] X.-L. Han, G. Larrieu & E. Dubois ; «Realization of Vertical Silicon Nanowire Networks with an Ultra High Density Using a TopDown Approach» ; Journal of Nanoscience and Nanotechnology **10**, p. 7423–7427(5) (2011). doi :doi:10.1166/jnn.2010.2841. http://doi.org/10.1166/jnn.2010.2841.

[6] N. Mohta & S. Thompson ; «Mobility Enhancement : The next Vector to Extend Moore's Law» ; IEEE Circuit Device **21**, p. 18 (2005). http://doi.org/10.1109/MCD.2005.1517386.

[7] R. Okada & S. Iijima ; «Oxidation property of silicon small particles» ; Applied Physics Letters **58**, p. 1662–1663 (1991). doi :10.1063/1.105129. http://doi.org/10.1063/1.105129.

[8] H. Hofmeister, F. Huisken & B. Kohn ; «Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane» ; The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **9**, p. 137–140 (1999). http://doi.org/10.1007/s100530050413 ; ISSN 1434-6060.

[9] H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. B. Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis & P. Normand ; «Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy ion implantation in thin SiO[sub 2] layers» ; Journal of Applied Physics **99**, 044302 (2006). doi :10.1063/1.2171785. http://doi.org/10.1063/1.2171785.

[10] H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson & R. F. W. Pease ; «Self-limiting oxidation for fabricating sub-5 nm silicon nanowires» ; Applied Physics Letters **64**, p. 1383–1385 (1994). doi :10.1063/1.111914. http://doi.org/10.1063/1.111914.

[11] AVS (rédacteur) ; *Self-limiting oxidation of Si nanowires* ; tome 11 (1993). http://doi.org/10.1116/1.586661.

[12] C. C. Büttner & M. Zacharias ; «Retarded oxidation of Si nanowires» ; Applied Physics Letters **89**, 263106 (2006). doi :10.1063/1.2424297. http://doi.org/10.1063/1.2424297.

[13] J. KEDZIERSKI, J. BOKOR & C. KISIELOWSKI ; «Fabrication of planar silicon nanowires on silicon-on-insulator using stress limited oxidation» ; dans «Papers from the 41st international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication», , tome 15p. 2825–2828 (AVS) (1997). http://doi.org/10.1116/1.589736.

[14] C. SINGLE, F. ZHOU, H. HEIDEMEYER, F. E. PRINS, D. P. KERN & E. PLIES ; «Oxidation properties of silicon dots on silicon oxide investigated using energy filtering transmission electron microscopy» ; dans «Papers from the 42nd international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication», , tome 16p. 3938–3942 (AVS) (1998). http://doi.org/10.1116/1.590441.

[15] K. SHIRAISHI, M. NAGASE, S. HORIGUCHI, H. KAGESHIMA, M. UEMATSU, Y. TAKAHASHI & K. MURASE ; «Designing of silicon effective quantum dots by using the oxidation-induced strain : a theoretical approach» ; Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures **7**, p. 337 – 341 (2000). doi :DOI: 10.1016/S1386-9477(99)00336-7. http://doi.org/10.1016/S1386-9477(99)00336-7 ; ISSN 1386-9477.

[16] S. S. WALAVALKAR, C. E. HOFMANN, A. P. HOMYK, M. D. HENRY, H. A. ATWATER & A. SCHERER ; «Tunable Visible and Near-IR Emission from Sub-10 nm Etched Single-Crystal Si Nanopillars» ; Nano Letters **10**, p. 4423–4428 (2010). doi :10.1021/nl102140k. http://doi.org/10.1021/nl102140k ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl102140k.

[17] K. TRIVEDI, H. YUK, H. C. FLORESCA, M. J. KIM & W. HU ; «Quantum Confinement Induced Performance Enhancement in Sub-5-nm Lithographic Si Nanowire Transistors» ; Nano-Letters **11**, p. 1412–1417 (2011). doi :10.1021/nl103278a. http://doi.org/10.1021/nl103278a ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl103278a.

[18] X. TANG, N. RECKINGER, V. BAYOT, C. KRZEMINSKI, E. DUBOIS, A. VILLARET & D.-C. BENSAHEL ; «Fabrication and Room-Temperature Single-Charging Behavior of Self-Aligned Single-Dot Memory Devices» ; Nanotechnology, IEEE Transactions on **5**, p. 649 –656 (2006). doi :10.1109/TNANO.2006.883481. http://doi.org/10.1109/TNANO.2006.883481 ; ISSN 1536-125X.

[19] X. TANG, C. KRZEMINSKI, A. LECAVELIER DES ETANGS-LEVALLOIS, Z. CHEN, E. DUBOIS, E. KASPER, A. KARMOUS, N. RECKINGER, D. FLANDRE, L. A. FRANCIS, J.-P. COLINGE & J.-P. RASKIN ; «Energy-Band Engineering for Improved Charge Retention in Fully Self-Aligned Double Floating-Gate Single-Electron Memories» ; Nano Letters **11**, p. 4520 (2011). doi :10.1021/nl202434k. http:/doi.org/10.1021/nl202434k ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl202434k.

[20] D. SHIR, B. Z. LIU, A. M. MOHAMMAD, K. K. LEW & S. E. MOHNEY ; «Oxidation of silicon nanowires» ; Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures **24**, p. 1333–1336 (2006). doi :10.1116/1.2198847. http://doi.org/10.1116/1.2198847.

[21] H. HEIDEMEYER, C. SINGLE, F. ZHOU, F. E. PRINS, D. P. KERN & E. PLIES ; «Self-limiting and pattern dependent oxidation of silicon dots fabricated on silicon-on-insulator material» ; Journal of Applied Physics **87**, p. 4580–4585 (2000). doi :10.1063/1.373105. http://doi.org/10.1063/1.373105.

[22] B. E. Deal & A. S. Grove ; «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon» ; Journal of Applied Physics **36**, p. 3770–3778 (1965). doi :10.1063/1.1713945. http://doi.org/10.1063/1.1713945.

[23] D.-B. Kao, J. McVittie, W. Nix & K. Saraswat ; «Two-dimensional thermal oxidation of silicon ;I. Experiments» ; Electron Devices, IEEE Transactions on **34**, p. 1008 – 1017 (1987). doi :10.1109/T-ED.1987.23037. http://doi.org/10.1109/T-ED.1987.23037 ; ISSN 0018-9383.

[24] D.-B. Kao, J. McVittie, W. Nix & K. Saraswat ; «Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides» ; Electron Devices, IEEE Transactions on **35**, p. 25 –37 (1988). doi :10.1109/16.2412. http://doi.org/10.1109/16.2412 ; ISSN 0018-9383.

[25] B. E. Deal & A. S. Grove ; «General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon» ; J. Appl. Phys. **36**, p. 3770 (1965). http://doi.org/10.1063/1.1713945.

[26] T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu & T. Ito ; «Stress Dependence of Oxidation Reaction at SiO_2/Si Interfaces during Silicon Thermal Oxidation» ; Japanese Journal of Applied Physics **47**, p. 7089–7093 (2008). doi :10.1143/JJAP.47.7089. http://doi.org/10.1143/JJAP.47.7089.

[27] H. Cui, C. X. Wang & G. W. Yang ; «Origin of Self-Limiting Oxidation of Si Nanowires» ; Nano Letters **8**, p. 2731–2737 (2008). doi :10.1021/nl8011853. http://doi.org/10.1021/nl8011853 ; pMID : 18680350 ; http://doi.org/10.1021/nl8011853.

[28] H. Ohta, T. Watanabe & I. Ohdomari ; «Strain Distribution around SiO_2/Si Interface in Si Nanowires : A Molecular Dynamics Study» ; Japanese Journal of Applied Physics **46**, p. 3277–3282 (2007). doi :10.1143/JJAP.46.3277. http://doi.org/10.1143/JJAP.46.3277.

[29] T. Akiyama, K. Kawamoto, H. Kageshima, M. Uematsu, K. Nakamura & T. Ito ; «A first-principles study of O_2 incorporation and its diffusion in compressively strained high-density silicon oxides» ; Thin Solid Films **508**, p. 311 – 314 (2006). doi :DOI: 10.1016/j.tsf.2005.06.114. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.114 ; ISSN 0040-6090 ; proceedings of the Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures.

[30] T. Hoffmann ; *Modélisation et simulation multidimensionnelle des contraintes mécaniques en technologies silicium avancées* ; Thèse de doctorat ; Université Lille 1 (2000).

[31] C. S. Rafferty, L. Borucki & R. W. Dutton ; «Plastic flow during thermal oxidation of silicon» ; Applied Physics Letters **54**, p. 1516 (1989). http://doi.org/10.1063/1.101384.

[32] C. S. Rafferty & R. W. Dutton ; «Plastic analysis of cylinder oxidation» ; Applied Physics Letters **54**, p. 1815 (1989). http://doi.org/10.1063/1.101248.

[33] S. Bozek, B. Baccus, V. Senez & Z. Wang ; «Mesh generation for 3D process simulation and the moving boundary problem» ; dans «Simulation of Semiconductor Devices and Processes», p. 460–463 (Springer) (1995). http://doi.org/10.1007/978-3-7091-6619-2_111.

[34] A. Marmiroli, G. Carnevale & A. Ghetti ; «Technology and device modeling in micro and nano-electronics : Current and future challenges» ; dans «Scientific Computing in Electrical Engineering», p. 41–54 (Springer) (2007). http://doi.org/10.1007/978-3-540-71980-9_3.

[35] E. A. IRENE, H. MASSOUD & E. TIERNEY ; «Silicon oxidation studies : Silicon orientation effects on thermal oxidation» ; Journal of the Electrochemical Society **133**, p. 1253–1256 (1986). http://doi.org/10.1149/1.2108829.

[36] J. L. NGAU, P. B. GRIFFIN & J. D. PLUMMER ; «Silicon Orientation Effects in the Initial Regime of Wet Oxidation» ; Journal of The Electrochemical Society **149**, p. F98–F101 (2002). doi :10.1149/1.1491986. http://doi.org/10.1149/1.1491986.

[37] J. R. LIGENZA ; «Effetct of Crystal Orientation on Oxidation Rates of Silicon in High Pressure Steam» ; The Journal of Physical Chemistry **65**, p. 2011–2014 (1961). doi :10.1021/j100828a020. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100828a020 ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100828a020.

[38] E. KOBEDA & E. IRENE ; «Intrinsic SiO2 film stress measurements on thermally oxidized Si» ; Journal of Vacuum Science & Technology B **5**, p. 15–19 (1987). http://doi.org/10.1116/1.583853.

[39] E. KOBEDA & E. IRENE ; «In-situ stress measurements during thermal oxidation of silicon» ; Journal of Vacuum Science & Technology B **7**, p. 163–166 (1989). http://doi.org/10.1116/1.584709.

[40] T. J. DELPH ; «Intrinsic strain in SiO[sub 2] thin films» ; Journal of Applied Physics **83**, p. 786–792 (1998). doi :10.1063/1.366759. http://doi.org/10.1063/1.366759.

[41] V. SENEZ, D. COLLARD, B. BACCUS & J. LEBAILLY ; «Analysis and application of a viscoelastic model for silicon oxidation» ; Journal of Applied Physics **43**, p. 720 (1994). http://doi.org/10.1063/1.357450.

[42] R. MARCUS & T. SHENG ; «The oxidation of shaped silicon surfaces» ; Journal of the electrochemical society **129**, p. 1278–1282 (1982). http://doi.org/10.1149/1.2124118.

[43] L. O. WILSON & R. MARCUS ; «Oxidation of curved silicon surfaces» ; Journal of the Electrochemical Society **134**, p. 481–490 (1987). http://doi.org/10.1149/1.2100485.

[44] P. SUTARDJA & W. OLDHAM ; «Modeling of stress effects in silicon oxidation» ; IEEE Transactions on Electron Devices **36**, p. 2415–2421 (1989). http://doi.org/10.1109/16.43661.

[45] A. PONCET ; «Finite-element simulation of local oxidation of silicon» ; IEEE transactions on computer-aided design of integrated circuits and systems **4**, p. 41–53 (1985). http://doi.org/10.1109/TCAD.1985.1270097.

[46] M. E. LAW ; «Process modeling for future technologies» ; IBM J. Res. Dev. **46**, p. 339–346 (2002). doi :http://doi.org/10.1147/rd.462.0339. http://doi.org/10.1147/rd.462.0339 ; ISSN 0018-8646.

[47] Synopsys ; *TSUPREM-4* (2004).

[48] F.-J. MA, S. C. RUSTAGI, G. S. SAMUDRA, H. ZHAO, N. SINGH, G.-Q. LO & D.-L. KWONG ; «Modeling of stress-retarded thermal oxidation of nonplanar silicon structures for realization of nanoscale devices» ; IEEE Electron Device Letters **31**, p. 719–721 (2010). http://doi.org/10.1109/LED.2010.2047375.

[49] V. Senez, D. Collard, P. Ferreira & B. Baccus ; «Two-dimensional simulation of local oxidation of silicon : calibrated viscoelastic flow analysis» ; IEEE Transactions on Electron Devices **43**, p. 720–731 (1996). http://doi.org/10.1109/16.491248.

[50] R. H. Doremus ; «Oxidation of silicon : strain and linear kinetics» ; Thin Solid Films **122**, p. 191–196 (1984). http://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90046-4.

[51] S. M. Hu ; «Effect of process parameters on stress development in two-dimensional oxidation» ; Journal of Applied Physics **64**, p. 323–330 (1988). doi :10.1063/1.341430. http://doi.org/10.1063/1.341430.

[52] G. Hetherington, K. H. Jack & J. C. Kennedy ; «The viscosity of vitreous silica» ; Physics and Chemistry of Glasses **5**, p. 130 (1964).

[53] T. Uchida & K. Nishi ; «Formulation of a viscoelastic stress problem using analytical integration and its application to viscoelastic oxidation simulation» ; Japanese journal of applied physics **40**, p. 6711 (2001). http://doi.org/10.1143/JJAP.40.6711.

[54] P.-F. Fazzini, C. Bonafos, A. Claverie, A. Hubert, T. Ernst & M. Respaud ; «Modeling stress retarded self-limiting oxidation of suspended silicon nanowires for the development of silicon nanowire-based nanodevices» ; Journal of Applied Physics **110**, p. 033 524 (2011). http://doi.org/10.1063/1.3611420.

[55] P.-F. Fazzini, C. Bonafos, A. Claverie, A. Hubert, T. Ernst & M. Respaud ; «Modeling stress retarded self-limiting oxidation of suspended silicon nanowires for the development of silicon nanowire-based nanodevices» ; Journal of Applied Physics **110**, p. 033 524 (2011). http://doi.org/10.1063/1.3611420.

[56] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin & P. Mur ; «Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations» ; Journal of Applied Physics **92**, p. 1084–1094 (2002). http://doi.org/10.1063/1.1489094.

[57] B.-H. Kim, M. A. Pamungkas, M. Park, G. Kim, K.-R. Lee & Y.-C. Chung ; «Stress evolution during the oxidation of silicon nanowires in the sub-10 nm diameter regime» ; Applied physics letters **99**, p. 143 115 (2011). http://doi.org/10.1063/1.3643038.

[58] T. Watanabe ; «Dynamic bond-order force field» ; Journal of Computational Electronics **10**, p. 2–20 (2011). http://doi.org/10.1007/s10825-011-0344-0 ; ISSN 1569-8025.

[59] M. L. Falk & J. S. Langer ; «Deformation and Failure of Amorphous, Solidlike Materials» ; Annual Reviews **2**, p. 353 – 373 (2011). doi :10.1146/annurev-conmatphys-062910-140452. https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140452.

[60] H. Eyring ; «Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates» ; The Journal of Chemical Physics **4**, p. 283–291 (1936). doi :10.1063/1.1749836. http://doi.org/10.1063/1.1749836.

[61] G. STAN, S. KRYLYUK, A. V. DAVYDOV & R. F. COOK ; «Compressive Stress Effect on the Radial Elastic Modulus of Oxidized Si Nanowires» ; Nano Letters **10**, p. 2031–2037 (2010). doi :10.1021/nl100062n. http://doi.org/10.1021/nl100062n ; pMID : 20433162 ; http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl100062n.

[62] T. ISHIDA, F. CLERI, K. KAKUSHIMA, M. MITA, T. SATO, M. MIYATA, N. ITAMURA, J. ENDO, H. TOSHIYOSHI, N. SASAKI, D. COLLARD & H. FUJITA ; «Exceptional plasticity of silicon nanobridges» ; Nanotechnology **22**, p. 355 704 (2011). http://doi.org/10.1088/0957-4484/22/35/355704.

[63] M. O. BAYKAN, S. E. THOMPSON & T. NISHIDA ; «Strain effects on three-dimensional, two-dimensional, and one-dimensional silicon logic devices : Predicting the future of strained silicon» ; Journal of Applied Physics **108**, 093716 (2010). doi :10.1063/1.3488635. http://doi.org/10.1063/1.3488635.

[64] H. XU, X. LIU, G. DU, C. FAN, R. JIN, R. HAN & J. KANG ; «Surrounding Strain Effects on the Performance of Si Nanowires Grown in Different Axial Orientations» ; Nanotechnology, IEEE Transactions on **10**, p. 1126–1130 (2011). doi :10.1109/TNANO.2011.2110660. http://doi.org/10.1109/TNANO.2011.2110660 ; ISSN 1536-125X.

[65] C. BÜTTNER & M. ZACHARIAS ; «Retarded oxidation of Si nanowires» ; Applied physics letters **89**, p. 263 106 (2006). http://doi.org/10.1063/1.2424297.

[66] G. PENNELLI ; «Top down fabrication of long silicon nanowire devices by means of lateral oxidation» ; Microelectronic engineering **86**, p. 2139–2143 (2009). http://doi.org/10.1016/j.mee.2009.02.032.

[67] Y.-M. NIQUET, C. DELERUE & C. KRZEMINSKI ; «Effects of strain on the carrier mobility in silicon nanowires» ; Nano letters **12**, p. 3545–3550 (2012). http://doi.org/10.1021/nl3010995.

[68] C. KRZEMINSKI, X. TANG, N. RECKINGER, V. BAYOT & E. DUBOIS ; «Process Optimization and Downscaling of a Single-Electron Single Dot Memory» ; Nanotechnology, IEEE Transactions on **8**, p. 737 –748 (2009). doi :10.1109/TNANO.2009.2021653. http://doi.org/10.1109/TNANO.2009.2021653 ; ISSN 1536-125X.

[69] J. D. TORRE, J.-L. BOCQUET, Y. LIMOGE, J.-P. CROCOMBETTE, E. ADAM, G. MARTIN, T. BARON, P. RIVALLIN & P. MUR ; «Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations» ; Journal of Applied Physics **92**, p. 1084–1094 (2002). doi :10.1063/1.1489094. http://doi.org/10.1063/1.1489094.

[70] B.-H. KIM, M. A. PAMUNGKAS, M. PARK, G. KIM, K.-R. LEE & Y.-C. CHUNG ; «Stress evolution during the oxidation of silicon nanowires in the sub-10 nm diameter regime» ; Applied Physics Letters **99**, p. 143 115 (2011). doi :DOI:10.1063/1.3643038. http://doi.org/10.1063/1.3643038 ; ISSN 00036951.

[71] T. WATANABE ; «Dynamic bond-order force field» ; Journal of computational electronics **10**, p. 2–20 (2011). http://doi.org/0.1007/s10825-011-0344.

[72] C. D. Krzeminski, X.-L. Han & G. Larrieu ; «Understanding of the retarded oxidation effects in silicon nanostructures» ; Applied Physics Letters **100**, 263111 (2012). doi :10.1063/1.4729410. http://doi.org/10.1063/1.4729410.

[73] G. Larrieu & X.-L. Han ; «Vertical nanowire array-based field effect transistors for ultimate scaling» ; Nanoscale **5**, p. 2437–2441 (2013). http://doi.org/10.1039/C3NR33738C.

[74] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess & U. Gösele ; «Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor» ; small **2**, p. 85–88 (2006). http://doi.org/10.1002/smll.200500181.

[75] C.-W. Sohn, C. Y. Kang, R.-H. Baek, D.-Y. Choi, H. C. Sagong, E.-Y. Jeong, C.-K. Baek, J.-S. Lee, J. C. Lee & Y.-H. Jeong ; «Device design guidelines for nanoscale FinFETs in RF/analog applications» ; IEEE Electron Device Letters **33**, p. 1234–1236 (2012). http://doi.org/10.1109/LED.2012.2204853.

VI – Analyse d'architecture source/drain transistor double grille décanométrique

Il est extrêmement rare que la montagne soit abrupte de tous côtés. André Gide

Comme il a été précédemment discuté au niveau du chapitre (II), un des objectifs au niveau des travaux de recherche a été d'optimiser les performances de transistor MOS, en particulier au niveau des jonctions minces qui étaient une condition nécessaire à l'époque pour franchir les différents nœuds technologiques. Afin de terminer cette partie du manuscrit destinée aux simulations de composants nanométriques silicium, un exemple de simulation de dispositif sera présenté. Celui-ci concerne l'optimisation de performances de transistors double grille planaire SOI qui était à l'époque des travaux, un candidat de dispositif nanométrique prometteur pour les nœuds technologiques inférieurs à 45 nm. Ce type d'architecture basé sur un film mince de silicium soulève le problème de l'optimisation des régions de type source/drain. En effet, de nombreux travaux ont cherché à modéliser les résistances au niveau des zones de source/drain pour des dispositifs sur des substrats en silicium massif <1, 2, 3, 4>, silicium sur isolant (SOI) <5> et enfin pour des structures multigrilles <6, 7>. Par contre, la majorité des études se concentre essentiellement sur des performances statiques et/ou se focalise sur un composant particulier du chemin résistif sans considérer l'ensemble du problème au niveau de la jonction. Ce manuscript est donc l'occasion de publier ce travail qui a fait l'objet d'un rapport de contrat dans le cadre du projet européen NanoCMOS (IV. Celui-ci présente un série de simulations détaillées sur l'impact du profil de dopage au niveau des zones de source/drain et de la résistance de contact sur les performances statiques ou dynamiques de transistors planaires double grille.

VI.1 Introduction

VI.2 Optimisation des architectures source/drain

VI.2.1 Modélisation de la résistance source/drain

En 1986, Ng et Lynch ont publié <1> une analyse approfondie des résistances source/drain dans des transistors MOSFETs. L'approche classique <1> de la formation de la résistance série source/drain des transistors MOSFET se décompose en quatre contributions majeures résistives qui peuvent être identifiées comme i) une résistance de contact ii) une résistance de diffusion iii) une résistance de défocalisation iv) une résistance d'accumulation.

- Résistance de contact $R_{contact}$: celle-ci peut être facilement calculée selon la théorie de transmission des lignes <8> :

$$R_{contact} = \frac{\sqrt{\rho_s \rho_c}}{W} \cdot \coth\left(L_c \sqrt{\rho_s \rho_c}\right) \tag{VI.1}$$

où ρ_c est la résistivité spécifique de contact, ρ_s est la résistivité du canal en silicum dopé et finalement W et L_c représentent respectivement la largeur et la longueur de contact. La plupart des technologies à base de contact NiSi <2> montrent une résistivité de contact de l'ordre de 10^{-07} $\Omega.cm^2$, une valeur représentative de la résistance des meilleurs siliciures <9> caractérisé par un travail de sortie localisé au centre de la largeur de bande interdite du silicium. L'une des problématiques, si l'on se fie aux prédictions anciennes <10> des acteurs de la microélectronique, est que cette valeur de résistance doit être diminuée par un degré d'amplitude de manière à atteindre, une valeur idéale, pour le nœud technologique (22 nm). Une des solutions possibles, afin d'obtenir une résistance de contact spécifique, est d'adopter une approche où des siliciures différents sont envisagés, un scénario selon lequel le matériau siliciuré avec des barrières faibles aux trous ϕ_{bp} et aux électrons ϕ_{bn} devrait être intégré dans des dispositifs de type p ou n respectivement. Des approches complémentaires sur l'activation des dopants proche du niveau de solubilité devrait aider à augmenter la concentration d'impuretés le long de l'interface siliciure/silicium et réduire ainsi la résistance spécifique de contact de manière à améliorer le phénomène par injection tunnel. Néanmoins, même si la résistance de contact pose des challenges importants, son impact sur les performances du dispositif est bien compris sur des architectures MOSFET standard ainsi que pour des structures silicium à film mince sur isolant (SOI) <5>, et plus récemment pour des dispositifs avancés de type multigrilles <6>.

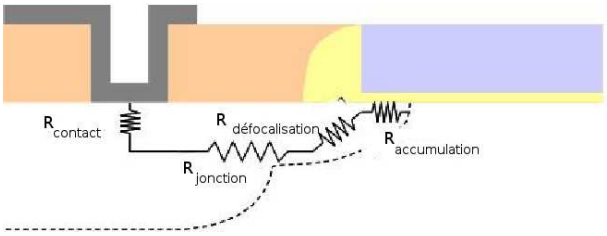


Figure VI.1 Représentation schématique et spatiale des composantes résistives au niveau des jonctions de source et de drain R_{totale}=$R_{contact}$+$R_{jonction}$+$R_{defocalisation}$+$R_{accumulation}$.

En général, cette résistance est décrite en assignant une résistance indépendante en terme de chemin de courant.

- Résistance de jonction $R_{jonction}$: la résistance du composant est classiquement associée à la conductivité de la région fortement dopée. La clef est une meilleure activation des dopants de manière à être proche du niveau de solubilité des dopants dans le silicium. Pour cela des techniques de dopage complexes utilisant l'épitaxie en phase solide ou le recuit laser peuvent être envisagées de manière à promouvoir un haut niveau de dopage. Cette résistance n'est pas simple à modéliser et peut être représentée sous la forme d'un élément équivalent.
- Résistance de défocalisation et d'accumulation : ces deux composantes mettent en jeu une analyse complexe du flux de courant préférentiel lorsqueles porteurs entrent dans la jonction. En effet, la conductivité de la région d'accumulation est importante, il a été admis à la suite des travaux de Ng *et coll.* <1> que les lignes de courant se propageant dans le corps de la jonction seulement si le niveau de dopage le long de la position est intimement couplé et dépend du gradient de dopage et du potentiel de la grille. En conséquent, les deux composantes requièrent une évaluation simultanée comme elles dépendent l'une de l'autre. L'importante et complexe dépendance de la résistance au niveau des régions de S/D le long du gradient de dopage a également été corroboré par les travaux <11>. En se basant sur des simulations de dispositifs bidimensionnels, il a été montré que la plupart de la chute en terme de niveau d'énergie de quasi- Fermi prend place au sommet du profil lorsque le niveau de dopage approche un dixième de sa valeur maximale. La chute de potentiel illustre directement la partie la plus résistive de la jonction au niveau des zones de source/drain. En gardant le fait que la résistance de contact est suffisamment faible, il a également été identifié que les deux composantes à savoir la résistance d'accumulation et de défocalisation sont les deux facteurs limitants les plus important qui imposent des contraintes strictes sur l'abrupté au niveau du dopage latéral. L'optimisation de ce dernier paramètre fait l'objet d'un débat <3>.

VI.3 Optimisation de l'abrupté latérale de la jonction

Dans les versions anciennes de la feuille de route des acteurs de la microélectronique <12>, la détermination de l'abrupté latérale optimale était basée sur des arguments en terme de résistance source/drain ou par des considérations d'effets canaux courts.

VI.3.1 Prédictions de la feuille de route de la microélectronique

VI.3.1 Abrupté basée sur les résistances source/drain

Les premières analyses du chemin résistif <1> étaient plutôt basées sur la dépendance uniquement de la résistance d'accumulation et de défocalisation par rapport à l'abrupté de la jonction <1>. Ceci amene à des estimations en terme d'abrupté au niveau de la jonction de l'ordre de 0.5 nm/décade pour le nœud technologique 35 nm. Néanmoins, les inconvénients de cette méthode est dans un premier temps de considérer que la résisitance d'accumulation peut être proprement représenté par une simple résistance connectée limitant le flux de courant. Actuellement, les variations en terme

d'abrupté latérale influencent l'ensemble du comportement du dispositif alors que des variations en terme de dopage ou de résistivité spécifique d'interface celle-ci influençant la résistance de contact mais ne change pas les propriétés du dispositif <3>. La seconde réserve majeure est fournie par des travaux récents publiés qui ont démontré une dégradation de la figure de mérite I_{on}-I_{off} lorsque l'abrupté augmente. Finalement, la dernière réserve lorsque la métrique de la résistance en série est d'évaluer l'influence des variations de l'abrupté latérale lorsque la cible de courant à l'état bloqué est négligé. Dans ce contexte, les contraintes en terme de résistance série ont été abandonné au niveau de la feuille de route des industriels de la microélectronique au profit de la règle d'échelle sur l'abrupté basée sur des effets canaux courts.

VI.3.1 Abrupté basée sur des effets canaux-courts

A première vue, le contrôle de l'abrupté latérale et les spécifications de l'abrupté latérale permettent un contrôle des effets canaux courts. Néanmoins, il a été considéré que cette approche prenait le problème d'une manière inversée, des considérations basées uniquement sur des effets canaux courts ne prenait pas en compte les limitations en terme de courant à l'état passant. Kwong <3> *et coll.* ont discuté cet aspect dans le cas de dispositif silicium massif. Il a clairement été montré que dû à des effets de charge, les jonctions avec un fort niveau de dopage dégradent la tension de seuil tandis que le phénomène DIBL qui caractérise l'affaiblissement de la barrière au niveau du courant de drain augmente de pair avec l'abrupté de la jonction. En d'autre mots, l'hypothèse conventionnelle est le profil de jonction carré constitue le profil idéal afin de minimiser les effets de contre-dopage du canal. Il est plausible qu'un niveau optimal d'abrupté doit résulter d'un compromis entre i)un échange de charges du à un profil carré et ii) un contre-dopage réalisé par une plus grande extension due à une abrupté moins sévère.

VI.3.2 Etat de l'art en terme d'étude d'optimisation performances

En se réferant à la discussion précédente, les métriques basées sur des résistances séries ou des effets canaux-courts ne permettent pas de prendre en compte le problème globalement. En d'autres mots, la détermination de l'abrupté basée sur des résistances séries ignore les courants de fuite tandis qu'un critère basée sur des effets canaux courts n'est pas capable d'optimiser le courant à l'état passant. Pour des dispositifs permettant une architecture basé sur des substrats silicium massif, Villaneuva *et coll.* <4> utilisent la figure de mérite conventionnelle I_{on}-I_{off} en assumant le fait qu'une véritable comparaison de performances doit être réalisée à un niveau donné de courant de fuite. Sur cette base, il a été démontré que l'amélioration du courant maximal à l'état passant était très faible de l'ordre de (3%) le long d'une courbe de tendance utilisant la longueur de la grille comme un paramètre libre. Bien que la métrique (I_{on}-I_{off}) fournisse une vue complète sur le compromis à réaliser entre le courant de fuite I_{off} et le courant maximal à l'état passant I_{on}, une des faiblesses est de considérer la longueur de la grille du dispositif comme un paramètre libre alors que celle-ci est essentiellement contrainte par le nœud technologique fixé. Les études de simulation montrent que l'abrupté du profil est encadrée par une limite basse (actuellement l'abrupté λ_{abp} est définie en nm par décade en terme de concentration de dopants. Par exemple, la gamme 3.3 nm/dec $\leq \lambda_{abp} \leq$ 6.5 nm/dec apparaît comme la gamme la plus appropriée pour des dispositifs massifs silicium avec des grilles de longueur entre 45 et 80 nm).

Bien que les contributions aient d'une manière significative amélioré notre compréhension du rôle controversé joué par l'abrupté latérale de la jonction, il est important de noter que les prescriptions à l'époque des travaux se basent sur des considérations d'effets canaux courts introduites par Taur *et coll.*. La règle d'échelle recommande une abrupté latérale (λ_{abp}) égale à 0.11 fois la longueur de la grille physique du transistor. Néanmoins, la validité de cette règle empirique est réduite à des dispositifs conventionels massifs qui limitent leur applicabilité pour des nœuds technologiques 65 nm (λ_{abp}=2.8 nm/dec pour une longueur physique de grille égale à 25 nm). Des estimations précises sur les valeurs d'abrupté pour des dispositifs à film mince ou pour des configurations multigrilles sont nécessaires. Des simulations additionnelles sont ainsi requises afin d'évaluer précisément l'abrupté latérale optimale pour les zones de source/drain dans des architectures de dispositifs avancés. Shenoy *et coll.* <7> ont récemment proposé une étude focalisée sur l'impact des résistances extrinsèques pour des dispositifs MOSFETs double grille à film ultra-mince <7>. Pour une abrupté latérale finie, il a été démontré qu'une valeur optimale existe afin de maximiser le courant à l'état passant. D'un point de vue général, il est important de noter que l'une des caractéristiques communes des travaux publiés dans le domaine de l'ingénierie des zones de source/drain est de considérer le courant à l'état passant comme une variable clef à optimiser. En tenant compte que la réduction d'échelle demeure la motivation principale afin de limiter la consommation de puissance, le délai de propagation dans des portes logiques élementaires représente une métrique bien plus intéressante qui intègre les contraintes imposées par le couplage capacitif. En suivant cette tendance, les spécifications du dispositif dans le cadre du projet européen servant de cadre à cette étude ont été définies en terme de délai intrinsèque $\tau_{int} = \frac{CV_{dd}}{I_{on}}$. Bien que la capacité totale de la grille soit généralement calculée, ce délai intrinsèque représente une grossière estimation du délai du dispositif réel associé à la chaîne de l'inverseur. Il est donc nécessaire comme on le verra plus tard, que la figure de mérite I_{on}-I_{off} et le délai intrinsèque τ_{int} permettent d'obtenir un délai optimal pour le montage inverseur.

VI.4 Simulation de transport

VI.4.1 Paramètres du dispositif et détails de modélisation

La structure simulée est un transistor double grille planaire dont les dimensions représentent celles envisagés à l'époque au nœud 45nm. La représentation schématique de la structure simulée est donnée au niveau de la figure (VI.3). Le courant dans la structure a été estimé à l'aide de simulations par une méthode par élements finis utilisant un formalisme de dérive-diffusion . Le simulateur se base sur les équations de transport de dérive et diffusion afin de décrire le transport dans le semi-conducteur couplé à l'équation de Poisson pour décrire le potentiel issu des charges fixes. Il a été montré que bien que l'on soit en présence de pentacène, un semi-conducteur organique dont les mécanismes de conduction et de relaxation de charges sont différentes, il est possible d'utiliser un simulateur de dispositif classique <13>. L'équation de Poisson permet d'obtenir le potentiel dans la structure ψ à partir des charges fixes donneuses N_D^+ (resp. acceptrice N_A^-) et des charges mobiles (n) (resp. p) dont

Paramètres	Variable	Unité	Valeur du paramètre
Epaisseur silicium	t_{Si}	nm	7
Epaisseur oxyde	t_{ox}	nm	1
Largeur espaceur	t_{spac}	nm	20
Offset source/drain	t_{sd_offset}	nm	0-30
Gradient latéral (dopage)	λ_{abp}	nm/dec	0.1-5
Source/Drain élévation	t_{sd}	nm	18
Source/Drain niveau dopage	C_{sd}	cm^{-3}	10^{20}
Résistance spécifique	ρ_c	$\Omega.cm^2$	3.10^{-9}-5.10^{-8}
Niveau dopage canal	C	cm^{-3}	10^{14}
Longueur de contact	X_{ctc}	nm	25
Travail de sortie (grille)	ϕ_m	eV	4.66± 0.56
Potentiel	V_{DD}	V	1

Table VI.1 Paramètres de simulation utilisés au niveau de l'architecture source/drain (S/D) .

la structure est donnée par l'équation (VI.2).

$$\begin{cases} \nabla \cdot [\epsilon \nabla \psi] = & -q(p - n + N_D^+ - N_A^-) \\ \nabla J_n = & -q \cdot (G - R) \\ \nabla J_p = & q \cdot (G - R) \end{cases} \tag{VI.2}$$

Les densités de courant J_n et J_p sont données par les expressions en terme de courant de dérive et de diffusion.

$$\begin{cases} J_n = & -q\mu_n \nabla \psi + qD_n \nabla n \\ J_p = & -q\mu_p \nabla \psi - qD_p \nabla p \end{cases} \tag{VI.3}$$

La figure suivante (VI.3) décrit d'une manière schématique et détaillée la structure de transistor double grille envisagée. Deux paramètres complémentaires font l'objet d'une attention particulière au niveau des simulations, à savoir l'abrupté de la jonction λ_{abp} qui est définie comme étant la distance nécessaire pour une chute d'une décade en terme de concentration de dopants. Le second paramètre est l'offset au niveau des zones de source/drain $t_{sd-offset}$ qui est défini comme étant la distance caractéristique, loin du sommet de la grille où le dopage uniforme commence à varier dans la direction du canal. Ces deux paramètres peuvent être ajustés de manière indépendante afin de définir la longueur de grille métallique. Un autre paramètre d'importance est la résistivité du contact qui varie dans le cadre de cette étude de 3. 10^{-09} à 5.10^{-08} $\Omega.cm^2$.

VI.4.2 Paramètres clefs et métrique

Comme il a été souligné dans le paragraphe précédent, les deux paramètres technologiques à savoir l'abrupté latérale (λ_{abp}) et le décalage source/drain ($t_{sd-offset}$) déterminent à la fois la sensibilité aux effets canaux courts et aux résistances séries. La démarche utilisée au niveau des simulations est la suivante :

- Comme point de départ, les caractéristiques I_{off}-I_{on} sont générées de manière à évaluer l'impact de l'abrupté et du décalage (offset) qui est considéré comme un matériau de grille
- La longueur de la grille étant considérée comme un objectif plutôt qu'un paramètre variable, le travail de sortie est pris comme un paramètre libre et supposé variable autour de la largeur de bande interdite du silicium. En suivant ce schéma, l'existence d'un couple optimal en terme de paramètre λ_{abp} pour un courant I_{off} est discutée.
- Dans une troisième étape, les études conduites au niveau du dispositif sont étendues à l'échelle d'un circuit élementaire, à savoir un inverseur de manière à analyser la caractéristique de transfert (V_{out}-V_{in}), les largeurs de canaux ayant des ratios différents (W_p=2 W_n). Ainsi, un soin particulier est pris afin de comparer les caractéristiques de sortie pour le même niveau de courant I_{off} prédéfini.

Pour un profil donné au niveau de l'abrupté λ_{abp} pour les régions de source/drain, il convient d'augmenter le décalage d'offset ($t_{sd-offset}$) entre le dopage maximum et le sommet de la grille ce qui a pour effet d'augmenter la résistance série mais aussi de réduire le couplage capacitif. De manière, à aller au delà des simulations purement statiques, les délais transitoires en terme d'inverseur sont calculés en affinant à chaque étape les simulations :

- La métrique couramment utilisée $\frac{C_g V_{dd}}{I_{on}}$ est évaluée en fonction de l'abrupté des zones de source/drain et de décalage basé sur un courant passant maximal et une capacité totale de grille extraite de simulation petits signaux.
- Des simulations en régime transitoire plus réalistes sont proposées de manière à évaluer le délai de propagation d'un simple inverseur connecté correctement avec le suivant. Ces simulations ont été réalisées pour un certain niveau de courant de fuite I_{off} ce qui permet ainsi d'estimer le délai de montée et de chute au niveau de l'inverseur.
- En dernier lieu, l'impact de la résistivité du contact spécifique est évalué à la fois d'une manière statique ou dynamique avec un profil d'abrupté et de décalage en terme d'offset optimisé pour une valeur initiale de 5.10^{-08}.

VI.5 Présentation des résultats

VI.5.1 Caractéristiques électriques des transistors double grille

Les figures suivantes (VI.4) illustrent les courants de drain (I_{DS}) obtenus en fonction de la tension de grille V_{GS} à la fois pour des architectures double grille de type n ou p. Dans un premier temps, l'abrupté de la jonction (λ_{abp}) est fixée à 5 nm/dec et les décalages en terme de source/drain varient de 0 jusqu'à des valeurs de 30 nm. A la fois, un transistor double-grille de type n et de type p ont été simulés. L'analyse des figures montre que pour un décalage entre les zones de source/drain, la tension de seuil (V_t) varie fortement vers les tensions négatives (resp. positives) pour un DGMOS de type n (resp. p). principalement dû au fait des effets canaux courts. Le contrôle électrostatique imposé au canal de conduction par cette architecture à base d'un film mince de silicium et d'une architecture de type double grille est à souligner. En effet, une dégradation tolérable de la pente sous le seuil variant

		I_{off}= 1 μA/μm		I_{off}= 1nA/μm	
Abrupté λ_{abp} (nm/dec)	Décalage S/D (nm)	Optimal I_{on} (μA/μm)	$\Delta I_{on}\|_{\lambda_{abp}=5}$ (μA/μm)	Optimal I_{on} (μA/μm)	$\Delta I_{on}\|_{\lambda_{abp}=5}$ (μA/μm)
5	12	983	0%	725	0%
2	5	1067	8.5%	779	7.4%
1	2.5	1078	9.7%	785	8.3%
0.5	1.5	1079	9.8%	785	8.3%

Table VI.2 Comparaison du courant maximal à l'état passant en fonction de l'abrupté latérale des régions de source/drain et décalage (L_G=18 nm, V_{DD}=1V, $\rho_c = 5 \cdot 10^{-08}\Omega.cm^2$) .

de 64 à 84 mV/dec lorsque $t_{sd-offset}$ varie de 30 à 0 nm par contre le courant maximum obtenu à l'état passant est réduit avec le couplage entre la source et le canal.

En se basant sur l'exploitation des caractéristiques obtenues en faisant varier le courant à l'état passant I_{DS} et la tension de grille V_{GS}, il est d'extraire des tracés I_{on}-I_{off} pour une large gamme d'offset au niveau des régions de source et drain et des différentes valeurs abruptés (5, 2, 1 et 0.5 nm/dec). La figure suivante (VI.6) illustre les caractéristiques I_{on}-I_{off} obtenues. Pour une structure donnée, le travail de sortie de la grille est un paramètre libre utilisé de manière à faire varier la tension de seuil et ainsi atteindre un courant de fuite I_{off} fixé pour une polarisation correspondant à une tension de grille V_{GS} nulle en fonction des différentes valeurs abruptés choisies. Comme espéré, les courbes correspondent à un large décalage. Ces différents tracés illustrent les variations en terme de canaux courts et de résistance série et en particulier sur le fait qu'il soit possible de mettre en lumière un décalage optimal au niveau des régions de source/drain. L'optimisation réalisée est présentée au niveau de la figure (VI.6) pour deux valeurs cibles différentes correspondant à I_{off}= 1 μA/μm ou 1 nA/μm. La figure suivante (VI.6) montre la déviation du travail de sortie par rapport à la largeur de la bande interdite ($\phi_{milieu-largeur-bande-interdite} = \chi + \frac{E_g}{2} \sim 4.71$) eV qu'il est nécessaire d'ajuster afin que le courant de fuite I_{off} soit au niveau de la cible désirée. Si l'on analyse la partie droite de la courbe, le travail de sortie demeure quasi constant jusqu'à la valeur optimale de l'offset où il tarde à se rapprocher d'une valeur plus proche de celle du polysilicium. Il est possible de noter qu'une abrupté moins accentuée génère une déviation plus importante de la fonction de grille au delà de l'offset optimal au niveau des zones de source/drain. Dans le cas extrême où l'abrupté est égale à $\lambda_{abp} = 5nm/dec$, la fonction de grille prend des valeurs non réalistes au delà de la largeur de bande interdite du silicium à un niveau d'énergie en dessous du maximum de la bande de valence pour des transistors n-MOSFETs. En fonction de la performance visée qui détermine un courant de fuite (I_{off}= 1 μA/μ m), une faible puissance (I_{off}= 1 nA/μm) ou à très basse puissance (I_{off}= 1 pA/μm), un transistor MOSFET de type n avec un couple de paramètre optimisé (λ_{abp}, $t_{sd-offset}$) devra aboutir respectivement à des travaux de sortie de 3.71, 3.91 et 4.17 eV. Des résultats similaires ont été obtenus pour des transistors MOSFET de type p avec un travail de sortie de 3.63, 4.43 et 4.17 eV correspondant aux différents niveaux de courant de fuite. D'un point de vue général, ces résultats pointent l'importance de développer des matériaux de grille avec un travail de sortie à la fois proche et en dessous de la moitié de la largeur de bande interdite du silicium.

Comme il a déjà été montré <3, 14> pour des dispositifs silicium massif et reporté au niveau

du tableau (VI.1), l'augmentation du courant optimal pour un courant de fuite I_{off} fixé est faible lorsque l'abrupté descend de 5nm/dec à 2nm/dec et devient marginal pour un profil encore plus carré ($\lambda_{abp} = 1nm/dec$). Cette conclusion s'applique à la fois au niveau de l'offset et l'abrupté de la jonction au niveau des zones de source/drain qui ont été optimisées. Il est probable que la comparaison de dispositifs non-optimisés peut aboutir à des conclusions et des régles de conception erronées. La figure suivante (VI.7) montre une représentation alternative en terme de résultats de simulation en remplaçant l'offset au niveau des zones de source/drain par la longueur métallurgique du canal. Pour les abruptés les plus relachées (5nm/dec), il est intéressant de corréler la chute en terme de courant à l'état passant optimal (voir la table (VI.1) à une longueur de canal métallurgique négative indiquant que le dopage canal doit être du même type que les zones d'extension des régions de sources/drain. Par ailleurs, les figures suivantes donnent une présentation plus perspicace de l'extension latérale au niveau des zones de source/drain. Le point important est que le roulement de la concentration au sommet de la grille est identique, c'est à dire, 10^{19} cm^{-3} quelle que soit le paramètre d'abrupté. Une remarque équivalente peut être faite pour des profils plus abrupts (λ_{abp}=1nm/dec et 0.5 nm/dec). De manière à consolider ces observations, la figure (VI.6) présente le graphe optimisé du courant à l'état passant en fonction de l'offset des zones de source/drain pour une abrupté de 2 nm/dec mais avec deux niveaux de dopage différents des zones de source/drain c'est-à-dire C_{sd}=10^{20} cm^{-3} et 3×10^{19} cm^{-3}. L'offset optimal est décalé de 5 à 3.5 nm lorsque la capacité C_{sd} décroît de C_{sd}=10^{20} cm^{-3} tandis que le courant passant chute d'environ 20 %. Comme il est montré au niveau de la figure (VI.7), ce décalage permet d'obtenir un niveau de dopage de 10^{19} at/cm^{-3} au sommet de la grille. Les observations précédentes suggèrent que le meilleur compromis, de manière à préserver l'intégrité électrostatique et les résistances séries peut être simplement deviné empiriquement en considérant que le rapport concentration au niveau du sommet de la grille et des régions de source/drain doit être diminué d'un facteur 10.

VI.5.2 Impact paramètres technologiques et caractéristique de transfert de l'inverseur

La figure suivante (VI.7) illustre la caractéristique de transfert de l'inverseur V_{out}-V_{in} pour des abruptés au niveau des régions de source/drain valant λ_{abp}=5 et 0.5 nm/dec pour un courant de fuite I_{off} de 1μA/μm. La largeur de la grille de l'inverseur a un poids différent (W_p=2 W_n), de manière à prendre partiellement en compte la différente de mobilité entre les trous et les électrons. Pour chaque abrupté considérée, la caractéristique de transfert est représentée pour un couple optimal abrupté-décalage (cad [λ_{abp}, $t_{d_{sd-offset}}$]=[5nm/dec, 12nm/dec] et [λ_{abp}, $t_{d_{sd-offset}}$]= [0.5nm/dec, 1.5nm/dec] ainsi que des extremums au niveau des décalages en terme de région de source/drain. Il peut être noté que la condition V_{out}=V_{in} prend place près de $\frac{V_{DD}}{2}$, le léger décalage étant le fruit d'une disymétrie des tensions entre la tension de seuil d'un transistor MOSFET de type n ou de type p ($V_{tn} \geq |V_{tp}|$). Cette situation asymétrique est directement liée à la définition du courant de fuite I_{off} qui est évalué par unité de largeur. En se basant sur cette première observation, il peut être rappellé que les transistors opérent dans un régime de saturation dans la région de transition de l'inverseur qui, dans l'idéal, génére une pente infinie pour des dispositifs avec une conductance nulle en sortie. Pour des dispositifs avec des conductances finies, la pente V_{out}-V_{in} décroît et induit un élargissement de la région de transition. Pour des dispositifs avec des conductances finies, la pente V_{out}-V_{in} décroît et induit un élargissement de la région de transition. Dans le cas présent, la meilleure

pente dans la zone de transition a été obtenue pour le décalage optimal à une abruptée donnée. Ce résultat était attendu puisqu'une augmentation de la conductance en sortie peut venir d'effet canaux courts (décalage faible) et de larges résistances séries (grand décalage). Un autre point à souligner est la plus large dégradation de la marge de gain statique ($\lambda_{abp} = 0.5nm/dec$) qui peut être reliée à une plus large sensibilité aux effets DIBL pour des profils d'abrupté plus pentus.

VI.5.3 Impact paramètres sur les délais de l'inverseur

Un montage simple basé sur des inverseurs à deux étages avec un nombre maximal de sorties unitaires a été analysé en utilisant les capacités de simulation en mode mixte du logiciel DESSIS Simulateur de dispositif commercialisait par la société Ise-Tcad. Celui-ci est représenté d'une manière schématique au niveau de la figure (VI.10) avec le diagramme temporel correspondant qui représente les temps de chute et de montée de l'ordre de 0.5 ps à l'entrée du premier inverseur. Les simulations transitoires ont été réalisée de manière à évaluer le délai moyen de descente (t_{df}) et de montée (t_{dr}). Une méthologie similaire aux précédentes simulation statiques a été réalisées c'est-à-dire en faisant varier l'abrupté de la jonction de 5, 2, 1 et 0.5 nm/dec et des décalages d'offset source/drain. La figure suivante (VI.10) présente les réponses transitoires en fonction de l'abrupté de la jonction et pour différents décalages au niveau des S/D pour les différents inverseurs correspondant à un courant de fuite I_{off}= 1 nA/μm. De la même manière, la figure suivante montre une comparaison cette fois entre les délais de montée et de descente par rapport à la métrique conventionnelle $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$. Pour une partie, les délais (t_{df}) et (t_{dr}) sont reliés par des phénomènes de charge et de décharge se déroulant entre V_{DD} $\rightarrow \frac{V_{DD}}{2}$ et 0 $\rightarrow \frac{V_{DD}}{2}$ respectivement. Du fait de la différence de taille entre les dispositifs de type n et p, les processus de transfert de charge amènent à une capacité de charge largement dépendante du potentiel expliquant la disymétrie observée au niveau du plus long délai de décharge par rapport à celui de charge. De l'autre côté, les mécanismes de charge/décharge mettent en jeu des courants dépendant du potentiel qui dévie par rapport au maximum de saturation V_{GS}=V_{DS}=V_{DD}. En contraste, la métrique $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ est mieux adapté afin décrire en moyenne les effets de charge et décharge en fonction du temps ayant lieu au niveau du maximum de courant. L'explication justifie que la métrique $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ sous-estime les degrés réels de propagation. Au niveau de l'optimum en terme de conception des zones de source/drain, la figure illustre une amélioration mineure réalisée par le dispositif à haute performance (I_{off}= 2 μA/μm) par rapport à la version à faible puissance (I_{off} = $1nA/\mu m$). La figure suivante (VI.11) résume les délais au niveau de l'inverseur, une étude d'optimisation similaire à celle exposée pour le courant à l'état passant. A la fois, les deux cibles en terme de courant de fuite I_{off}=1 μA/μm et I_{off}= 1 nA/μm sont considérées. Dans tous les cas, le délai minimum au niveau de l'inverseur est obtenu au niveau des régions de S/D qui devrait normalement entraîner une décroissance de la capacité d'accumulation et aboutir à une réduction en terme de délai au niveau de l'inverseur. Néanmoins, cet effet est contrebalancé par l'impact négatif sur le courant à l'état passant qui influence en grande partie les performances en terme de délai. Plus généralement, le fait de comparer des dispositifs avec des abruptés non optimisées et des décalages peut aboutir à des conclusions diverses et variées. La meilleure performance en terme de courant à l'état passant est obtenue pour une configuration avec un non-recouvrement pour laquelle le maximum de concentration

		$\|I_{off}$= 1 μA/μm				$\|I_{off}$= 1 nA/μm			
Abrupté λ_{abp} (nm/dec)	Décalage S/D (nm)	I_{on} (μA/μm)	$\frac{I_{on}}{I_{on}\|_{(\lambda_{abp}=5)}}$	Délai (ps)	$\frac{t_d\|_{(\lambda_{abp}=5)}}{t_d}$	I_{on} (μA/μm)	$\frac{I_{on}}{I_{on}\|_{(\lambda_{abp}=5)}}$	Délai (ps)	$\frac{t_d\|_{(\lambda_{abp}=5)}}{t_d}$
5	12	983	1.000	1.96	1.000	725	1.000	2.01	1.000
2	5	1067	1.085	1.84	1.065	779	1.074	1.87	1.079
1	2.5	1078	1.097	1.80	1.088	785	1.083	1.89	1.064
0.5	1.5	1079	1.098	1.84	1.068	785	1.083	1.91	1.064

Table VI.3 Comparaison du courant maximal à l'état passant et délai de l'inverseur en fonction de l'abrupté latérale des régions de source/drain et décalage (L_G=18 nm, $\rho_c = 5 \cdot 10^{-08}\Omega \cdot cm^2$).

de dopage au niveau des zones de source/drain ne pénètre pas dans le canal sous la grille. Ainsi, la règle implicite que la concentration constante en terme de dopants doit être de 10^{19} at/cm^3 au sommet de la grille et peut être interprétée comme la condition optimale qui génère le meilleur courant à l'état passant et réduit les couplages capacitifs. La figure (VI.12) résume les performances en terme de délai obtenus pour les différents décalages en terme de source/drain pour les abruptés étudiées, à savoir (λ_{abp}=5, 2, 1 et 0.5 nm/dec). Comme il a déjà été observé pour des courants à l'état passant (voir par exemple (tableau VI.1), l'amélioration potentielle en terme de délai au niveau de l'inverseur peut être estimée d'une manière fine notamment par rapport aux contraintes technologiques posées par la réduction en terme d'abrupté. Une présentation plus détaillée est réalisée au niveau de la table (tableau VI.2) qui quantifie le bénéfice obtenu par une réduction de l'abrupté (abrupté plus pentue) en terme de courant à l'état passant et de délai, en prenant en compte des abruptés plus relâchées (λ_{abp}=5 nm/dec) comme référence. La figure (VI.12) donne une figure finale du courant à l'état passant optimisé en fonction de l'abrupté des régions de S/D et correspondant aux décalages en terme de région S/D requis. La figure (VI.13) donne la même information pour les délais au niveau des inverseurs.

VI.5.4 Estimation vs simulation délai de l'inverseur

Une lecture du tableau (VI.2) des variations en terme de courant à l'état passant, du terme $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ et des délais associés au niveau du courant de fuite I_{off} de 1 nA/μm à 1 μA/μm. Par souci de clarté, les ratios reliés à I_{on}, CV_{dd} et t_d sont évalués pour les deux cibles en terme de courant de fuite (I_{off}= 1 μA/ μm) et I_{off}= 1 nA/μm). Comme il est espéré dans une analyse du premier ordre, l'augmentation du courant à l'état passant est associé à un courant de fuite plus faible se traduisant au niveau de la métrique $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$. Par contraste, le ratio entre les différents délais transitoires obtenus pour des courants de fuite différents I_{off} demeure proche de la valeur unité indiquant le fait que la (simple) métrique $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ ne permet pas de capturer les propriétés physiques par rapport au délai transitoire t_d. De manière, à décrire les divergences entre les deux métriques, le principe de conservation de charges et la présence d'un délai fini relié aux temps de charge et décharge dans le canal peut être avancé :

- *Conservation de la charge* : la conception d'un dispositif à effet de champ à haute performance (I_{off} élevé) implique une tension de seuil moins élevée qui en retour abouti à un acroissement

de charges mobiles dans le canal. Cette augmentation en terme de porteurs libres représente également une charge à accumuler (resp. ou à enlever) au niveau de la capacité de charge lorsque le signal à l'entrée de l'inverseur augmente (resp. descend). En conséquence, le gain additionnel de courant à l'état passant est contrebalancé par le transfert dynamique de charges plus important à prendre en compte. Ce point est illustré au niveau de la figure (VI.12) considérant le délai de chute au niveau de la sortie du premier inverseur. En considérant le courant de drain du transistor nMOS, la décharge de la capacité en sortie (cad la capacité de grille de l'inverseur suivant) prend place à des niveaux de courant maximums mais abouti à des délais équivalents quelle que soit la cible en terme de courant de fuite I_{off}. Bien évidemment, cette analyse ne prend pas en compte les résistances additionnelles d'interconnexion qui en présence d'un niveau élevé de courant I_{off} devrait permettre de garder un avantage substantiel.

- *Charge-décharge d'un canal fini* : la figure (VI.11) révèle une différence mineure en terme de délai associé aux différents niveaux de fuite (I_{off}). Comme il est mentionné, cette différence est illustrée dans la dernière colomne du tableau qui donne des ratios différents en terme de délais différents de la valeur unité. Cet effet peut être expliqué en considérant des temps de charge fini associé à la charge au niveau du canal du transistor nMOS <15>. Ce délai intrinsèque de charge correspond à l'intervalle de temps durant lequel le courant de drain est négatif au démarrage, contribuant ainsi à la construction de la charge d'inversion. Durant cette période, l'interrupteur nMOS fournit essentiellement une impédance élevée qui explique la brusque montée de la tension de sortie <16>. Une des conséquences majeures est que le processus de charge et décharge doit être complétement fini avant. Ainsi, le délai de l'inverseur complet apparaît comme une somme de deux temps caractéristique associé au temps de charge et de décharge du canal. Il peut être noté que la contribution relative des effets de charge au niveau du canal de l'inverseur complet dépend du temps de montée, cet effet étant illustré au niveau de la figure suivante pour un temps de montée de 2 ps. Dans ce cas, le phénomène transitoire approche la limite quasi statique : l'effet de charge au niveau du canal se déroule durant la première phase de la rampe de montée ce qui aboutit à une contribution réduite au niveau du délai de l'inverseur global.

Afin de conclure cette discussion, l'analyse réalisée (table VI.2) rappelle que la métrique conventionnelle $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ reflète mieux les temps de charge et de décharge intrinsèque par rapport aux délais réels de la porte logique. Le fait que la performance prédite par les métriques $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ sous-estime les délais réels transitoires n'est donc pas surprenant. En se référrant aux modèles compacts d'effets non-quasistatiques <17>, le paramètre $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ peut être assimilé à des effets de temps de relaxation résultant du produit de la résistance équivalente de Elmore par la capacité de la grille. Elle caractérise essentiellement le délai de propagation de charge dans le canal. Finalement, la figure suivante (VI.15) montre le délai optimal de l'inverseur pour i)un décalage au niveau S/D et une abrupté optimisée ii) pour des cibles de niveaux de courant bas ou élevé (I_{off}) et iii) pour des temps de descente/montée de 0.5 (référence) et 2 ps. Malgré l'impact de temps de charge etde décharge au niveau du canal, celui-ci est moins important pour une rampe lente, cette comparaison globale démontre que le gain en terme de délai réel transitoire n'est pas proportionnel au bénéfice obtenu en terme de courant à l'état passant fourni par une cible haute en terme de courant de fuite I_{off}.

L_G=18 nm, V_{DD}=1V, $\rho_c = 5 \cdot 10^{-08}\Omega.cm^2$				
Abrupté λ_{abp} (nm/dec)	Décalage S/D (nm)	$\frac{I_{on}\|_{Ioff=1\mu A/\mu m}}{I_{on}\|_{Ioff=1nA/\mu m}}$	$\frac{\frac{CV_{dd}}{I_{on}}\|_{Ioff=1nA/\mu m}}{\frac{CV_{dd}}{I_{on}}\|_{Ioff=1\mu A/\mu m}}$	$\frac{t_{sd-offset}\|_{Ioff=1nA/\mu m}}{t_{sd-offset}\|_{Ioff=1\mu A/\mu m}}$
5	12	1.356	1.318	1.026
2	5	1.370	1.314	1.013
1	2.5	1.373	1.315	1.048
0.5	1.5	1.375	1.324	1.040

Table VI.4 Ratio en terme courant à l'état passant I_{on}, $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ et de délai au niveau de l'inverseur (t_d) obtenu pour deux niveaux de cibles de courant de fuite (I_{off}) à 1 μA/μm) et 1 nA/μm. Seules les régions optimales en terme de source/drain où l'abrupté latérale et de décalage au niveau des régions S/D sont considérées. Les temps de montée et de descente sont respectivement de l'ordre de 0.5 ps .

VI.5.5 Impact de la résistivité sur l'inverseur

Dans la section précédente, l'influence de la résistivité spécifique de contact sur les performances en continu et en transitoire a été estimée en demeurant inchangées les géométries au niveau des régions de source/drain. De manière, à obtenir des résultats intelligibles, les simulations ont été réalisées pour le couple abrupté et décalage offset optimal au niveau des zones de source/drain c'est à dire [λ_{abp}, $td_{sd-offset}$]=[5nm/dec, 12nm], [2nm/dec, 5nm], [1nm/dec, 2.5 nm], [0.5 nm/dec, 1.5 nm]. La résistivité spécifique de contact varie d'une valeur nominale de $5{\cdot}10^{-8}$ $\Omega{\cdot}cm^2$ jusqu'à $3{\cdot}10^{-9}$ $\Omega{\cdot}cm^2$. La figure suivante (VI.11) illustre les variations en terme de courant continu en fonction de la résistance spécifique de contact. Les effets linéaires observés montrent le fait que la résistance de contact peut être considérée comme un composant externe qui peut être optimisé de manière indépendante du profil d'abrupté au niveau des régions de source/drain. Les formes d'ondes typiques transitoires sont décrites au niveau de la figure pour le second cas ($2nm/dec, 5nm$). La figure (VI.12) montre l'amélioration obtenue sur les délais montant et descendant mais souligne aussi la présence d'un délai incompressible relié à la présence d'effets non quasi statiques dans le canal. Finalement, la figure suivante (VI.13) résume l'impact net sur la résistance de contact au niveau du délai de l'inverseur. Il peut être observé que l'amélioration du courant à l'état passant se traduit par une amélioration en terme de délai au niveau du régime transitoire.

VI.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats de simulation détaillés qui étaient focalisés sur l'optimisation de résistance source/drain pour des architectures double grille et les nœuds technologiques 20 nm. Différentes conclusions peuvent être formulées grâce aux simulations réalisées que ce soit au niveau des paramètres du dispositif : la première concerne l'impact important au niveau des profils de zone de source/drain qui déterminent le courant optimal à l'état passant (I_{on}) et/ou le délai de l'inverseur (t_d) en fonction de l'offset au niveau des architectures sources/drain pour un profil d'abrupté spécifique et une cible de courant à l'état bloqué. L'abrupté de la jonction influence différents facteurs en particulier

les extensions au niveau des zones de source/drain doivent être suffisamment décalés au sommet de la grille et un décalage unique optimal doit être associé pour une abrupté donnée. A la fois au niveau des propriétés statiques et dynamiques, l'abrupté optimale en terme de zone de source/drain et de décalage correspond à des configurations de non-recouvrement au niveau de la grille et des zones de source/drain. Par contre, il peut être aussi remarqué qu'une amélioration marginale en terme de courant à l'état passant et du délai de l'inverseur est obtenu pour une abrupté supérieure à 2 nm/dec. Finalement, le meilleur compromis permettant de préserver l'intégrité électrostatique et la résistance série peut être obtenu en considérant une règle simple qui suppose que la concentration doit être constante au sommet de la grille. Cette règle empirique permet d'obtenir un couple optimal au niveau de l'abrupté des régions de source/drain et du décalage d'offset. Au niveau de l'autre paramètre, à savoir la résistivité de contact, le courant à l'état passant (I_{on}) et (t_d) montre une dépendance linéaire et indique le fait que ce paramètre peut être varié de manière indépendante sans modifier la conception optimale du dopage des zones de source/drain. Au niveau des métriques, il peut être souligné le fait que le terme $\frac{CV_{dd}}{I_{on}}$ surestime largement le délai réel au niveau de l'inverseur comme il sous-estime largement les délais de charge et décharge au niveau du transistor à l'état passant. Au niveau des architectures source/drain concernées, la métrique la plus intéressante est le délai simulé (t_d) au niveau de l'inverseur, en fonction du décalage de grille pour un profil d'abrupté. Ce type de simulation doit être réalisé avec le travail de sortie du transistor de grille de maniìere à atteindre un niveau de cible de courant à l'état bloqué. Par ailleurs, pour conclure ce chapitre, différentes études d'optimisation de dispositifs avancés n'optimisent pas les décalages en terme de source/drain et d'abrupté de la jonction. Ceci peut aboutir à des conclusions erronées plus particulièrement lorsque les propriétés dynamiques du dispositif sont considérées.

Bibliographie

[1] K. K. NG & W. T. LYNCH ; «Analysis of the gate-voltage-dependent series resistance of MOSFET's» ; IEEE Transactions on Electron Devices **33**, p. 965–972 (1986). http://doi.org/10.1109/T-ED.1986.22602.

[2] C. OSBURN & K. BELLUR ; «Low parasitic resistance contacts for scaled ULSI devices» ; Thin Solid Films **332**, p. 428–436 (1998). http://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01046-3.

[3] M. Y. KWONG, R. KASNAVI, P. GRIFFIN, J. D. PLUMMER & R. W. DUTTON ; «Impact of lateral source/drain abruptness on device performance» ; IEEE Transactions on Electron Devices **49**, p. 1882–1890 (2002). http://doi.org/10.1109/TED.2002.806790.

[4] D. VILLANUEVA, A. POUYDEBASQUE, E. ROBILLIART, T. SKOTNICKI, E. FUCHS & H. JAOUEN ; «Impact of the lateral source/drain abruptness on MOSFET characteristics and transport properties» ; dans «Electron Devices Meeting, 2003. IEDM'03 Technical Digest. IEEE International», p. 9–4 (IEEE) (2003). http://doi.org/10.1109/IEDM.2003.1269262.

[5] L. T. SU, M. J. SHERONY, H. HU, J. E. CHUNG & D. A. ANTONIADIS ; «Optimization of series resistance in sub-0.2/spl mu/m SOI MOSFETs» ; dans «Electron De-

vices Meeting, 1993. IEDM'93. Technical Digest., International», p. 723–726 (IEEE) (1993). http://doi.org/10.1109/IEDM.1993.347211.

[6] A. Dixit, A. Kottantharayil, N. Collaert, M. Goodwin, M. Jurczak & K. De Meyer ; «Analysis of the parasitic S/D resistance in multiple-gate FETs» ; IEEE Transactions on Electron Devices **52**, p. 1132–1140 (2005). http://doi.org/10.1109/TED.2005.848098.

[7] R. S. Shenoy & K. C. Saraswat ; «Optimization of extrinsic source/drain resistance in ultrathin body double-gate FETs» ; IEEE transactions on nanotechnology **2**, p. 265–270 (2003). http://doi.org/10.1109/TNANO.2003.820780.

[8] D. B. Scott, W. R. Hunter & H. Shichijo ; «A transmission line model for silicided diffusions : Impact on the performance of VLSI circuits» ; IEEE Journal of Solid-State Circuits **17**, p. 281–291 (1982). http://doi.org/10.1109/JSSC.1982.1051730.

[9] T. Morimoto, H. Momose, T. Iinuma, I. Kunishima, K. Suguro, H. Okana, I. Katakabe, H. Nakajima, M. Tsuchiaki, M. Ono *et al.* ; «A NiSi salicide technology for advanced logic devices» ; dans «Electron Devices Meeting, 1991. IEDM'91. Technical Digest., International», p. 653–656 (IEEE) (1991). http://doi.org/10.1109/IEDM.1991.235387.

[10] ITRS (rédacteur) ; *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (2005). http:/itrs2.net/itrs-reports.html.

[11] P. Keys, H.-J. Gossmann, K. Ng & C. Rafferty ; «Series resistance limits for 0.05 μm MOSFETs» ; Superlattices and microstructures **27**, p. 125–136 (2000). http://doi.org/10.1006/spmi.1999.0809.

[12] S. I. Association *et al.* ; «ITRS 1999 edition» ; Austin, TX : International SEMATECH (1999).

[13] M. A. Alam, A. Dodabalapur & M. R. Pinto ; «A two-dimensional simulation of organic transistors» ; IEEE Transactions on Electron Devices **44**, p. 1332–1337 (1997). http://doi.org/10.1109/16.605477.

[14] S.-D. Kim, C.-M. Park & J. C. Woo ; «Advanced source/drain engineering for box-shaped ultrashallow junction formation using laser annealing and pre-amorphization implantation in sub-100-nm SOI CMOS» ; IEEE transactions on electron devices **49**, p. 1748–1754 (2002). http://doi.org/10.1109/TED.2002.803634.

[15] E. Dubois & E. Robilliart ; «Efficient non-quasi-static MOSFETs model for circuit simulation» ; dans «Electron Devices Meeting, 1995. IEDM'95., International», p. 945–948 (IEEE) (1995). http://doi.org/10.1109/IEDM.1995.499372.

[16] E. Dubois & E. Robilliart ; «Nonquasistatic transient model of fully-depleted SOI MOSFET and its application to the analysis of charge sharing in an analog switch» ; IEEE Electron Device Letters **23**, p. 43–45 (2002). http://doi.org/10.1109/55.974807.

[17] M. Chan, K. Y. Hui, C. Hu & P. K. Ko ; «A robust and physical BSIM3 non-quasi-static transient and AC small-signal model for circuit simulation» ; IEEE Transactions on Electron Devices **45**, p. 834–841 (1998). http://doi.org/10.1109/16.662788.

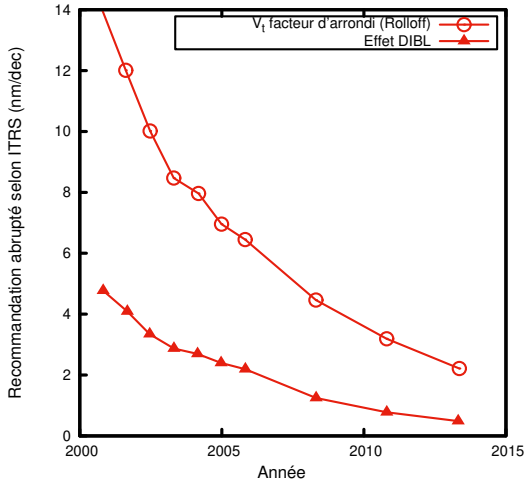


Figure VI.2 Abrupté latérale recommandée (ITRS) en tenant compte de la résistance source/drain et ensuite en fonction de l'effet DIBL .

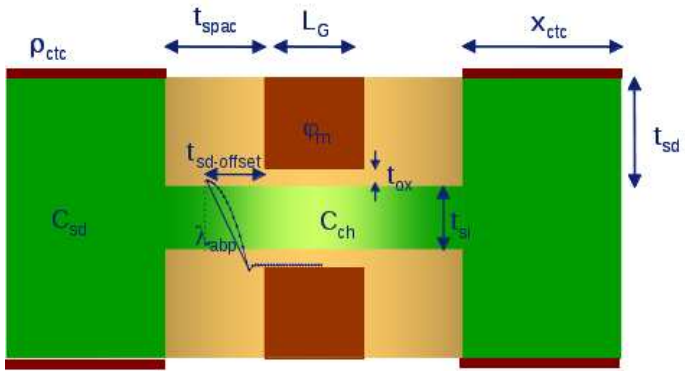
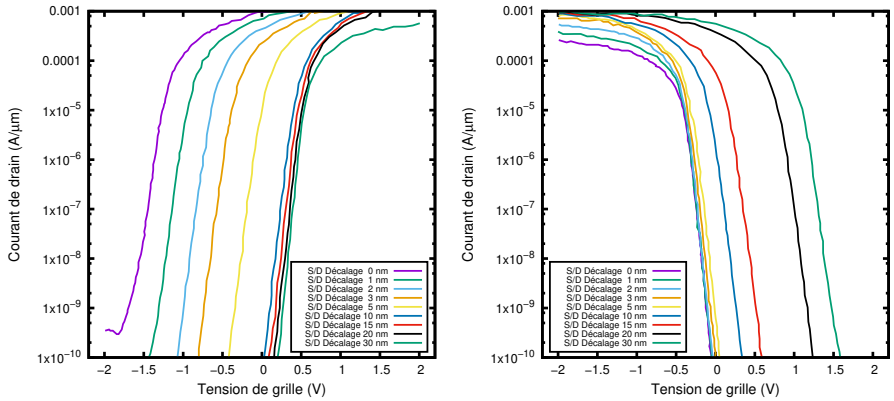


Figure VI.3 Paramètres technologiques du transistor architecture double grille.



(a) (b)

Figure VI.4 Caractéristiques I_{DS}-V_{DS} des transistors DGMOS de type n ou p pour une abrupté de 5nm/dec en fonction du décalage de l'offset S/D. Un travail de sortie est égal à la moitié de la largeur de bande interdite assumée.

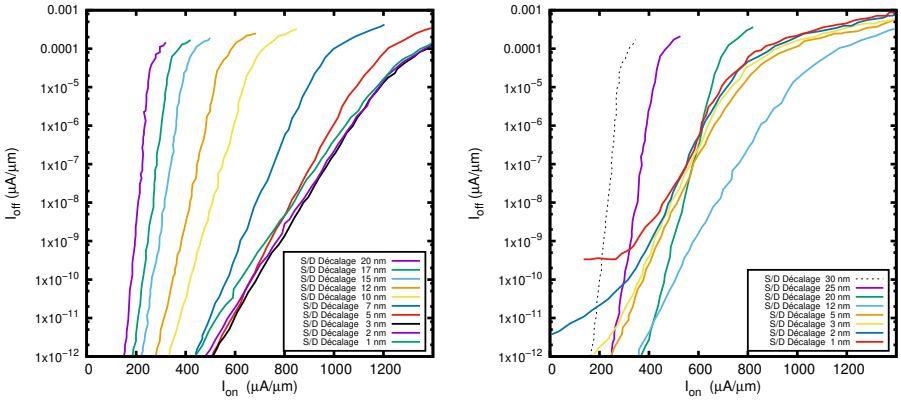


Figure VI.5 I_{on}-I_{off} figure de mérite pour des transistors DG-MOS de type n pour un décalage S/D ($t_{sd-offset}$) et une abrupté fixée de 5 ou 1 nm/dec.

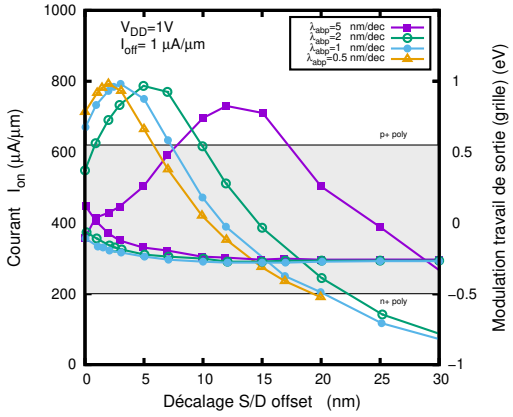


Figure VI.6 Optimisation du courant à l'état passant en fonction du décalage en terme de S/D pour différentes abruptés et un courant I_{off} fixé de 1 μA/μm. Le maximum de dopage C_{sd} dans la région des sources S/D décroît de 10^{20} jusqu'à 3$\cdot$ 10^{19} cm^{-3}, l'offset maximal au niveau des zones de S/D ($t_{sd-offset}$) est décalé de 5 à 3.5 nm afin d'obtenir le même niveau de dopage au sommet de la grille.

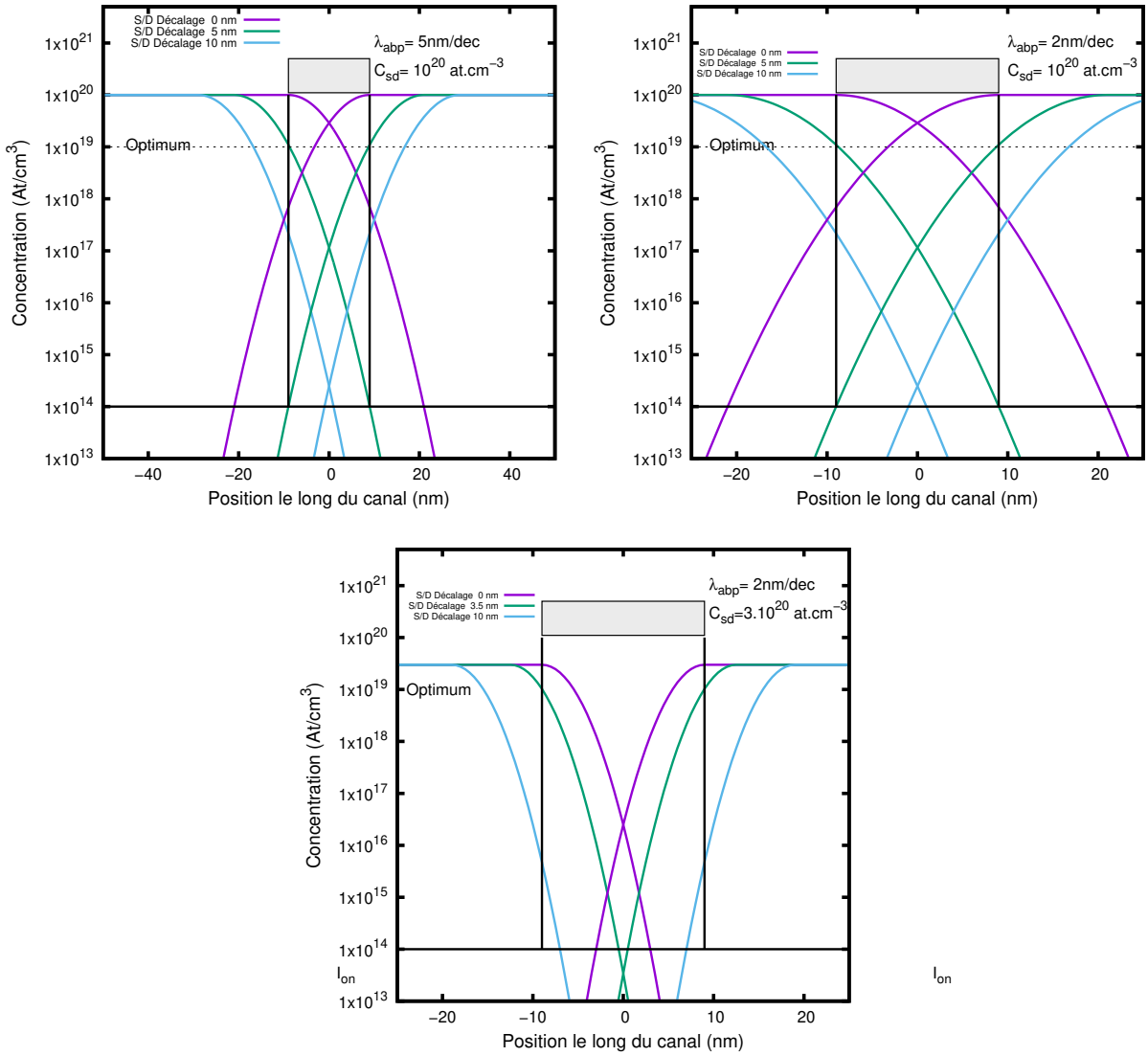


Figure VI.7 Variation du profil au niveau des zones de source/drain le long du canal pour deux abruptés différentes.

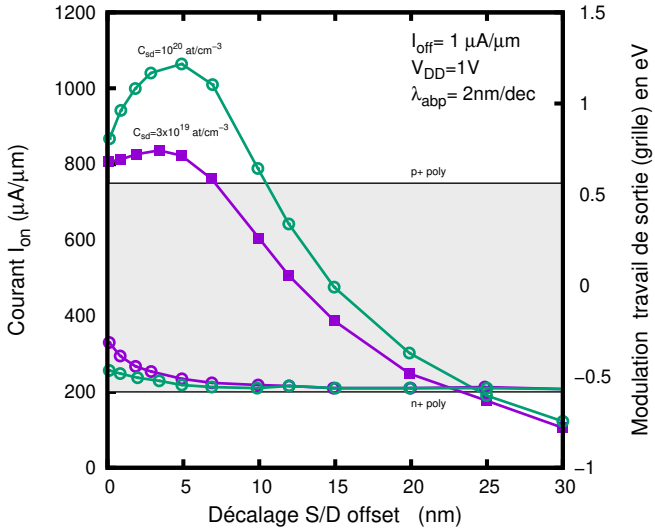


Figure VI.8 Délais obtenus : délai de chute (t_{sd}) et de montée (t_{dr}) obtenus pour des simulations transitoires d'un inverseur chargé suivi par un autre inverseur en sortie. L'abrupté au niveau des zones de S/D est fixée à 5nm/dec tandis que le décalage en terme d'offset varie de 0 à 30 nm.

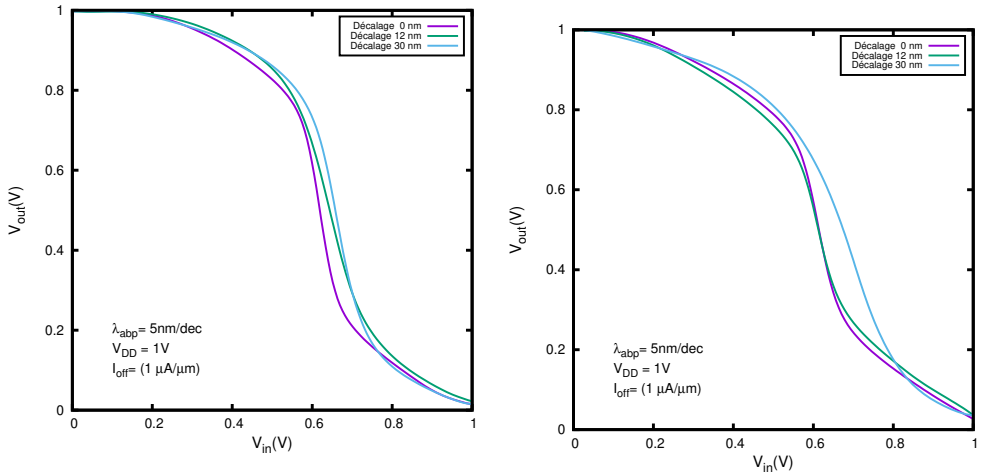


Figure VI.9 V_{out}-V_{in} de la fonction de transfert pour des inverseurs élementaires pour différent décalage au niveau des régions de S/D. Dans le premier cas, l'abrupté λ_{abp} est de 5nm/dec ; l'abrupté optimale est de 12 nm en tenant compte des décalages (non-optimaux de 0 et 30 nm). Dans le second cas, l'abrupté λ_{abp} est de 1.5 nm en tenant compte des décalages (non optimaux de 0 à 20 nm).

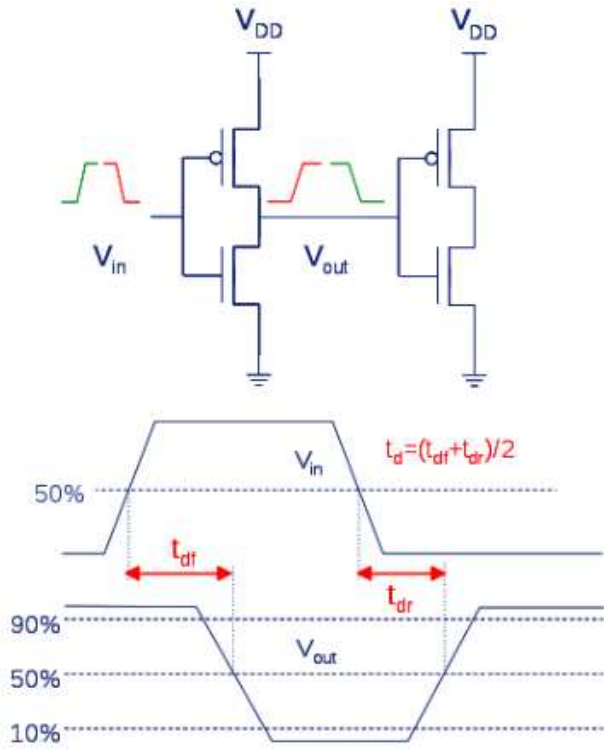


Figure VI.10 Représentation schématique d'un inverseur simple avec en sortie un autre inverseur. Les largeurs considérées au niveau des n et p-FETs sont de 1 et 2 μm respectivement. Les diagrammes de temps associés pour une analyse transitoire des délais du dispositif. Les temps de montée et de descente considérés sont de 0.5 ps.

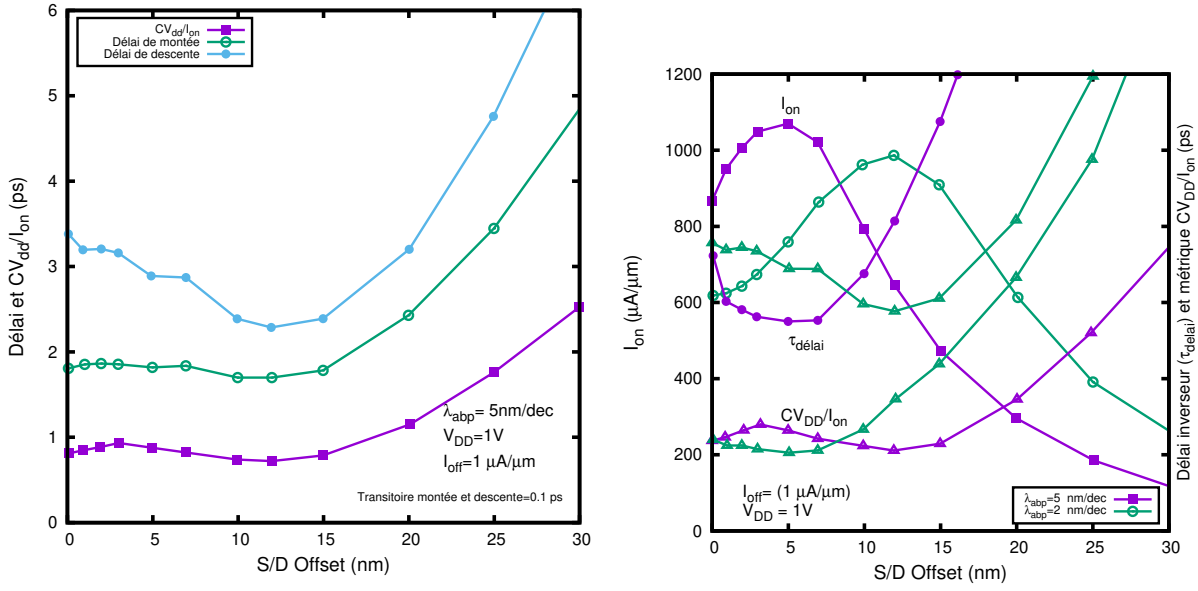


Figure VI.11 Simulations transitoires des délais de chute (t_{sd}) et de montée (t_{dr}) pour un inverseur chargé par un autre (fan out de 1). Comparaison au niveau des métriques $\frac{CV_{DD}}{I_{on}}$. Les abruptés au niveau des zones de S/D ont été fixées à 5 nm/dec tandis que le décalage au niveau des zones de S/D varient. (a) I_{off}= 1 μA/μm (b) I_{off}= 1 nA/ μm.

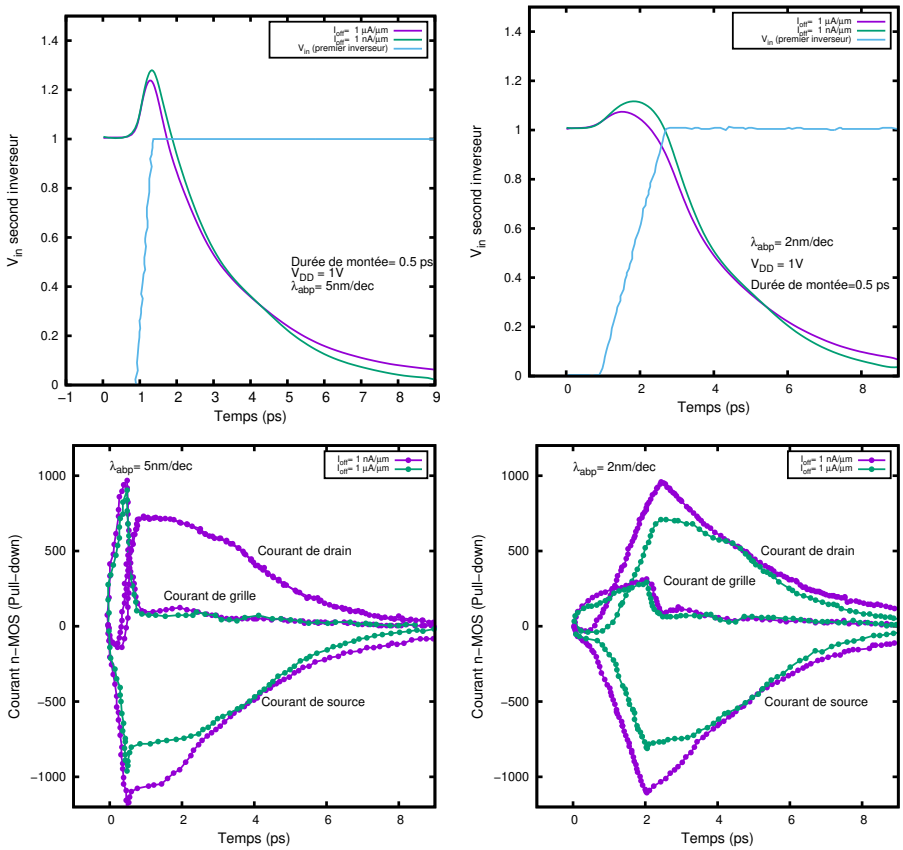


Figure VI.12 Courant de sortie en régime transitoire pour un transistor nDGMOS durant la rampe de sortie. L'abrupté optimisée au niveau des zones de S/D et les décalages sont de 2 et 5 nm respectivement et deux niveaux de courant de chute I_{off}= 1 μA/μm et 1 nA/μm. Deux temps différent de montée respectivement de 0.5ps et 2 ps sont considérés.

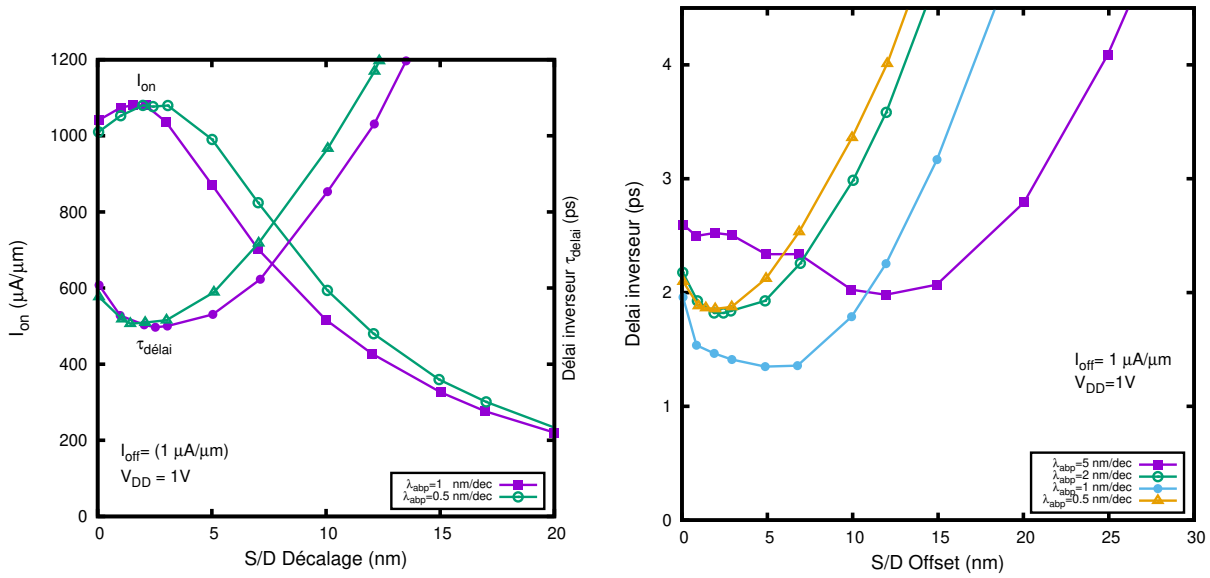


Figure VI.13 Sensibilité du courant à l'état passant I_{on} en fonction de la résistivité spécifique de contact. Chaque courbe correspond à une abruptée donnée et un décalage au niveau des régions source/drain. Le courant de fuite I_{off} est de 1 μA/μm .

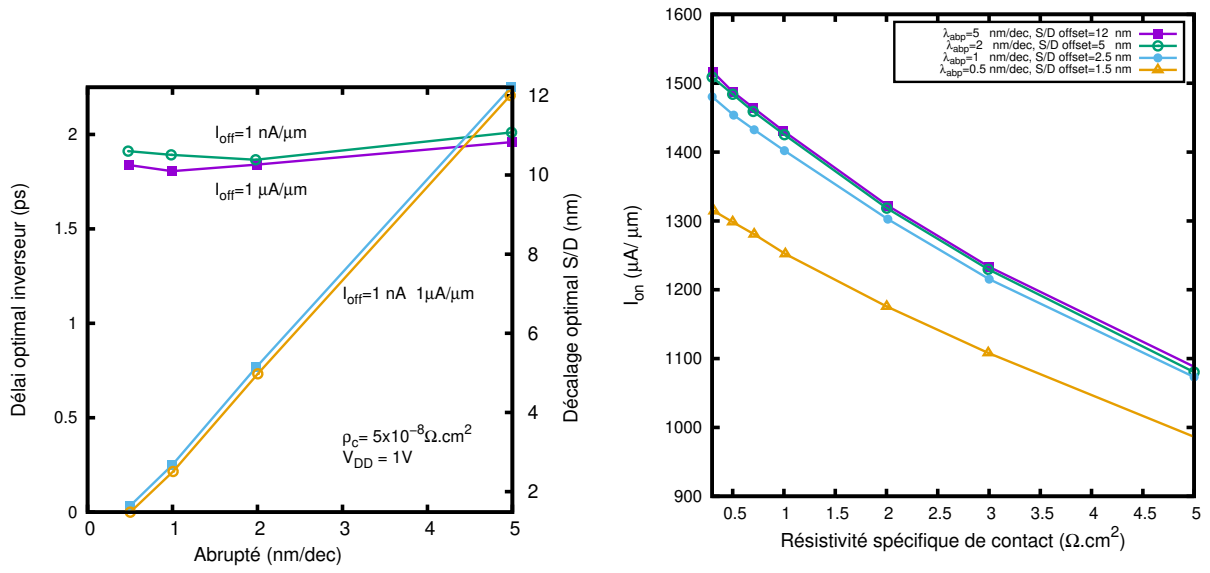


Figure VI.14 Influence de la résistivité spécifique de contact. Le courant de fuite est de 1 μA/μm. L'optimisation de l'abrupté et des décalage en terme de S/D sont de l'ordre de λ_{abp} de 2nm/dec pour un $t_{sd-offset}$ de 5 nm respectivement. Les abruptés λ_{abp} varient de 5nm/dec jusqu'à 0.5 nm/dec .

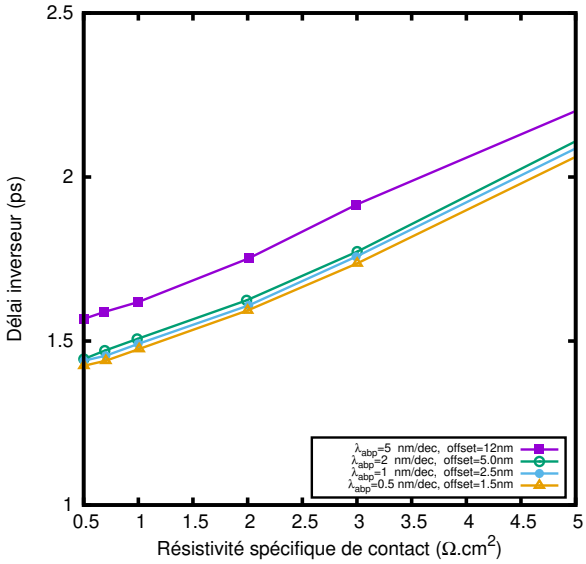


Figure VI.15 Sensibilité du délai de l'inverseur en fonction de la résistivité en terme de résistance de contact. Chaque courbe correspond à une abrupté donnée et un décalage en terme de décalage au niveau des zones de S/D .

Troisième partie

De la microélectronique aux nanotechnologies

Les travaux parcellaires de la section précédente ont concerné l'optimisation de composants nanométriques alternatifs. Ceux-ci illustrent, d'une certaine manière, les challenges technologiques posés par la poursuite de la réduction des dimensions au niveau des composants électroniques. A la fois, le fait d'approcher les dimensions nanométriques ouvre de nouvelles perspectives en terme de traitement de l'information [1], de l'autre elle aboutit à un niveau de complexité technologique très importante. Les sections précédentes ont mis en lumière les limites que ce soit en terme de matériau, de procédés et de dispositif. En effet, les challenges que ce soit pour la fabrication d'oxyde ultra-mince nanométrique même nitruré rencontrent des limites en terme de stabilité d'interface ou de concentration de défauts. De même, les simulations de fabrication physique au niveau des jonctions rencontrent des problématiques similaires à l'échelle nanométrique où les défauts générés deviennent importants. Par ailleurs, l'introduction de l'ingénierie de contraintes dans le canal de transistor logique a permis d'augmenter certes le courant à l'état ouvert mais sera de moins en moins effectif avec les futurs nœuds technologiques. Au niveau dispositif, les challenges de fabrication demandent un travail fin de simulation afin de déterminer la gamme possible de conditions expérimentales permises. Le meilleur exemple concerne l'étude du dimensionnement et de la réduction des dimensions d'une mémoire flash nanométrique, où à la fois les phénomènes d'implantation, de diffusion des dopants, d'oxydation et de gravure sont intimement liés pour la création de nanocrystal mémoire. Ces mêmes problématiques se retrouvent dans l'amincissement de nanofils de silicium pour réaliser des transistors verticaux où les contraintes mécaniques et les phénomènes de relaxation plastique jouent un rôle à-priori majeur à l'interface Si/SiO_2 et leur contrôle à ces échelles n'est finalement pas si simple. Enfin, les simulations de dispositif électrique pour des transistors double-grille montrent l'importance du couplage entre les paramètres de jonction et les performances de délai pour des circuits simples à base d'inverseur. Toutes les complexités technologiques n'ont pas été illustrées dans ce manuscript. D'autres limites ont été clairement identifiées au niveau de la nanoélectronique silicium que ce soit en terme de conception de circuit ou en terme d'énergie de commutation, d'évacuation de la chaleur ou de délai critique de latence du fait de l'interconnexion d'un nombre gigantesque de dispositifs [2].

Jusqu'à présent, seules des limites scientifiques et technologiques ont été mises en lumière, il en existe probablement d'autres en particulier économique. L'explosion des coûts de fabrication au niveau des nœuds technologiques est illustrée au niveau de la seconde figure suivante montre l'augmentation conséquente des coûts de fabrication pour les différentes techniques lithographiques possibles au-delà du nœud 22 nm par rapport à la référence du nœud technologique à savoir 45 nm. Le fait que le stimulus économique lié à la poursuite de la réduction des dimensions, soit de moins en moins présent, pour les fabricants de semi-conducteur aboutit à des remises en question sur les principes fondamentaux, à savoir l'approche descendante pour la fabrication de composants. Par ailleurs, d'autres problématiques notamment l'optimisation du couple (puissance de calcul vs consommation énergétique) [3] semblent devenir une contrainte de premier plan surtout dans un contexte d'informatique ubiquitaire et mobile où une part non négligeable de la consommation électrique est dévolue à l'informatique et aux centres de données. L'autre problématique également liée à l'éfficacité, c'est-à-dire au rapport entre les capacités de calcul et la consommation électrique. D'une certaine manière, la loi de Koomey illustrée

1. R. T. Bate, *Nanoelectronics*, Nanotechnology, Vol. 1, n°1, (1990).

2. J. D. Meindl, Q. Chen, J. A. David, "Limits on Silicon Nanoelectronics for Terascale Integration", Vol. 293, Science, (2001).

3. J. G. Koomey, S. Berard, M. Sanchez, H. Wong, "Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing", Vol. 33, n°3, pp. 46-54, (2011).

au niveau de la figure suivante représente le nombre de calculs possible sur un circuit intégré par kWh et son doublement périodique. Malgré l'augmentation considérable des capacités de calcul des circuits intégrés, l'intelligence des fonctions implémentées dans ces dispositifs demeure relativement faible notamment en regard des capacités du cerveau humain et sa capacité à réaliser des opérations complexes avec une faible consommation énergétique. Toutes ces problématiques amènent à ce que les fondements de la microélectronique et de l'approche VLSI à savoir la fabrication descendante par lithographie et les architectures de type Von-Neumann, soient non pas remises pour l'instant totalement en question, mais en pratique revisitées dans les études de recherches avec des angles de vue différents.

Les technologies de microfabrication ont apporté une contribution majeure aux sciences de l'information en particulier grâce à la lithographie optique permettant de projeter la structure entière d'un masque sur un film mince de photo-résine. En terme de nanofabrication certaines limites de l'approche descendante utilisée pour les composants ont été identifiées que ce soit au niveau de l'environnement, des techniques lithographiques, de gravure, du milieu mais surtout de la nature des matériaux mis en jeu dans les procédés. Dans le domaine nanométrique (sub-micrométrique), des techniques avancées de lithographie extreme UV (EUV), de lithographie par rayon X, de faisceau d'ions focalisés (FIB) sont proposées. Mais l'explosion des coûts de fabrication au niveau dîtes des approches descendantes [4] [5] par lithographie fait que les approches inverse de type montante [6] sont étudiées en terme d'alternative de nanofabrication. Les méthodes de lithographie douce [7] non lithographique à moindre coût semblent plus adaptées au matériau organique ou du vivant pour la fabrication de micro ou nano-structures non planaires. Toutefois, la lithographie optique n'est pas forcément la plus adaptée pour toutes les applications comportant des dispositifs non-planaires ou utilisant des matériaux plus fragiles. De nouvelles technologies alternatives ont récemment été proposées. Les techniques de moulage ou de transfert par tampon dont la surface est structurée en relief permet ainsi la structuration et le transfert de monocouches organiques ou de polymeères. Cette technique permet d'imprimer une large surface complète de quelques cm^2 en une seule étape avec des motifs pouvant atteindre une définition submicronique voire nanométrique.

De nouveaux axes de recherches que ce soit en fabrication ou en terme de dispositif sont illustrés au niveau du chapitre suivant. Dans une première partie, les phénomènes d'auto-organisation sont étudiés. Les travaux parcellaires qui seront présentés se focalisent plus au niveau de l'intéraction et le rôle de la surface avec des molécules organiques pour la formation d'assemblage supramoléculaire ou de couches moléculaires. L'intérêt étant principalement technologique dans le sens où intégrer, combiner des aspects d'auto-assemblage avec des techniques de fabrication classique silicium est un challenge en lui-même [9]. L'auto-organisation de molécules à symétrie ternaire sur une surface de Si(111) reconstruite est étudiée. Les challenges sont nombreux en terme de contrôle de procédés, d'auto-assemblage de molécules ainsi que la stabilité des structures formées. A long terme, ces recherches ouvrent la

4. Approche top-down

5. A. J. Hazelton, A. Wuest, G. Hughes, L. C. Litt, F. Goodwin,"Cost of Ownership for Future Lithography Technologies", Proc. of SPIE, Vol. 7140, (2008)".

6. Approche bottom-up

7. Younan Xia and George M. Whitesides, "Soft Lithography", Annual Review Material Science, Vol. 28, p. 153-184, (1998)

9. Douglas Philip and J. Fraser Stoddart, "Self-assembly in natural and unnatural Systems", Vol. 35, p. 1154-1196, (1996)

voie à des méthodes d'assemblage plus raisonnables notamment avec le couplage de la chimie et de la nanobiologie pour la fabrication d'actuateurs moléculaire [10]. Dans une seconde partie, les limites de l'architecture de type von-Neumann basées sur une séparation de la mémoire et des unités de calcul sont discutées. Ces limites amènent les travaux de recherche à s'orienter principalement vers de nouveaux paradigmes de traitement de l'information notamment vers des composants inspirés du vivant c'est-à-dire plus proche du fonctionnement du cerveau humain où les processus humains de calcul et de mémorisation ne sont pas séparés.

10. Jiawen Chen, Franco King-Chi Leung, Marc C. A. Stuart, Takashi Takshi, Takanori Fukushima, Erik van der Giessen and Ben L. Feringa, "Artificial muscle-like function from hierarchical supramolecular assembly of photoresponsive molecular motors", Nature Chemistry, Vol. 10, p.132-138, (2018).

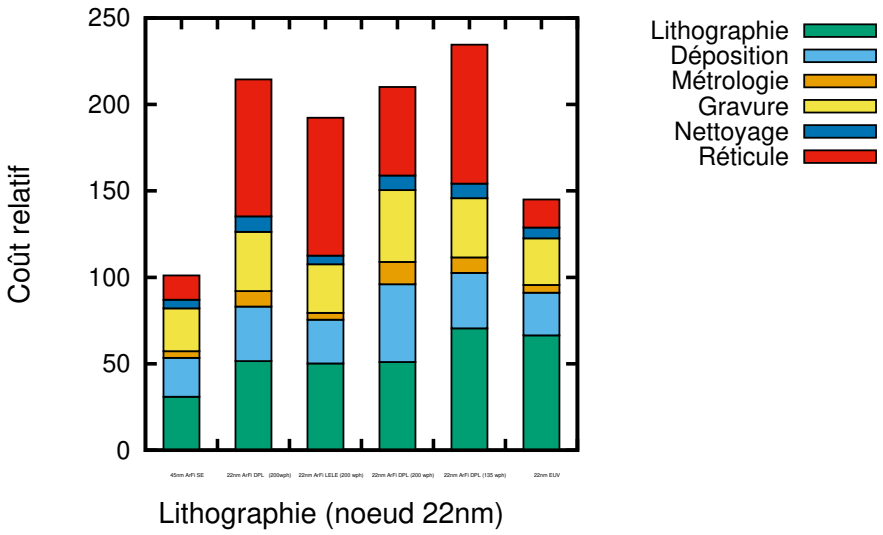


Figure VI.16 Comparaison de l'évolution des coûts de lithographie pour le nœud 22 nm par rapport au nœud 45 nm (selon la référence (Hazelton *et coll.*).

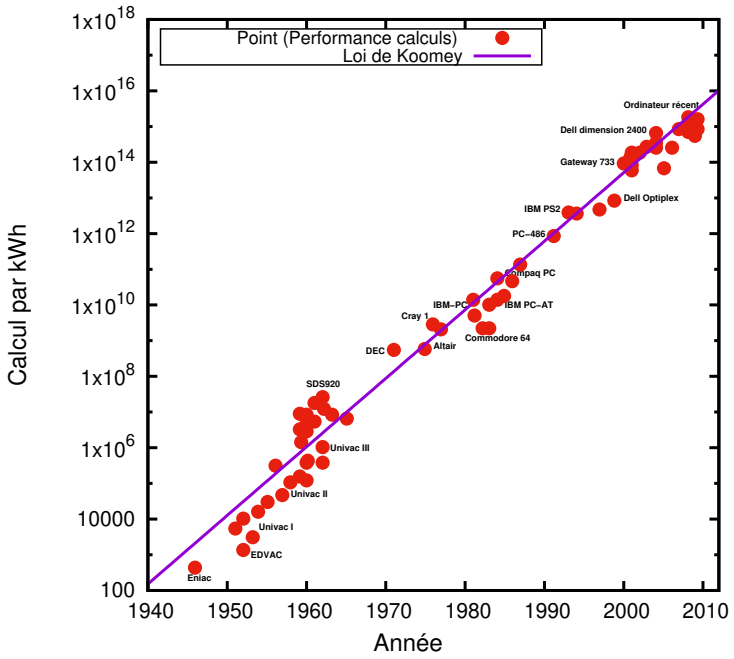


Figure VI.17 La loi de KOOMEY représente le nombre d'opérations possibles réalisées par unité d'énergie (kWh).

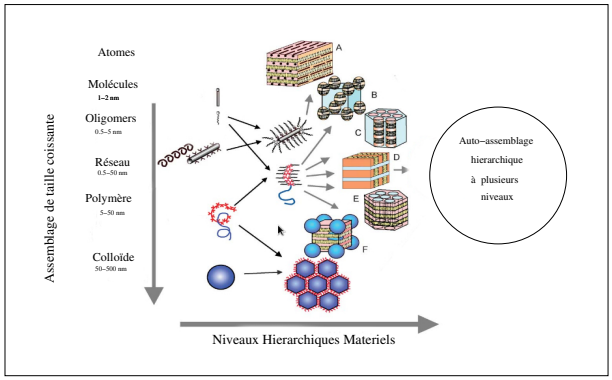


Figure VI.18 Scénarios potentiels pour la construction hierarchique de structure polymérique auto-assemblée. Deux axes différents ont été identifiés à savoir la taille et la complexité croissante des auto-assemblages et le second axe correspond à une hierarchie multi-niveaux. Ces blocs auto-assemblés de différentes tailles permettraient une sélection principalement en fonction de la taille pour les différentes longueurs d'auto-assemblage possible. (Cette figure est adaptée de la référence [8])

VII – Quelques modélisations appliquées aux nanotechnologies

"La sensation d'identité, je veux dire la sensation (l'illusion ?) qu'on est identique à soi-même, qu'il existe un même soi qui était là hier et qui sera encore là demain, cette sensation se dilue. On peut affirmer que, de ce fait, la migration potentialise l'audace, mais aussi le désespoir. Les âmes errantes de Tobie Nathan".

VII.1 Introduction

Inspirés par l'intelligence et les processus du vivant, des changements complets de paradigme en terme de fabrication et de conception de composants sont envisagés, à long terme et c'est l'objet de nombreses études de recherche. Dans le cadre de nouveaux procédés technologiques relatif à la problématique d'écrire et de réarranger les atomes <1>, le principe d'auto-organisation <2> présent dans la nature afin de bâtir des assemblages de nano-objets permettrait de lever certaines limites observées au niveau de la lithographie et de la définition des composants en particulier en terme de coût financier. Les limites identifiées de cette approche feront l'objet de la première section de ce chapitre. Dans une seconde partie, des travaux préliminaires de recherche liés à la réalisation de composants bio-inspirés qui ne sont pas basés sur une architecture de type Von Neuman mais "neuromorphique" seront présentés [1]. Bien évidemment, ces deux approches sont des changements complets de paradigme, peut-être envisageables à plus long terme et qui nécessiteront énormément d'études. Que ce soit pour l'aspect auto-organisation ou l'électronique bio-inspirée, il serait intéressant de faire co-exister les deux approches. En effet, par exemple, en terme alternative de la lithographie, il est envisageable de faire co-exister l'approche descendante et montante. D'un autre côté, au niveau plus fondamental, les questions posées sont en lien avec les problèmes fondamentaux de la nanotechnologie. Elle s'intéresse notamment à mettre en lumière des simulations de l'étude de l'autoassemblage de réseaux moléculaires à symétrie ternaire sur une surface de silicium Si(111)-B. La seconde section aborde la problématique de modéliser la structure mais aussi les propriétés électroniques de réseaux auto-organisés de nanoparticules, candidats pour la réalisation de composants neuromorphiques. Le

1. Le terme neuromorphique décrit des circuits intégrés qui essaient de reproduire des architectures neurologiques ou des fonctions cognitives du cerveau humain.

couplage entre ces deux parties différentes aboutit au message probablement le plus important à savoir l'interdépendance entre les méthodes de fabrication, la structure finale du réseau moléculaire ainsi que les fonctionnalités envisagées de ces assemblages nanométriques par chimie supramoléculaire.

VII.2 Modélisation de l'auto-assemblage de molécules à symétrie ternaire

Le concept d'auto-organisation <3> décrit les mécanismes physiques, thermodynamiques sous-jace nts, permettant à des élements d'intéragir d'une manière dynamique et cohérente, d'atteindre un équilibre permettant de générer un système caractérisé par un certain degré d'ordre mais aussi une fonction. Par exemple, l'auto-organisation est ainsi devenue un concept clef dans les sciences du vivant <3> pouvant aller jusqu'à une modélisation et une compréhension des mécanismes inter-cellulaires et du vivant.

VII.2.1 Définition de l'autoassemblage

La notion d'auto-assemblage bien souvent confondue <4> avec l'auto-organisation <4> est un peu moins ambitieuse. Bien qu'il en existe plusieurs définitions <2, 5, 6>, une base commune en terme de définition est qu'il s'agit d'un processus dynamique spontané <4> permettant d'aboutir à la formation d'une structure organisée en équilibre à l'aide de composants plus ou moins pré-organisés.

La conception de matériaux pouvant s'organiser en un motif particulier ou une fonction désirée est une application clef envisagée de l'auto-assemblage et de la chimie supramoléculaire. Le concept d'auto-assemblage s'intéresse à maîtriser les liaisons intermoléculaires et se situe à l'intersection entre différents domaines scientifiques. Les composants moléculaires mis en jeu peuvent être contrôlés par une co-conception intelligente. Différent types d'auto-assemblage ont été identifiés comme le montre le tableau (VII.1). Bien souvent, nous sommes en présence d'assemblage statique (S) qui sont en équilibre et ne dissipent pas l'énergie. D'autres, où les aspects dynamiques (D) et la compétition entre les processus physiques qui peuvent exister dans les phénomènes de réaction et de diffusion sont plus fréquents. Ces derniers sont plus souvent observés dans le domaine du vivant. Enfin, dans le dernier cas, la mobilité des composants se fait souvent dans une phase fluide ou sur une surface, l'environnement va jouer un rôle prédominant, l'utilisation de motifs ou de frontières (M) permettant de réduire les défauts ou de réaliser des structures contrôlées. Comme, on le verra un peu plus loin, ces assemblages moléculaires sont souvent le fruit d'interactions non covalentes ou faibles comme van der Waals, d'interaction électrostatique ou hydrophobique, selective et directionnelle <7>, et d'un équilibre subtil entre les forces attractives et répulsives. La figure (VII.1) décrit un peu plus précisèment les différents types d'interactions chimiques. Le principe est de ne pas utiliser de liaisons covalentes <8> mais de favoriser principalement les interactions faibles. Toutefois, comme il a été souligné <5>, l'un des challenges de l'auto-assemblage est de maîtriser efficacement les paramètres de reconnaissance que ce soit au niveau de la forme des blocs ou de la force complémentaire.

Si l'on fait référence aux phénomènes d'auto-assemblage au niveau du vivant <9>, ceux-ci sont

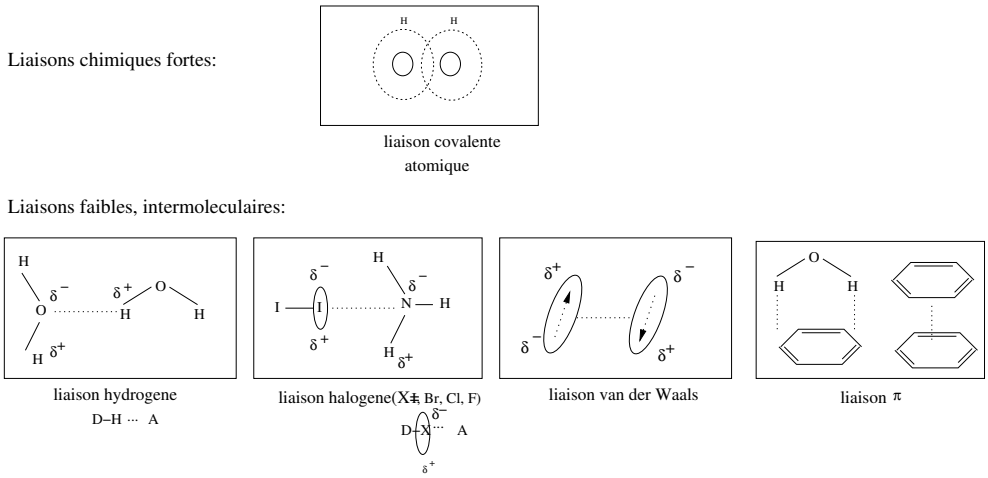


Figure VII.1 Résumé des différentes interactions chimiques susceptible d'influencer le procédé d'auto-assemblage. Les liaisons covalentes formant les molécules supposent une interaction forte au niveau des nuages électroniques à l'échelle atomique. Par contre, les liaisons faibles proviennent principalement des interactions électrostatiques. La distinction est souvent faîte au niveau des liaisons hydrogènes (interaction électrostatique avec les atomes d'hydrogène), les liaisons halogènes plus complexe concernent les atomes de brome, chlore, iode et enfin les liaisons de type van der Waals regroupent les interactions statiques ou dynamiques principalement dipolaires. Les liaisons π regroupent des interactions principalement entre cycle(s) aromatique(s).

Système	Type	Applications
Atome, ions, cristaux moléculaires	S	Matériau, optoélectronique
Couche moléculaire auto-assemblée	S, M	Nanoélectronique
Cristaux liquides	S	Affichage
Films lipidiques	S	Biomembrane

Table VII.1 Exemple de différents type d'autoassemblage atomiques et les différents domaines d'applications possibles envisagés <5>.

souvent qualifiés par une convergence élevée. Ils sont stables, rapides et permettent de synthétiser de manière efficace une large diversité de structure. En biologie, l'assemblage de blocs identiques permet le fait qu'un minimum d'informations soit nécessaire pour décrire la construction de la structure. La clef de ce procédé est la reconnaissance à l'échelle moléculaire d'interactions faibles non-covalentes entre blocs qui vont aboutir à un résultat présentant un minimum thermodynamique. Autant les phénomènes d'auto-assemblage au niveau de la nucléation et la propagation dans des acides nucleiques paraissent simples, autant ces mécanismes représentent des challenges voire des verrous dans le domaine de la chimie supramoléculaire.

VII.2.2 Aspect thermodynamique

L'un des aspects probablement fascinant dans les cas les plus remarquables <10> de l'auto-assemblage provient du fait que ce qui est souvent qualifié de manière très empirique de "soupe" <11> ou plus scientifiquement d'un matériau de molécules chimiques ou biochimiques en phase liquide ou gazeuse initialement totalement désorganisées puissent aboutir, dans certains cas, à une très grande diversité de structures très organisées.

En effet, dans la majorité des cas de structure dissipative, la mesure du désordre est reliée à l'entropie micro-canonique décrite par l'équation suivante :

$$S = k_B \ln(\Omega) \tag{VII.1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et Ω le nombre de configurations possible. Le seconde principe de la thermodynamique pour des systèmes ouverts implique que la variation de la fonction d'entropie S soit positive :

$$\Delta S = \Delta_{configuration} + \Delta_{environnement} \geq 0 \tag{VII.2}$$

Sous l'effet de la transformation des réactions chimiques entre les différents composants (atomes, molécules, aggrégats) du système n'aboutiront pas à une structure organisée et demeuront dispersés dans le milieu environnant. Le système réactif est caractérisé en terme physique par une fonction d'énergie libre F décrite par <10> :

$$F = U - TS \tag{VII.3}$$

Ainsi, il existe un conflit au niveau de l'auto-assemblage entre l'influence entropique (S) qui va permettre par l'agitation thermique aux réactions chimiques de se dérouler et les interactions (U) qui vont avoir tendance à orienter l'organisation des composés ou à favoriser la formation de structures ordonnées.

Souvent, à faible entropie, les interactions chimiques vont favoriser une phase de nucléation et la formation de structures ordonnées tandis qu'un niveau élevé d'entropie limite l'effet de nucléation et

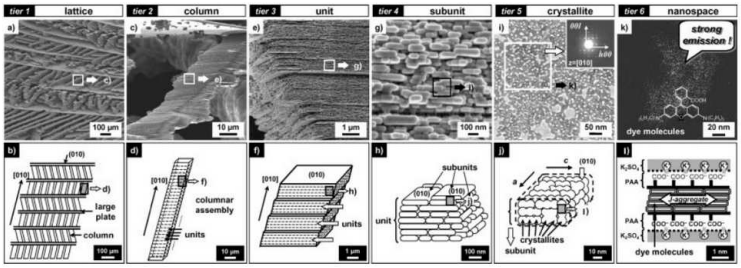


Figure VII.2 Exemple de la diversité des différentes formes (structure cristalline, colonnaire, couche planaire, agrégats, molécules) de superstructures hierarchiques biominerales formées par auto-assemblage et biominéralisation. Le principal paramètre expérimental est la concentration du polymère. <13>

Interaction vs Entropie	Faible	Intermédiaire	Elevée
Forte	Ligne, chaîne (1D)	Dimension réduite	-
Intermédiaire	Coexistence (1D, 2D)	Amorphe	-
Faible	Ilôt amorphe désordonné (2D)	Ilôt (2D) → ligne (1D)	-

Table VII.2 Hypothèses émises par <12> en terme de compromis entre le niveau d'entropie et le degré d'interaction chimique concernant la forme finale de l'autoassemblage moléculaire .

de formation d'agrégats. Sur le plan de données expérimentales, il semblerait <12>, une interaction chimique forte va avoir tendance à favoriser la croissance d'ilôt ou de chaîne moléculaires tandis que la diminuation des interactions favorisera les assemblages amorphes ou désordonnés. La figure (VII.2) illustre la diversité possible en terme de forme de matériau fabriqué par auto-assemblage dans un autre domaine lié au biominéral.

La figure VII.3 tente de résumer schématiquement les paramètres physiques principaux qui vont gouverner la réaction d'auto-assemblage. En fonction de ces principaux paramètres, le résultat de l'auto-assemblage sera principalement influençé par des processus de réaction-diffusion où la diffusion des substances chimiques au niveau de la surface jouera un rôle important, sur le flux de molécules disponible pour les phénomènes de nucléation ou les réactions chimiques. Ensuite, l'influence des cinétiques de réactions chimiques avec des effets d'affinité ou d'activation chimique sont également des paramètres importants. Enfin, le résultat de l'auto-assemblage peut aussi être limité par les barrières énergétiques du mécanisme souvent mal connues qui peuvent être en partie levées par l'énergie fournie au système. L'un des enjeux comme illustré par la figure (VII.3) est de fabriquer des matériaux de taille croissante réalisés à partir de molécules auto-assemblées pouvant aboutir à des structures hierarchiques à plusieurs niveaux bien permettant d'implémenter des fonctions complexes (capteurs, luminescence, affichage, traitement d'informations, interface avec le vivant). Néanmoins, les scénarios possible d'auto-assemblage pouvent aboutir à des matériaux de taille et d'organisation avec des niveaux différents hierarchiques demeurent complexes.

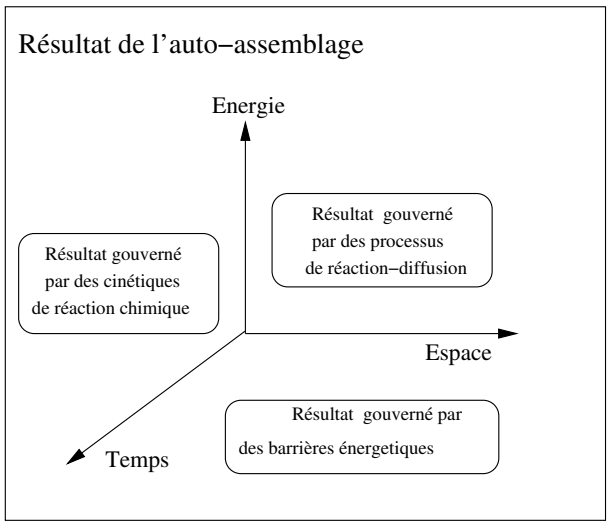


Figure VII.3 Paramètres physiques gouvernant le mécanisme d'auto-assemblage : l'espace caractérise en quelque sorte la surface utilisée comme support pour la réaction chimique, le temps correspondant à la durée des processus physiques mis en jeu et l'énergie fournie lors de la réaction du système par rapport aux barrières énergétiques du mécanisme (cette figure est adaptée de la référence <14>).

VII.2.3 Paramètres physiques influençant l'autoassemblage

Il existe une très large diversité d'études expconcernant l'auto-assemblage. Et pourtant, les différents paramètres physico-chimiques demeurent assez mal compris <15> en particulier pour les procédés basés sur une interface gaz/solide où le processus de nucléation et de diffusion sont rapides. De manière, à contrôler l'autoassemblage, différents paramètres physiques ont été suggérés dans la littérature en solution toutefois. Par exemple, l'influence du solvant <16> peut favoriser ou au contraire inhiber l'auto-assemblage. Ce dernier influence la structure auto-assemblée à l'interface solide/liquide. Les changements de propriétés du solvant (solubilité, polarité, viscosité) affectent la dynamique d'adsorption/ désorption. Un autre facteur finalement connexe aux effets de solvatation est la concentration. Il a été observé que les différents polymorphes basés sur des molécules d'acide trisémique pouvaient être réalisés notamment à l'aide de techniques de sonification <17>. D'autres effets physiques reliés à des stimuli extérieurs peuvent être utilisés comme l'illumination de molécules photosensibles qui <18>, lors de la transition optique, s'assemblent d'une manière différente ou la température <19> par l'ouverture/fermeture de nanopores afin de réaliser des structures auto-assemblées. Ces quelques exemples montrent bien une large diversité de paramètres pouvant influencer les phénomènes d'auto-assemblage qui demeurent globalement mal compris <20>. L'étude à la fois théorique et expérimentale qui est resumée brièvement dans ce chapitre illustre la modélisation d'assemblage moléculaire sur une surface de $Si(111) - B\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30$ dopée au bore présentant des caractéristiques particulières à la fois en terme de structuration surfacique avec la présence de rangée de dimères ainsi que des liaisons pendantes. Celle-ci est également couplée à l'étude de molécules de symétrie ternaire dont la variation de certains substituants terminaux permet de faire varier les phénomènes d'auto-assemblage.

VII.2.4 Modélisation d'assemblages moléculaires sur une surface Si(111)-B

Les réseaux auto-assemblés de molécules organiques créés par des forces non covalentes (forces de van der Waals, forces électrostatiques et liaisons hydrogènes) montrent une très grande diversité en terme de phénomènes physiques qui pourraient être utilisés afin de contrôler l'arrangement final. Par contre, il est difficile de prédire ou d'estimer la structure finale du réseau supramoléculaire résultante de la phase d'auto-assemblage. Ceci est d'autant plus vrai que l'interaction du réseau moléculaire avec la surface est faible. Les besoins en terme de compréhension des mécanismes permettant de contrôler l'auto-assemblage sont donc réels. C'est la démarche qui a été menée dans le cadre des études publiées au sein de l'équipe <21, 22, 23>. Elle s'appuie également sur une collaboration avec le laboratoire FEMTO-ST qui étudie depuis de nombreuses années les aspects d'auto-assemblage de réseaux moléculaires au niveau expérimental <23, 24, 25, 26>.

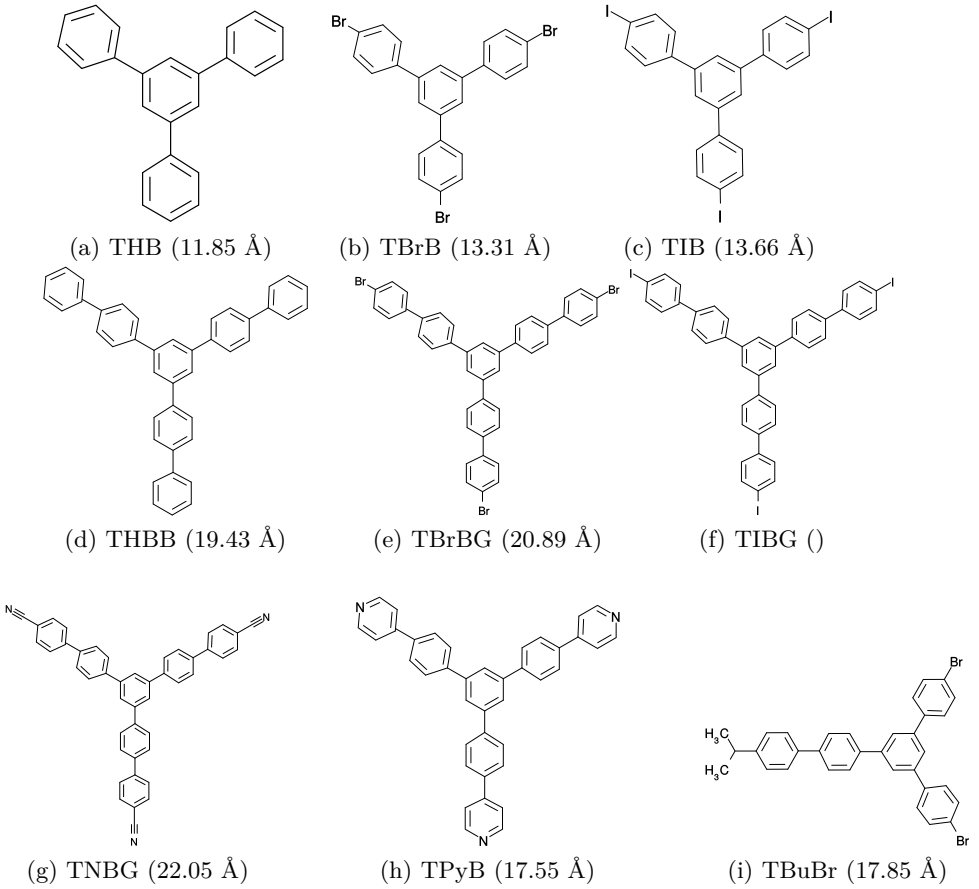
VII.2.4 Dérivés moléculaires pour l'auto-assemblage

La figure suivante résume les différentes molécules 1,3,5-tris(4-X-Y-phenylbenzene ($X = H, Br, C-N$, $Y = mono$ ou bi) qui ont étudiées sur le plan expérimental ou théorique dans ce cadre. Elles sont caractérisées par une symétrie ternaire (C_3v) avec en particulier un cycle phényl central sur lequel viennent se greffer les différents substituants. Ces derniers peuvent, en effet, être utilisés pour modifier les effets électrostatiques ou d'interaction van der Waals au niveau de l'auto-assemblage. Différentes tailles de molécules ont également été considérées puisque les substituants de chacune des molécules peuvent comporter un unique ou deux cycles phenyls pour les plus grandes. Les variations structurales que ce soit en terme de substituant ou de taille amènent à une certaine diversité au niveau des molécules possible comme le montre la figure suivante (VII.4) même si elles présentent des similitudes importantes en terme de symétrie.

VII.2.4 Méthodes de modélisation utilisée

Il n'est pas si simple de prédire l'auto-assemblage supramoléculaire sur une surface solide <28>. En effet, de nombreux verroux scientifiques existent au niveau de la modélisation de la phase d'adsorption, de l'auto-assemblage, de l'aggregation et d'augmentation de l'ordre local. Le premier en pratique est le nombre d'atomes nécessaire afin de décrire la surface et le nombre de molécules mises en jeu. Des systèmes physiques un peu réaliste peuvent atteindre des tailles de plusieurs milliers d'atomes, des milliers de molécules et ainsi des modélisations évoluées de type *Ab-initio* devenir prohibitive. Enfin, dans les systèmes nanométriques où les propriétés dépendent de la taille, un atome peut effectivement avoir une influence significative. L'autre problématique concerne les aspects dynamiques des procédés mis en jeu comme la modélisation de l'adsorption de la phase gazeuse sur une surface <29>.

La modélisation théorique de la phase d'auto-assemblage supramoléculaire sur une surface complexe n'est pas simple notamment au regard de la taille des systèmes qui peuvent dépasser plusieurs dizaines de milliers d'atomes et des échelles de temps de processus mis en jeu (nucléation, diffusion) de l'ordre de quelques secondes au minimum. Un niveau de complexité supplémentaire est que les phénomènes de localisation et de nucléation (arrangement des molécules peuvent être de l'ordre de



(a) THB (11.85 Å) (b) TBrB (13.31 Å) (c) TIB (13.66 Å)

(d) THBB (19.43 Å) (e) TBrBG (20.89 Å) (f) TIBG ()

(g) TNBG (22.05 Å) (h) TPyB (17.55 Å) (i) TBuBr (17.85 Å)

Figure VII.4 Famille de molécules caractérisée par une symétrie ternaire C_3v étudiées pour l'auto-assemblage. L'ensemble de ces différentes molécules ont été synthétisées au sein du laboratoire FEMTO-ST. Différents substituants sont étudiés au niveau de la terminaison des molécules à trois ou cinq cycles phenyls en particulier Iode (I), Brome (Br), liaison Cyano (CN) <27>. La longueur de chacune des conformations correspondant à la distance entre substituants terminaux est également indiquée.

la microseconde). Ainsi des échelles de temps différentes peuvent coexister selon les phases du procédé. En principe, il est souvent recommandé en particulier pour des systèmes de se focaliser plutôt sur les principes d'auto-assemblage et les interactions collectives que le simple aspect moléculaire <3>. D'un autre côté, dans le cadre des systèmes étudiés, l'influence moléculaire voire atomistique pour les substituants terminaux des molécules a été mis en lumière. Des simulations basées sur les premiers principes de la mécanique quantique étant exclues, différents niveaux de techniques de modélisation plus ou moins semi-empiriques ont été utilisés. Chacune d'entre elles permettent de donner un éclairage intéressant pour des tailles de système croissante. Afin d'estimer les formes possibles d'auto-assemblage moléculaires au niveau de la surface SiB-(111), les techniques suivantes utilisées sont :

Modélisation par la théorie de la fonctionnnelle de la densité DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée afin de simuler la géométrie mais aussi les propriétés électroniques de l'état fondamental des différents molécules. Cette méthode basée sur les premiers principes de la mécanique quantique <30> part du postulat que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système de fermions est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ. Toutes les propriétés peuvent être déterminées à partir de la connaissance de cette fonctionnelle, celle-ci est minimale lorsque ρ correspond à la densité de l'état fondamental. En pratique, un système de particules en interaction par un système artificiel de particules sans interaction de même densité ρ et de même énergie :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \int dr \int d\acute{r} \frac{\rho(r)\rho(\acute{r})}{\|r - \acute{r}\|} + E_{xc}[\rho] \tag{VII.4}$$

où T_0 désigne la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, le second terme correspond à l'énergie relative à un potentiel extérieur, E_{xc} les contributions à N corps. Il est possible d'extraire une solution variationelle permettant de définir un système d'équations de Schrödinger à une particule ayant la forme suivante :

$$-\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(r)\rho(\acute{r})}{|r - \acute{r}|} | + V_{xc}(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}) \tag{VII.5}$$

où la relation entre la fonction d'onde $\psi_k(\vec{r})$ et la densité de charge est donnée par ($\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k |\psi_k(\vec{r})|^2 \tag{VII.6}$$

et le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \tag{VII.7}$$

L'un des problèmes rencontrès est que le potentiel d'échange et de corrélation n'est connu de manière exacte que pour un gaz d'électrons de densité uniforme $\rho(r)$, il s'agit d'approximation de la densité locale (LDA) :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \tag{VII.8}$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme $\rho(r)$.

En pratique, une fonctionnelle non locale (B3LYP) est dîte hybride et connue pour la qualité de ses prédictions notamment au niveau des propriétés des molécules par rapport à des simulations de type Hartree-Fock <31>.

L'ensemble des simulations en DFT de ce chapitre ont été réalisées à l'aide du logiciel Gaussian <32> qui permet d'effectuer différents calculs en mécanique quantique. Les conformations géométriques des différentes molécules ont été obtenues en utilisant principalement l'algorithme de minimisation (GDIIS) <33>. La fonctionnelle de densité et l'utilisation d'une base d'orbitales gaussiennes (6-311g) d'ordre relativement élevée a été utilisée. Les propriétés électroniques de l'état neutre et chargé de la molécule correspondant ($\pm$ 1e) ont été aussi calculées <34>.

- La largeur de bande interdite est définie par la différence en énergie entre l'état occupé le plus haut (Homo) et l'état le plus bas (Lumo) obtenue par la résolution de l'hamiltonien du système exprimé en DFT en utilisant l'équation de type Kohn-Sham. Elle permet d'obtenir une approximation de la largeur de bande interdite de la molécule.
- L'affinité électronique A est définie par la différence d'énergie totale entre le système à (N+1) électrons et (N) électrons et caractérise la capacité d'une molécule à accepter un électron supplémentaire :

$$A = E(N+1) - E(N)$$

- Le potentiel d'ionisation IP quant à lui est donné par la différence en terme d'énergie totale entre les systèmes à (N) et (N-1) électrons et caractérise l'énergie nécessaire afin d'enlever un électron et de fait introduire une charge positive :

$$IP = E(N) - E(N-1)$$

La figure suivante VII.5 illustre la large gamme possible en terme de potentiel d'ionisation pour différents composants organiques entrant dans de nombreuses applications de l'électronique organique <35>. L'intérêt est d'estimer relativement aisement le comportement en terme de conduction électronique à savoir semiconducteur ou isolant. La différence entre l'affinité et l'ionisation correspond à la largeur de bande interdite fondamental de la molécule. En pratique, il est mesuré expérimentalement par des techniques de spectroscopie électronique en phase gazeuse.

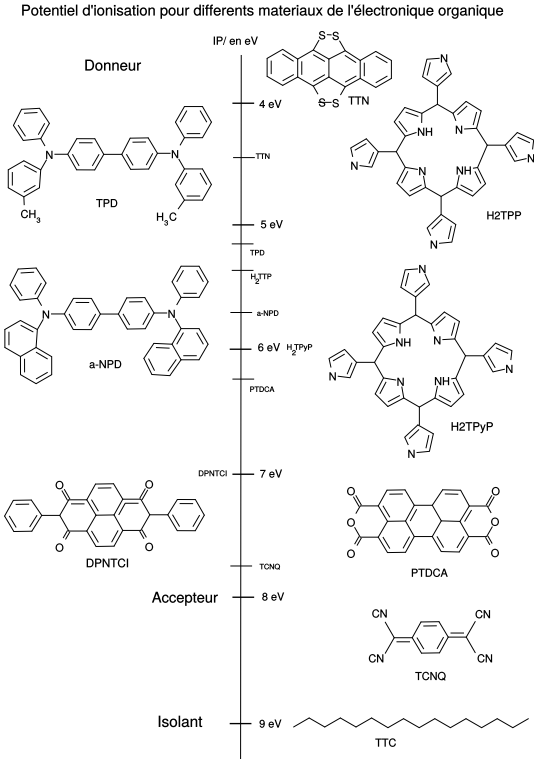


Figure VII.5 Résumé la gamme possible des potentiels d'ionisation (IP) pour quelques molécules clefs de l'électronique organique <35> .

- La largeur de bande interdite optique diffère du "gap" fondamental en ce sens qu'il correspond à la largeur de la transition énergétique la plus faible lors de l'absorption d'un photon. Les simulations du spectre optique de la molécule comprend l'ensemble des transitions qui ont été réalisées en simulation dépendante du temps TDDFT en considérant le solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2) aboutissant ainsi à une valeur du gap optique en (eV) ou en nm (λ) sachant que dans les deux configurations, toutes les transitions ne sont pas forcément activées optiquement et ont une force d'oscillateur optique nulle.

Modélisation par dynamique moléculaire :

Des premiers essais de simulation en dynamique moléculaire *Ab-Initio* ont été réalisés en utilisant le logiciel CPMD. Malheureusement, nous sommes relativement proches des limites même pour des supercalculateurs performants avec un système avoisinant ~ 500 atomes et en considérant une molécule isolée et une couche de silicium de quelques plans atomiques pour décrire la surface de Si-(111). Les simulations par dynamique moléculaire empirique (MD) présentées, dans ce manuscript, sont celles de G. Copie <36> réalisées à l'aide du logiciel DLPOLY <37>. Le plugin PLUMED <38> permet également de réaliser des simulations en métadynamique à partir du logiciel DLPOLY. Afin de décrire les interactions atomiques, cette fois-ci pour les molécules, le champ de force empirique MM3 a été utilisé. Ce dernier permet de décrire les liaisons covalentes (allongement, courbure, torsion, inversion) et les liaisons non covalentes (van der Waals, interaction coulombienne et liaisons hydrogène). Les forces électrostatiques à longue portée sont calculées en utilisant la technique des sommes d' Ewald.

Les interactions de type van der Waals (vdW) pour le champ de forces MM3 sont décrites par un potentiel de type Buckingham à deux corps avec un rayon de coupure de 9 Å :

$$U(r_{ij}) = A\frac{\exp(-r_{ij})}{\rho} - Cr_{ij}^{-6} \tag{VII.9}$$

avec A, ρ et C, les paramètres dépendant des espèces atomiques i et j et r_{ij} est la distance entre les deux atomes i et j. Cette description empirique des interactions est connue pour donner d'excellents résultats pour des molécules.

Le principal problème physique se situe au niveau de l'interaction entre une molécule et la surface puisqu'il est connu par les travaux de Lennard-Jones <39> que l'interaction entre un plan semi-infini correspondant à la surface et un atome de gas situé à une large distance z devrait en théorie plutôt être un potentiel variant décroissant très rapidement :

$$V(z) \propto -\frac{C}{z^3}. \tag{VII.10}$$

Ici a été utilisé une nouvelle approche permettant de décrire le potentiel d'interaction entre la surface et une molécule calibré sur des simulations *Ab-initio* en TDDFT <40>.

Dans la compréhension des phénomènes d'adsorption et d'auto-assemblage sur une surface, le principal problème rencontré est le temps de simulation des phénomènes physiques par rapport aux échelles de temps accessible en dynamique moléculaire. L'un des apports principaux de la métadynamique est d'identifier les principaux sites d'adsorption pour chaque molécule de manière isolée sur la surface. Une molécule unique a été déposée aléatoirement sur la surface puis optimisée par un algorithme à direction de descente. Ensuite, la simulation en métadynamique a été initiée. Les variables collectives pour la simulation correspondent aux coordonnées x et y du centre de masse de la molécule considérée sur la surface. La métadynamique ajoute un potentiel dépendant du temps bâti comme une somme de gaussienne dont l'objet est de décourager le système de parcourir des régions du potentiel de surface déjà parcouru et permet ainsi, en théorie, d'accélerer le franchissement des autres barrières de potentiel [2]. De manière, à limiter la taille de l'espace des configurations explorées, les déplacements de la molécule ont été limités à la cellule unité de la surface de Si(111)-B. Des simulations Monte-Carlo ont également été réalisées <36> sur ces systèmes moléculaires mais ne seront pas décrites plus avant.

De manière à terminer ce bref panorama des méthodes de simulation entreprises, des systèmes de taille importante supérieure à 300 nm^2 peuvent être envisagés en dynamique moléculaire pour des représentations physiques réalistes <41>. Toujours dans le même esprit, des approches de simulation granulaire ne cherchant pas à atteindre la résolution atomiques mais plutôt au niveau de groupe chimique ou à l'échelle moléculaire ont été introduites afin de pouvoir décrire des systèmes de taille

2. Les paramètres des fonctions gaussiennes nécessaire en métadynamique ont une largeur de 0.35 Å et une hauteur de 0.4 kcal/mol et ont été introduit à un intervalle de 1 ps durant une simulation de 2 ns.

mésoscopiques. L'idée sousjacente de ces nouvelles approches est d'explorer un ensemble important de configurations possible et d'avoir une estimation d'une structure globale optimisée en considérant des hypothèses malheureusement rudimentaires c'est à dire les molécules comme des ensembles rigides et également des forces interpolées <42>. De manière, à éviter d'évaluer l'énergie d'un grand nombre de configurations dans le cas d'un matériau polymorphe, des méthodes basées sur un échantillonnage intelligent des minimas d'énergie par saut sont également proposés <43>.

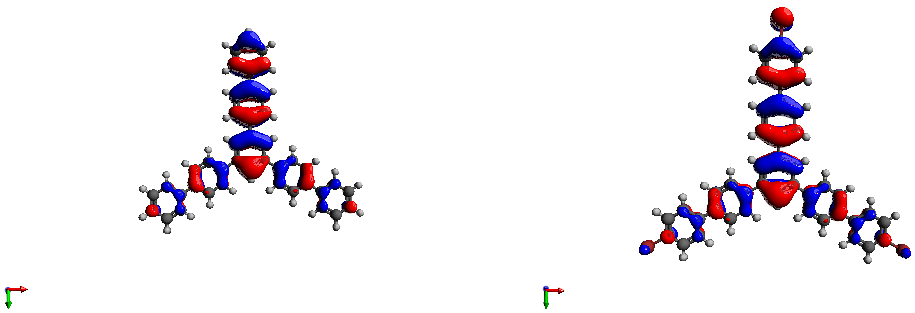


Figure VII.6 Fonctions d'ondes des états Homo pour les molécules THBB et TBrBG. Une délocalisation correspondant aux états π sur l'ensemble de la molécule peut être souligné. Pour la terminaison bromée, une part de la fonction d'onde est localisée sur l'atome de brome contrairement à la molécule hydrogènée. Du fait de la symétrie ternaire des molécules, les états sont dégénérés trois fois et présentent des caractéristiques similaires. Un seul état homo est finalement présenté, les poids de la fonction d'onde plus important sur la branche verticale n'étant qu'un artefact.

VII.2.4 Modélisation théorique de influence des terminaisons sur l'auto-assemblage

L'étude de l'adsorption de différentes molécules sur une surface de silicium Si(111)-B a été réalisée à la fois d'une manière expérimentale et théorique au sein du laboratoire. Des simulations *Ab-initio* ont été menées afin de déterminer précisément la conformation la plus stable des molécules mais aussi leurs structures électroniques (tableau VII.3). Une fois, les conformations obtenues, il a été possible d'estimer les propriétés électroniques des différentes molécules qui présentent des caractéristiques assez similaires au niveau de l'influence des substituants. L'influence majeure de la taille de la molécule, et en particulier du nombre de liaisons π est bien identifié ; par contre l'influence des différents ligands sur les variations en terme de propriétés électroniques est plus modeste comme l'illustre le tableau VII.3. Les molécules sont caractérisées par des largeurs de bande interdite importante se situant entre 3.8 et 4.7 eV principalement relié à une ionisation importante (IP) mais pas si éloignée du niveau de Fermi des métaux d'une sonde local. Tandis que l'affinité des molécules est très proche du vide. Celle-ci peut être légérement améliorée par l'introduction d'atomes azote si l'on considère l'exemple de la molécule TNBG mais restera fortement éloignée du niveau de Fermi. Les simulations semblent indiquer qu' à l'échelle de la molécule le transport électronique de charge se fera principalement par des trous via le dernier état électronique occupé. La figure illustre la délocalisation des états Homo pour les molécules THBB et THBrBB. Les variations de charge des différents substituants terminaux envisagés dans le cadre de ces études sont par contre importante et se situent entre -0.32e pour l'atome d'azote de la pyridine et +0.18e pour le brome. Ces différences de charge peuvent permettre de moduler les interactions électrostatiques entre les molécules et la forme de l'auto-assemblage. Un autre facteur physique important est la variation de la taille géométrique de la molécule que ce soit par le nombre de cycles phenyls ou par la variation de la longueur de liaison en fonction du substituant.

VII.2.4 Molécule isolée, surface d'énergie libre et barrière de diffusion

La figure (VII.7) présente les différentes surfaces d'énergie libre obtenues pour les différentes molécules THB, TBrB, THBB et TBrBB en métadynamique. Les surfaces d'énergie libre possèdent

Molécule	Formule	Largeur de bande interdite (eV)	Ionisation (Debyes)	Affinité (eV)	Charge (eV)	Longueur (Å)
THB	$C_{24}H_{18}$	4.7	-7.45	-0.08	0.15	1.08
TBrB	$C_{24}H_{15}Br_3$	4.56	-7.63	-0.65	0.18	1.94
TIB	$C_{24}H_{15}I_3$	4.33	-7.47	-0.90	-0.107	2.18
THBB	$C_{42}H_{30}$	4.11	-6.82	-0.70	0.15	1.08
TBrBG	$C_{42}H_{27}Br_3$	4.05	-6.99	-1.01	0.17	1.95
TIBG	$C_{42}H_{27}I_3$	3.88	-6.91	-1.24	-0.11	
TNBG	$C_{45}H_{27}N_3$	3.92	-7.43	-1.61	-0.09	1.47
TPyB	$C_{39}H_{27}N_3$	4.13	-7.44	-1.21	-0.32	1.35
TBuBr	$C_{34}H_{28}Br_2$	4.23	-7.32	-0.34	0.17	1.95

Table VII.3 Propriétés électroniques en théorie de la fonctionnelle de densité des différentes molécules (DFT) en fonction des différentes terminaisons. La charge atomique (définition Mülliken) pour chacun des atomes terminaux est indiquée. La variation de charges atomiques, la longueur et parfois le nombre d'atomes de la terminaison de chacune des branches de molécule sont probablement les principaux paramètres différenciant les différentes molécules. Au niveau des conformations, les variations de longueur vont de 11.85 Å (THB) à 22.05 (TNBG).

de large caractéristiques communes liées au modèle de la surface. Il peut être remarqué que le site d'adsorption "creux" localisé entre les trois adatomes de silicium (points noirs) est caractérisé par l'énergie adsorption la plus faible. Pour les molécules plus larges, un comportement différent est observé. Au niveau de la molécule TBB, celle-ci possède un minimum d'énergie libre (≈ -217 meV) au niveau du site "sommet" et est intéressante au niveau de l'adsorption caractérisée par une forme circulaire, très symétrique. Pour le site "creux", il correspond à un minimum d'énergie secondaire avec une énergie libre d'adsorption plus petite (≈ -130 meV). La molécule THBB possède elle-aussi deux minimas au niveau du site “sommet” et du site “creux” avec la même énergie (≈ -173 meV). Il est intéressant de souligner, que pour les quatre molécules, les régions connectant deux adatomes de surface sont caractérisées par une énergie libre d'adsorption nulle. Ainsi, les contours allongés observées devraient, en théorie, représenter des barrières d'énergie pour la diffusion des molécules sur la surface de Si(111)-B. Les simulations en métadynamique pour des molécules isolées mettent donc en lumière le rôle important des forces de van der Waals simplement entre la molécule isolée et la surface de Si(111)-B avec la présence de plusieurs minimums d'adsorption mais aussi de possible barrières de diffusion autour des adatomes de la surface de silicium.

Ces résultats rejoignent d'une certaine manière l'hypothèse <44> que la position des premièrs adsorbats dans le cas d'une physisorption et d'une interaction électrostatique avec la surface ont une influence primordiale sur le procédé d'auto-assemblage. Les interactions intermoléculaires jouent ensuite un rôle prépondérant dans la propagation et la formation d'aggégat comme illustré par la section suivante.

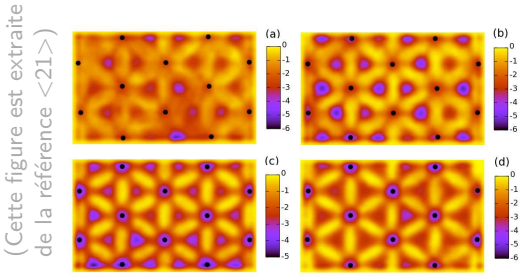


Figure VII.7 Surface d'énergie libre estimée en métadynamique pour les molécules suivantes (a) THB, (b) TBB, (c) THBB, (d) TBrBB. Les points noirs représentent les adatomes de silicium. L'échelle en énergie est en kcal/mol. Le maximum de l'échelle est de -6 kcal.mol^{-1} correspondant à une énergie de -260 meV.

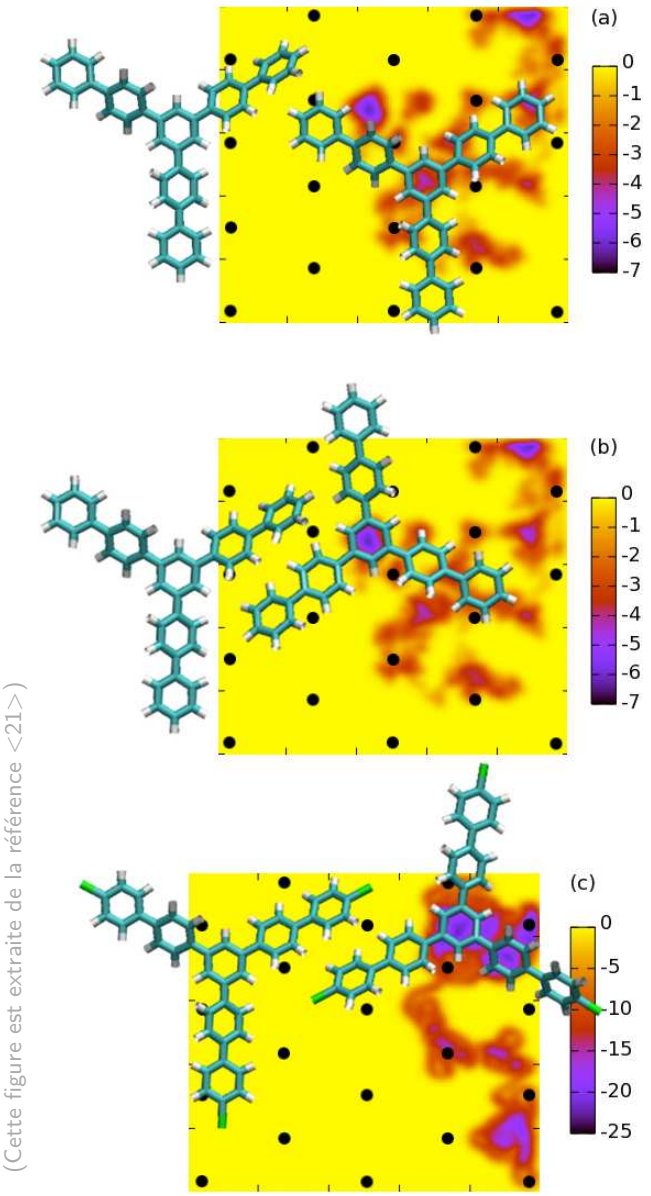
VII.2.4 Interaction dimères et motif supramoléculaire

Au niveau de la formation de motif supramoléculaire, il est important d'identifier les interactions possible entre les dimères de molécules. Ces dimères jouent, en effet, un rôle prépondérant dans la phase de nucléation au niveau des sites d'adsorption identifiés provoquant ensuite la propagation du réseau moléculaire. L'influence des interactions entre les molécules et leur contribution par rapport aux interactions molécule/surface ont été mises en lumière précédemment. La première molécule du dimère est placée au niveau d'un minimum préalablement identifié par simulation sur la surface d'énergie libre tandis que la seconde molécule est placée aléatoirement sur la surface à une distance suffisamment importante pour pouvoir se déplacer. Les variables x et y de la seconde molécule sont cette fois, utilisées comme des variables collectives.

La figure (VII.8) illustre les géométries les plus favorables du dimère pour la molécule THBB (Figure (VII.8.a,b) et la molécule TBrBB (Figure (VII.8.c). Comme précédemment, celle-ci montre la contribution de l'énergie supplémentaire par rapport à l'énergie obtenue pour la molécule unique. Pour chacune des molécules, il peut être noté que chaque terminaison tend à s'aligner en lien avec la symétrie triangulaire de la surface Si(111)-B. Cet effet est couplé avec les différents degrés de recouvrement entre les branches de chacune des deux molécules entraînant une légère différence au niveau de l'arrangement des deux dimères sur la surface de silicium.

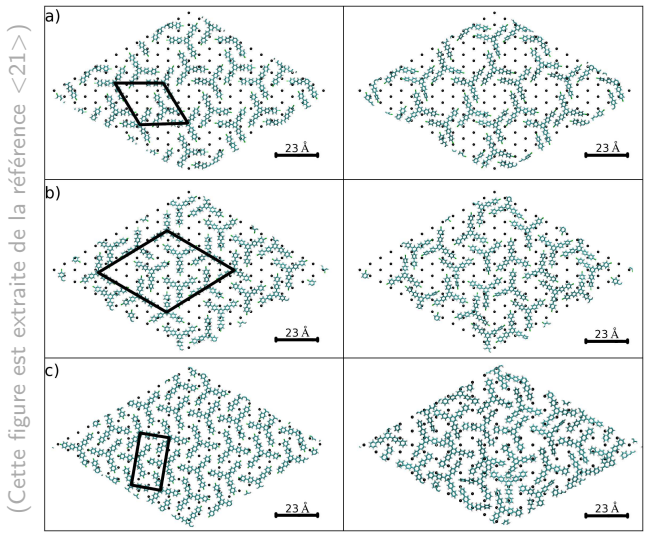
VII.2.4 Réseau supramoléculaire et influence de la compacité

Les différents types de dimères possible préalablement identifiés, l'autoassemblage des molécules THB et TBB sur la surface de silicium Si(111)-B révèle la formation d'architecture supramoléculaire ouverte ou compacte en fonction de la terminaison de la molécule. Pour chaque molécule, il est observé que les réseaux moléculaires formés consistent en un dimère périodisé, ce dernier étant déterminé en accord avec les simulations de métadynamique. La stratégie adoptée au niveau des simulations <21>, a donc été d'utiliser les dimères identifiés en métadynamique et de les repliquer en utilisant les symétries observées pour les molécules THB et TBB. Trois possibilités de réseau moléculaire pour les molécules THBB et TBB ont été identifiées avec des densités différentes au niveau de la figure



(Cette figure est extraite de la référence <21>)

Figure VII.8 (a,b) Surface d'énergie libre estimée pour un dimère de la molécule THBB sur la surface de Si(111)-B. Les différentes représentations des configurations des dimères sont superposées sur la surface d'énergie afin d'illustrer leurs configurations. (c) Cartographie du profil d'énergie libre estimée pour un dimère de la molécule TBrBB sur la surface de Si(111)-B. Les différentes représentations des configurations des dimères sont superposées sur la surface d'énergie afin d'illustrer leur configuration atomique. L'échelle en énergie est en (kcal/mol).



(Cette figure est extraite de la référence <21>)

Figure VII.9 Au niveau de la colomne de gauche : les configurations initiales (a) compacité faible (LD), (b) intermédiaire, et (c) compacité élevée (HD) pour le réseau moléculaire correspondant à la molécule THBB. A droite, les configurations finales obtenues pour le réseau (a) compacité faible (LD), (b) mixte, et (c) compacité élevée après équilibration avec une température (T=50K) par dynamique moléculaire (ensemble NVT). La maille élémentaire pour chacun des réseaux de différente compacité est reportée.

suivante (VII.9).

Dans la première configuration à faible compacité (LD), celle-ci est caractérisée par une matrice hexagonale avec deux vecteurs et deux molécules par cellule unité correspondant au dimère de plus faible énergie préalablement identifié, chaque branche de molécule interagissant avec une homologue. L'une des caractéristiques observées au niveau du réseau est qu'il est caractérisé par un large espace libre au niveau de la cellule unité correspondant à des formes hexagonales. La seconde forme est celle semi-compacte où deux des trois branches de chaque molécule interagit avec une autre molécule. Dans cette cellule, deux des trois branches de chaque molécule interagissent avec les branches correspondant des deux molécules avoisinantes aboutissant à un réseau hexagonal semi-compact (intermédiaire), elle contient cette fois six molécules par cellule unité. Trois espaces vides de tailles différentes sont ainsi observés. Dans la troisième configuration, deux des trois branches interagissent avec les molécules avoisinantes. Dans le troisième cas, les deux branches interagissent avec les molécules voisines jusqu'à un certain degré de recouvrement. Dans ce cas, deux molécules sont présentes par cellule unité et sont proches des deux sommets d'un réseau rectangulaire désordonné, aboutissant à une large densité moléculaire et pratiquement aucune porosité.

Les paramètres et les résultats de simulation en ce qui concerne la molécule (THBB) sont résumés au niveau de la figure (VII.5) et les deux tableaux suivants (VII.3, VII.5). Les différents types de réseaux initiaux. Les structures obtenues sont ensuite gelées à 0K afin de permettre une comparaison entre les configurations initiales et finales. En ce qui concerne la molécule THBB, seule la configuration à moyenne densité est stable et préserve la symétrie de la structure au pris d'un faible ajustement relatif des molécules. De l'autre, dans le réseau à faible compacité, les molécules se tordent et différent

THBB	Paramètre de maille (Å)	Compacité (10^{-2} mol/Å^2)
Faible (LD)	a=23.4	0.40
Intermédiaire	a=40.4	0.42
Elevée (HD)	a=15.5, b= 26.1	0.5

Table VII.4 Paramètres du réseau initial et compacité pour les réseaux à faible, intermédiaire et élevée pour la molécule THBB <23>.

THBB (Compacité)	Energie (eV)	vdW Molécule Molécule (eV)	vdW Molécule Surface (eV)	Electrostatique Molécule Molécule (eV)
Faible (LD)	-2.66	-0.49	-1.65	-0.18
Intermédiaire	-2.73	-0.40	-1.83	-0.17
Elevée (HD)	-2.68	-0.54	-1.65	-0.19

Table VII.5 Résumé des différents pour les différents types de réseau moléculaire et intéraction molécule/molécule, molécule/surface et interaction électrostatique molécule/molécule. La majeure partie de l'interaction se situe entre la molécule et la surface et in-fine les interactions électrostatiques entre molécules représentent une part faible de l'interaction globale. <23>.

de la symétrie planaire C_3v. Le réseau semble contraint et partiellement désordonné devenant ainsi incommensurable avec la surface de silicium. Ce désordre est encore plus prononcé pour le réseau à haute compacité pour lequel les molécules THBB tournent ou commencent à se recouvrir les unes des autres. Si l'on analyse les différentes contributions qui ont été calculées au niveau de la table (VII.4), il peut être observé que le réseau de compacité intermédiaire a une interaction molécule/surface plus importante que celle des réseaux à faible compacité qui semble être mieux commensurable avec la surface de silicium ; les énergies d'interaction entre molécules sont un peu plus faibles au niveau des barres d'erreur.

En ce qui concerne la molécule TBB, les atomes terminaux bromés au niveau de la molécule permettent la formation d'une liaison hydrogène entre chaque atome de brome et un atome d'hydrogène d'une molécule adjacente. Il est, en effet, important de vérifier l'hypothèse que cette interaction peut avoir ou non une influence sur le réseau supramoléculaire final. En pratique, il est nécessaire d'autoriser la formation d'une seule liaison entre atome d'hydrogènes et de brome par branche, entre deux molécules différentes. Pour la molécule TBrBB où les paramètres réseau sont résumés au niveau du tableau (VII.4), les arrangements initiaux sont légèrement moins denses que ceux considérés pour la molécule THBB. Les configurations initiales et finales après la même phase d'équilibration en dynamique moléculaire sont montrées au niveau de la figure (VII.5). Seul le réseau à faible densité se révèle être stable avec une tendance à renforcer les interactions entre molécules tandis que le désordre au niveau moléculaire tend à se propager pour le réseau intermédiaire et celui à densité élevée. Si l'on analyse les différentes interactions au niveau de la table (VII.5), on observe que les variations de l'interaction molécule/surface sont plus faibles pour les trois configurations tandis que de l'autre côté, les interactions de type Van der Waals entre molécule pour le réseau à faible densité sont plus favorables, les interactions molécule/molécule étant plus faibles pour le réseau à moyenne et densité élevée. Il

TBrBB Compacité	Paramètre (Å)	Compacité (10^{-2} mol/Å^2)
Faible (LD)	a=26.7	0.33
Intermédiaire	a=44.4	0.32
Elevée (HD)	a=17.5, b=31	0.37

Table VII.6 Paramètre structural du réseau initial et densité pour les réseaux faible densité, intermédiaire et densité élevée la molécule TBrBB.

TBrBB Compacité	vdW (eV) Molécule Molécule	vdW (eV) Molécule Surface
Faible (LD)	-0.394	-1.784
Intermédiaire	-0.377	-1.883
Elevée (HD)	-0.429	-1.849

Table VII.7 Valeurs moyennes de la contribution van der Waals intermoléculaire (MM) et molécule/surface (MS) pour les réseaux de faible densité, intermédiaire et densité élevée pour la molécule TBrBB. Le réseau de compacité élevée présente le niveau d'interaction de van der Waals le plus élevé en particulier molécule/surface.

pourrait donc être raisonablement envisagé que l'atome de brome ait une influence clef sur la stabilité du réseau à densité faible. Néanmoins, bien qu'il a été estimé que cette liaison ajoute une contribution de l'ordre de 15-20% à l'interaction molécule/molécule, la valeur relative est pratiquement équivalente pour les trois réseaux. En réalité, il s'agit bien des variations au niveau des interactions de type van der Waals qui expliquent la stabilité du réseau, la contribution au niveau des énergies électrostatiques étant quasiment identique pour chacune des molécules dans les trois configurations.

VII.2.4 Comparaison expérimentale par microscopie à effet tunnel

Si l'on cherche à avoir une vision un peu plus globale, en parallèle des simulations, un travail conséquent au niveau de la caractérisation de ces assemblages supramoléculaires par microscopie à effet tunnel a été réalisé au sein de l'IEMN et de FEMTO-ST. Des monocouches constituées de molécules THBB et TBrBB ont été déposées sur une surface de silicium Si(111)-B pour des températures de sublimation de 202°C et 250°C sous-vide pour les deux molécules, en maintenant une pression de 2^{-10} mbar. Dans le cas de la molécule THBB, la résolution moléculaire en STM est obtenue et la symétrie ternaire est bien identifiée avec deux tâches correspondant aux deux branches apparaissant plus larges que le troisième sur l'image. Il peut être noté que les assemblages supramoléculaires expérimentaux sont également caractérisés par du vide entre les molécules. La superposition du réseau obtenue pour une densité intermédiaire au niveau de l'image par microscopie tunnel est intéressante car elle illustre bien l'accord obtenu entre la modélisation et la théorie, la forme et les espaces vides du réseau final étant relativement bien décrits. Pour la molécule TBrBB, les images par microscopie à effet tunnel montrent cette fois, un contraste qui est non uniforme sur l'ensemble de la molécule, rendant l'assignation des branches de chaque molécule plus difficile. Néanmoins, l'auto-assemblage

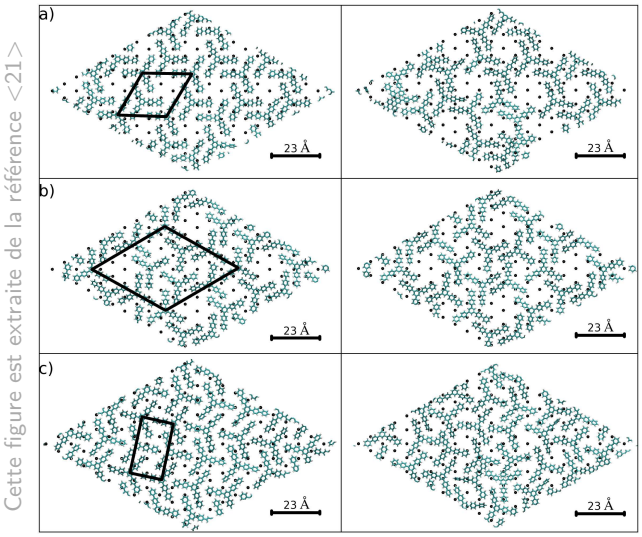
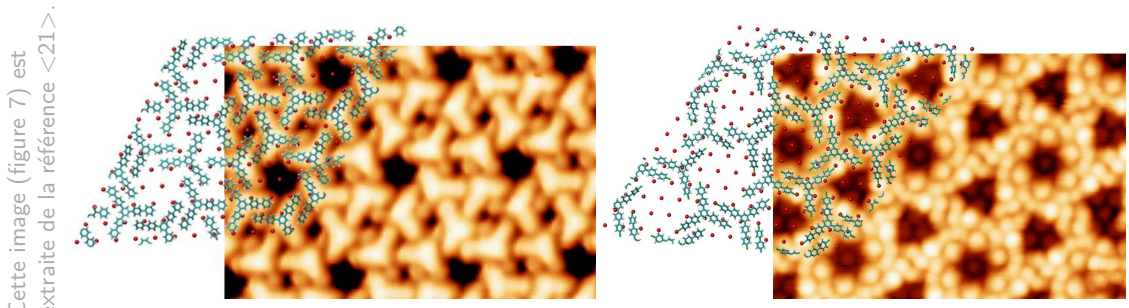


Figure VII.10 Au niveau de la colonne de gauche : les configurations initiales (a)compacité faible (LD), (b) intermédiaire, et (c) élevée (HD) pour le réseau moléculaire correspondant à la molécule TBrBB. A droite, les configurations finales obtenues pour les différents réseaux (a) densité faible (LD), (b) intermédiaire (c) densité élevée après équilibration avec une température (T=50K) par dynamique moléculaire (ensemble NVT).

aboutit bien à un réseau moléculaire avec une porosité bien définie, chaque espace vide étant défini structurellement par le bout de chacune des molécules. Chacune des molécules connecte ainsi les trois pores adjacents, ce qui est cohérent avec la structure préférée à faible densité observée en dynamique moléculaire. D'une manière remarquable, le léger décalage du centre de masse de chaque molécule par rapport au site d'adsorption "creux" permet de bien décrire l'existence d'espace vide entre les différentes géométries. La conclusion globale de ces études est que les simulations en dynamique moléculaire permettent ainsi de réconcilier les observations en microscopie tunnel des dimères de silicium en fonction de la taille et de la géométrie des différents espaces vides générés par le réseau supramoléculaire.

VII.2.5 Conclusion

Ces travaux sur l'auto-assemblage sur des molécules à symétrie ternaire avec différents types terminaisons halogènes (brome, iode) démontrent qu'il est possible par l'utilisation de différentes méthodes de donner des pistes et de tenter de quantifier les facteurs physiques intervenant dans l'auto-assemblage. Le subtil équilibre résultant de l'interaction avec la surface de silicium, les interactions van der Waals entre molécules et les effets électrostatiques induits par des transferts de charges entre terminaison a ainsi été mis en lumière. Ces travaux se poursuivent à l'heure actuelle dans le sens où les modélisations actuelles visent à mieux comprendre les phénomènes d'interaction et/ou de répulsion et la formation de réseau uni-dimensionel <45> (nanoligne) de molécules sur des surfaces de silicium ou de cuivre Cu(111) ayant quelques similitudes avec les triangles fractal de Sierpiński <46>.



(a) (b)

Figure VII.11 Comparaison entre l'image expérimentale par microscopie à effet tunnel et la simulation (représentation atomique sur le devant) pour les molécules THBB et TBrBB où un accord significatif expérience-théorie peut être observé.

VII.3 Modélisation de candidats de composants memristifs

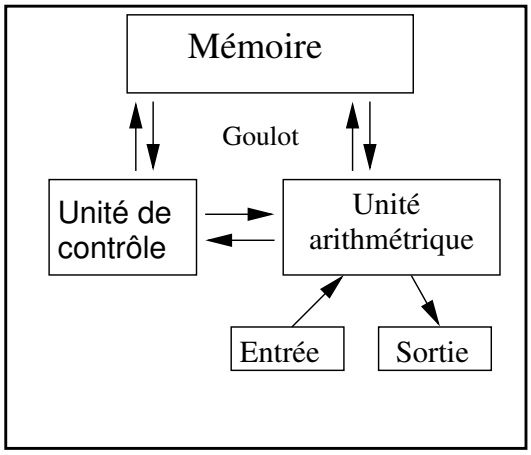
Comme il a été illustré dans le cadre des différentes études de ce manuscrit, la microélectronique et le traitement de l'information associé est à la recherche d'un nouveau paradigme de traitement de l'information, de manière à améliorer la performance mais aussi l' éfficacité énergétique comme il a été souligné dans l'introduction de cette partie. Même si les défis pour la réalisation d'un tel composant sont nombreux, l'approche neuromorphique qui s'inspirent du fonctionnement du cerveau est une voie séduisante pour la fabrication de nouveaux composants basés sur des approches, des paradigmes différents.

VII.3.0 Approche de type Von-Neumann

Le principe de fonctionnement actuel des ordinateurs, calculateurs est basé sur le modèle de l'architecture communément appellée Von Neumann <47, 48, 49> où il existe une séparation entre les données et les instructions sauvegardées en mémoire et l'unité arithmétique et logique de calculs. La figure (VII.12) résume le schéma basé de cette architecture où les différents unités sont précisées :

- Une unité arithmétique et logique permettant de réaliser les différents traitements.
- Une unité de contrôle séquenant les instructions.
- Une mémoire contenant le programme et les données.

Dans le cadre de ce schéma (VII.9), il est intéressant d'identifier le verrou technologique en terme de performances qui se situe au niveau de la bande passante disponible entre les échanges au niveau de la mémoire et l'unité centrale. Si l'on met de côté, les nombreuses limites physiques identifiées <50> au niveau de la logique CMOS, l'influence de la limite de la limite en terme de transfert de données de l'architecture de Princeton est représenté et une part significative du temps de calcul et



(a)

Cette figure est extraite de la publication <49>

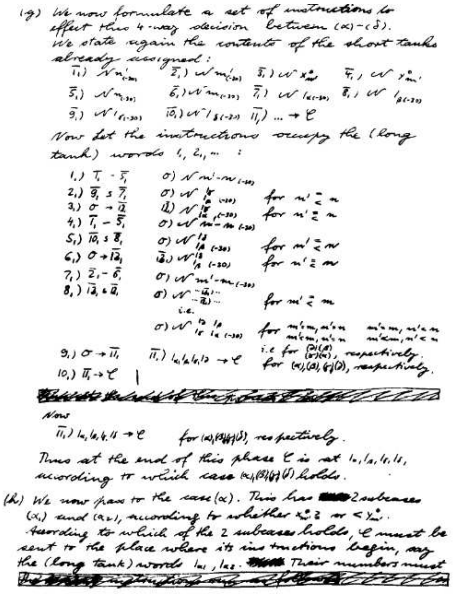


Figure VII.12 Schéma de l'architecture de Princeton ou Von-Neumann <47> qui aboutit à la notion d'unité arithmétique de calcul. Le manuscript original de Von-Neumann décrivant sous une forme mathématique la notion d'instruction préfigurant le concept de programme informatique permettant d'implémenter d'une liste séquentielle d'opérations <48>.

de l'énergie consommée consiste à lire puis à écrire dans la mémoire dans une architecture de calculs classique. Différentes études de recherche ont été menées afin de développer des architectures alternatives dîtes non "Von-Neumann" et notamment des architectures reconfigurables. Elles s'appuient principalement sur le calcul cognitif <51>. En effet, en ligne de mire de ces études, se situe le modèle du cerveau humain qui est structuré par environ une centaine de milliards de neurones correspondant à des unités de calcul en parallèle. Ceux-ci sont couplés à des mémoires locales estimées à quelques dizaines de milliers qui sont représentées par les différentes synapses. L'approche neuromorphique est complétement différente de l'approche de Princeton ou Von-Neumann. En effet, très vite, des études ont proposé de s'inspirer du fonctionnement du cerveau afin d'augmenter l'éfficacité énergétique des machines de calculs. L'approche neuromorphique se définit comme étant un système de calculs analogique/numérique, voire hybride, dont la conception est inspirée des systèmes biologiques neuronaux.

VII.3.1 Brève présentation de l'approche neuromorphique

Cette approche neuromorphique basée sur la non-séparation entre le processus de calcul et de mémorisation des données exige en pratique la réalisation de nouveaux composants. L'analyse de Chua <52> identifie les trois composants principaux à savoir la résistance, l'inductance et la capacitance ; chacun de ces différents composants permettant d'implémenter une fonction différente avec les quatres propriétés physiques suivantes à savoir la tension, le courant, la charge et le flux. La figure suivante (VII.13) résume relativement bien les liens existants entre les propriétés physiques et les différentes

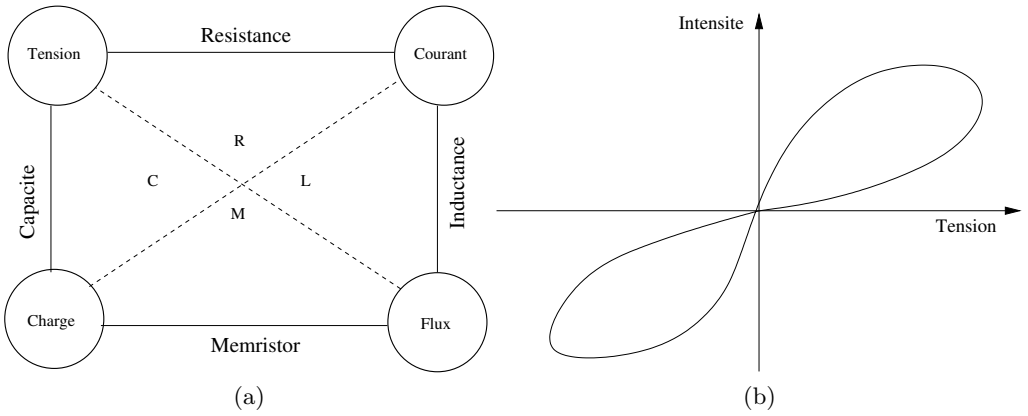


Figure VII.13 (a) Composant classique et memristor (reliant la charge et le flux) <53>. (b) Un dispositif memristif peut être vu comme un composant comportant des caractéristiques non-linéaires dont ses caractéristiques électriques (ici I, V arbitrairement) font l'objet d'un effet mémoire en fonction de ses diverses variables internes <52>.

fonctions électroniques. Par contre, malgré de nombreux travaux de recherches <53>, il manque à l'heure actuelle, un composant, le plus complexe, permettant de réaliser une relation constitutive entre la charge d'un composant et son flux $d\phi = Mdq$, la relation entre le flux et la charge n'étant pas forcément linéaire. Ce concept de memristor (mémoire-résistance) aboutit à la définition d'une classe de système appellée dispositif memristif, où la caractéristique du dispositif est une fonction non linéaire. Celle-ci peut dépendre de plusieurs variables internes et en particulier de dispositifs modélisés par un vecteur d'état (ici w), et avoir une réponse hautement non-linéaire :

$$\begin{cases} V &= R(w,i)I \\ \dfrac{\delta w}{\delta t} &= f(w,i) \end{cases} \tag{VII.11}$$

Différents exemples de systèmes memristifs ont été avancés <52>. Le plus intéressant est le modèle de conduction ionique d' Hodgkin-Huxley qui est l'un des premiers modèles descriptifs du fonctionnement d'un axone et de la modélisation du transport au niveau des canaux de conduction pour les ions sodium et potassium <54>. En effet, les modèles biophysiques de transport des ions calciums $(\mathrm{Ca})_i$ au niveau de la membrane suggère <55> que le poids synaptique W_i est donné par l'équation suivante à savoir :

$$\dot{W}_i(t) = \frac{1}{\tau_{[Ca]_i}}(\Omega([Ca]_i) - W_i) \tag{VII.12}$$

où $[(Ca)_i]$ est la valeur postsynaptique de la concentration en ions calcium , W_i le poids d'équilibre et $\tau_{[Ca]_i}$ le temps caractéritistique gouvernant la relaxation.

L'équation (VII.12) décrivant la variation du poids synpatique W_i d'une synapse est assez analogue à celle décrivant le fonctionnement d'un memristor. Ceci souligne le lien entre le composant memristor

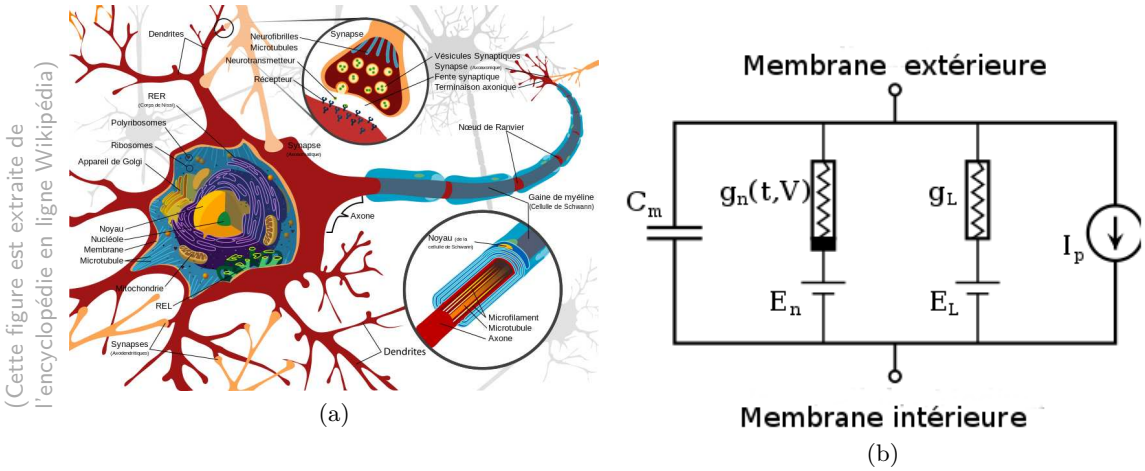


Figure VII.14 (a)Représentation de la structure biologique d'un neurone. Les impulsions électriques se déplacent le long des axones et activent les synapses (au niveau de l'espace ou du contact entre l'axone terminal et la dentrite). (b) Modélisation simplifiée du fonctionnement de la membrane neuronale et des différents courants ioniques par un circuit électronique équivalent.

et les premiers pas d'une modélisation du fonctionnement d'un neurone. Ceci permet d'expliquer l'intense effort de recherche pour trouver un composant memristif <53> ; celui-ci permettrait probablement d'implémenter une électronique bioinspirée différente de l'électronique von Neunmann. Il est nécessaire de noter que celui-ci serait, en théorie, bien plus performant pour implémenter des fonctions logiques classiques déductives et implicatives par rapport à la logique booléene <56> et il serait possible de réaliser des mémoires associatives.

Cette analogie entre un composant électronique et le fonctionnement probable du cerveau peut être poussé plus loin. En effet, la figure suivante (VII.15) présente la caractérisation au niveau physique du phénomène de plasticité neuronale réalisée sur des synapses d'hippocampe. Cette plasticité est expliquée par un mécanisme d'impulsion régulière. Par contre, il existe une fenêtre temporelle où un léger décalage d'envoi d'impulsion qu'il soit négatif ou positif permet une modification du poids synaptique. Ceci peut être vu comme la pré ou post-corrélation d'impulsion au niveau de la synapse. Deux régimes différents de variation du poids synaptique ont été identifiés. Lorsqu'un décalage négatif est utilisé, le poids synaptique montre une diminution de la corrélation correspondant à un régime de dépression à long terme (DLT). Pour un décalage positif, l'autre régime observé est une potentiation à long terme (PLT) qui lui montre une augmentation du poids synaptique. Il est présumé que le phénomène expérimental de potentiation à long terme du poids synaptique est à l'origine du phénomène mémoire du cerveau.

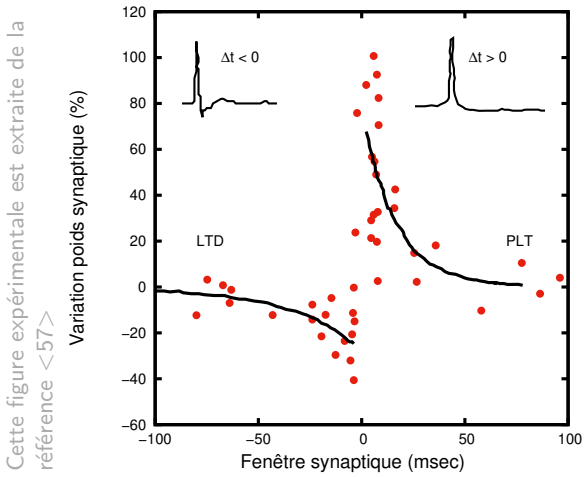


Figure VII.15 Variation du poids synaptique pour des synapses d'hippocampe induites par la pré ou post corrélation d'impulsion le long de la fenêtre temporelle synaptique. Cette modification du poids des synapses peut être définie comme la plasticité en fonction du temps d'occurence des impulsions (STDP). Deux régimes différents peuvent être identifiés à savoir la potentiation à long terme (PLT) où le poids synaptique augmente tandis que la (DLT, Dépression long terme) diminue le poids. Ce phénomène de STDP est probablement à l'origine physique des phénomènes mémoires de notre cerveau. Ce phénomène présent à l'état naturel que l'on cherche à reproduire cette fois-ci au niveau de l'électronique neuromorphique.

VII.3.2 Modélisation par élements finis d'un candidat de memristor

VII.3.2 Introduction

En se basant sur un composant similaire à un transistor organique à effet de champ, un candidat de composant neuromorphique a été proposé, il s'agit d'une mémoire à effet de champ basée sur un réseau de nanoparticules. La figure suivante (VII.12) <58, 59, 60> résume la structure du composant qui est basée sur une structure silicium sur isolant (SOI). Une couche organique de pentacène est déposé sur le dessus formant le semi-conducteur. Cette couche permet d'implémenter un effet transistor puisqu'il faut appliquer une tension entre les électrodes de sources/drain supérieure à une tension de seuil pour voir apparaître un courant entre les deux électrodes. Deux différences par rapport à un transistor organique classique peuvent être soulignées : la présence d'un film de nanoparticules d'or déposé sur l'oxyde de silicium. Ce film auto-organisé est primordial afin de permettre l'observation d'effet mémoire dynamique susceptible de permettre la réalisation d'un composant de type memristor. De l'autre côté, il peut être remarqué que les électrodes de drain et de grille arrière sont au même potentiel.

Les principales caractéristiques électriques du réseau de nanoparticules sont résumées au niveau de la figure suivante (VII.13). La première illustre l'effet mémoire dynamique implémenté par le réseau de nanoparticules d'or auto-organisé. En effet, si une première impulsion est appliquée, il est possible de remarquer un courant de drain assez faible (Initial). Par contre, si une impulsion plus longue est

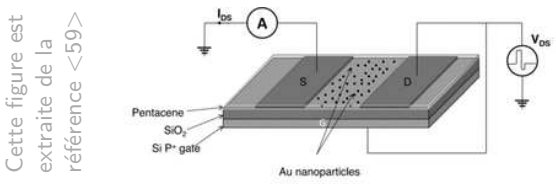


Figure VII.16 Représentation de la structure du candidat de "memristor" basée sur un transistor organique réalisé sur un substrat silicium sur isolant (SOI). Le réseau de nanostructures d'or est incorporé dans la couche de pentacène semiconductrice.

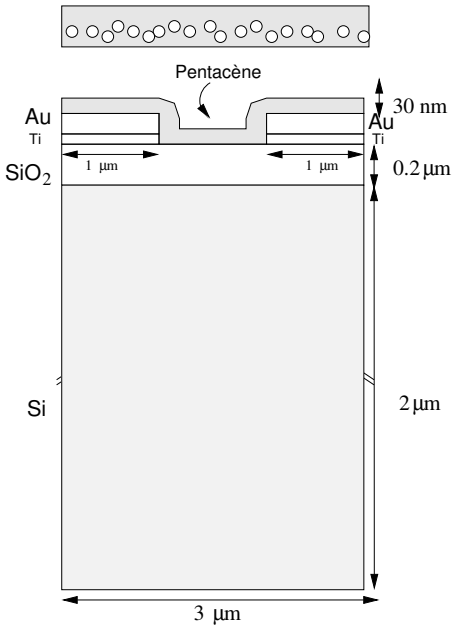


Figure VII.17 La figure suivante présente le fonctionnement d'un transistor MOS à grille flottante (FGMOS). Contrairement au transistor MOS classique, la tension au niveau de la grille est déterminée par une charge flottante sur l'entrée du transistor tandis que les autres électrodes sont reliées à des sources de tension au niveau de la source (V_S) et du drain (V_D), le substrat étant mis à un potentiel nul <61> .

appliquée à une tension légèrement plus importante en amplitude, une décroissance du courant est observée durant la dizaine de secondes de l'impulsion. Enfin, si une seconde impulsion similaire à celle initiale est effectuée, une diminution du courant de drain est bien observée. Cette diminution du courant est expliquée au niveau phénomènologique par une accumulation de charges au niveaux des nanocristaux d'or dans la couche de pentacène.

VII.3.2 Modèle comportemental

Dans le cadre des études du réseau de nanostructures d'or auto-organisé, des travaux de modélisation ont été entrepris afin de mieux comprendre et modéliser les caractéristiques électriques. Deux modèles ont été proposés. Le premier consiste en une simulation compacte et pratique dîte (EKV) <62> qui permet d'ajuster des caractéristiques électriques similaires à celles observées pour des transistors de type CMOS. En ajustant les caractéristiques électriques, elles permettent d'envisager des simulations comportementales sur de larges systèmes à l'aide seulement de quatre paramètres <63> mais en éludant probablement les phénomènes physiques sous-jacents du réseau de nanoparticules d'or auto-organisé. La seconde approche <59, 64> utilise le fait que le transport dans un film organique désordonné est généralement décrit par un modèle de percolation où le transport entre des états localisés est dépendant des distances de saut Γ_{ij} par effet tunnel entre deux sites i et j mais aussi de la distribution en terme d'énergie ϵ_i, ϵ_j respective. Le taux de transition à l'aide d'une probabilité de saut pour un électron ($\gamma_{ij} = \gamma(R_{ij})$, ϵ_i-ϵ_j) d'un site i à un site j est donné par :

$$\Gamma_{ij} = n_i(1 - n_j)\gamma_{ij} \tag{VII.13}$$

en fonction des probabilités d'occupation n_i et n_j des différents états. Le terme γ_{ij} est supposé avoir une dépendance en fonction de la distance R_{ij} qui correspond à un effet tunnel direct mais aussi de la différence d'énergie entre (ϵ_i-ϵ_j) associée et du processus tunnel activé thermiquement (couplage de type électron-phonon).

$$\gamma_{ij} = \begin{cases} \gamma_{ij} = \gamma_0 \exp \frac{[-2\alpha R_{ij} - (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_f|)]}{2kT} \\ \gamma_{ij} = \gamma_0 \exp \frac{[-2\alpha R_{ij}]}{2kT} \end{cases} \tag{VII.14}$$

Le paramètre α au niveau de l'équation (VII.14) correspond à un recouvrement électronique entre les fonctions d'ondes des différents sites de percolation tandis que (ϵ_f) est le niveau de FERMI du système. En estimant cette probabilité de saut entre deux nanoparticules en présence d'un champ électrique et en tenant compte des probabilités d'occupation <65>, il est obtenu :

$$\Gamma_{ij} = \frac{e^2}{kT}\Gamma^0_{ij}(R_{ij},E_i,E_j) \tag{VII.15}$$

Deux types de charges sont considérés dans le cadre de ce modèle au niveau du réseau de nanoparticules d'or auto-organisé à savoir une population de trous en régime d'accumulation et la charge des nanoparticules. En s'inspirant, à la fois de l'approche de Chua pour décrire le principe du memristor <66> et de l'équation classique du courant de drain :

$$I_{DS}(t) = \sigma_0(V_{DS})f(Q_{NP}(t))V_{DS}(t) \tag{VII.16}$$

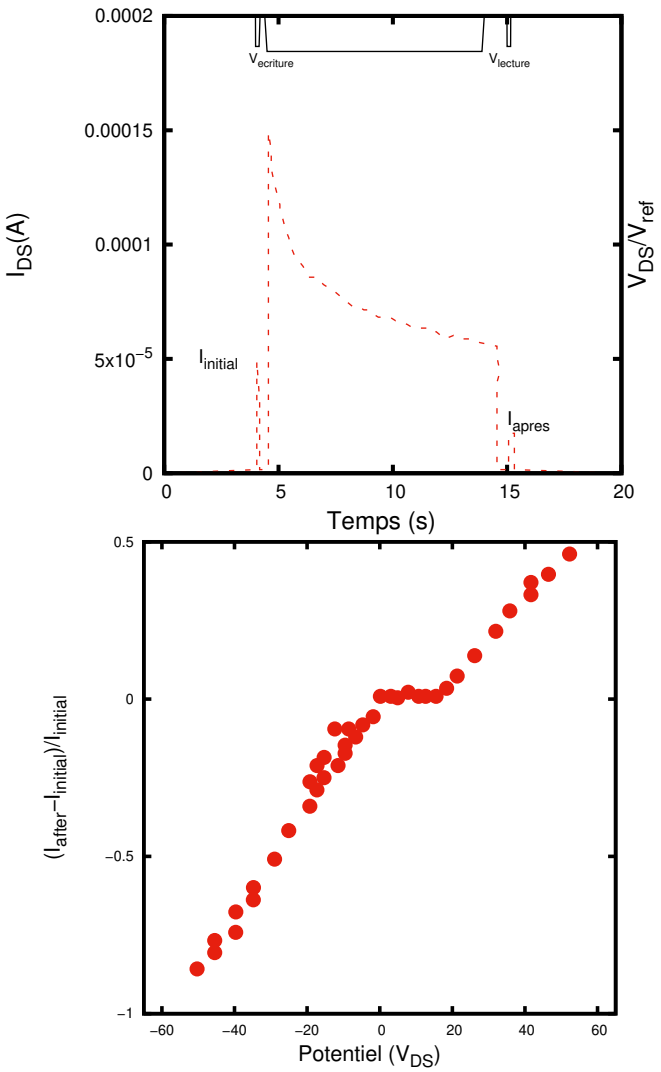


Figure VII.18 Mise en évidence expérimentale du principe de STDP au niveau du transistor organique à grille flottante. Une première brève impulsion est appliquée au niveau du courant puis une impulsion plus longue et enfin une seconde brève impulsion est appliquée. Un effet mémoire est mis en lumière <60> au niveau du courant $I_{apres} < I_{initial}$ illustrant le phénomène mémoire où l'effet observé est une diminution du courant de drain.

Paramètres empiriques du transistor organique à grille flottante	
Id_0	8 10^{-20} A
w_0	0.16
τ	0.015 s

Table VII.8 Paramètres empiriques de simulation (VII.17).

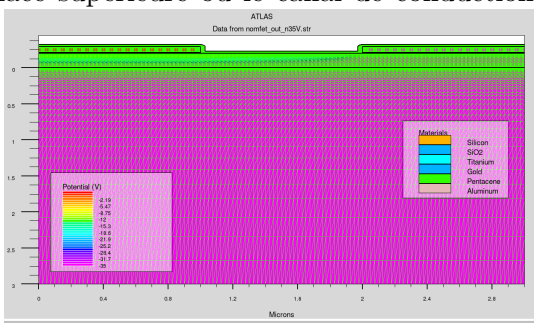
Il permet d'extraire une équation d'états gouvernant le système memristif <52> :

$$\begin{cases} m(I_d,w) = I_d \exp(-\dfrac{w}{w_0}) & Fonction \quad de \quad transfert \\ \dfrac{\delta w}{\delta t} = \dfrac{w}{\tau} - \rho(V_{DS}) & Evolution \quad du \quad poids \end{cases} \tag{VII.17}$$

L'utilisation de ces modèles empiriques permet une modélisation comportementale des nanoparticules en terme de poids synaptique w modulant le courant du courant de drain I_D. Ces modèles comportementaux peuvent être ajustés de manière fine afin de reproduire le fonctionnement expérimental observé au niveau de la figure VII.18. Par contre, il est difficile d'expliciter à l'aide de ce type de modélisation, le fonctionnement réel physique et les limites rencontrées.

VII.3.2 Modélisation de dispositifs

De manière, à simuler les caractéristiques du réseau de nanoparticules d'or auto-organisé, des simulations de dispositif similaire à celles du chapitre (VI) à base d'éléments finis ont été entreprises <67>. La modélisation du dispositif basée sur un maillage adaptatif avec un espacement de plus en plus fin au niveau de la surface supérieure où le canal de conduction dans la couche de pentacène est susceptible de se former.



Au niveau de la modélisation du semi-conducteur, les paramètres suivants issus de travaux de la litérature (tableau VII.9) ont été utilisés pour la modélisation du pentacène avec une largeur de bande interdite de 2.2 eV et une densité effective d'états de 10^{21} cm^{-3} correspondant à la densité de molécule des films de pentacène. La mobilité du semiconducteur organique pentacène est décrite par un modèle de type Poole-Frenkel où pour des valeurs de champ électrique importantes, c'est-à-dire en pratique pour des valeurs supérieures à 10^5V/cm, une dépendance en racine carrée en fonction du champ électrique est appliquée.

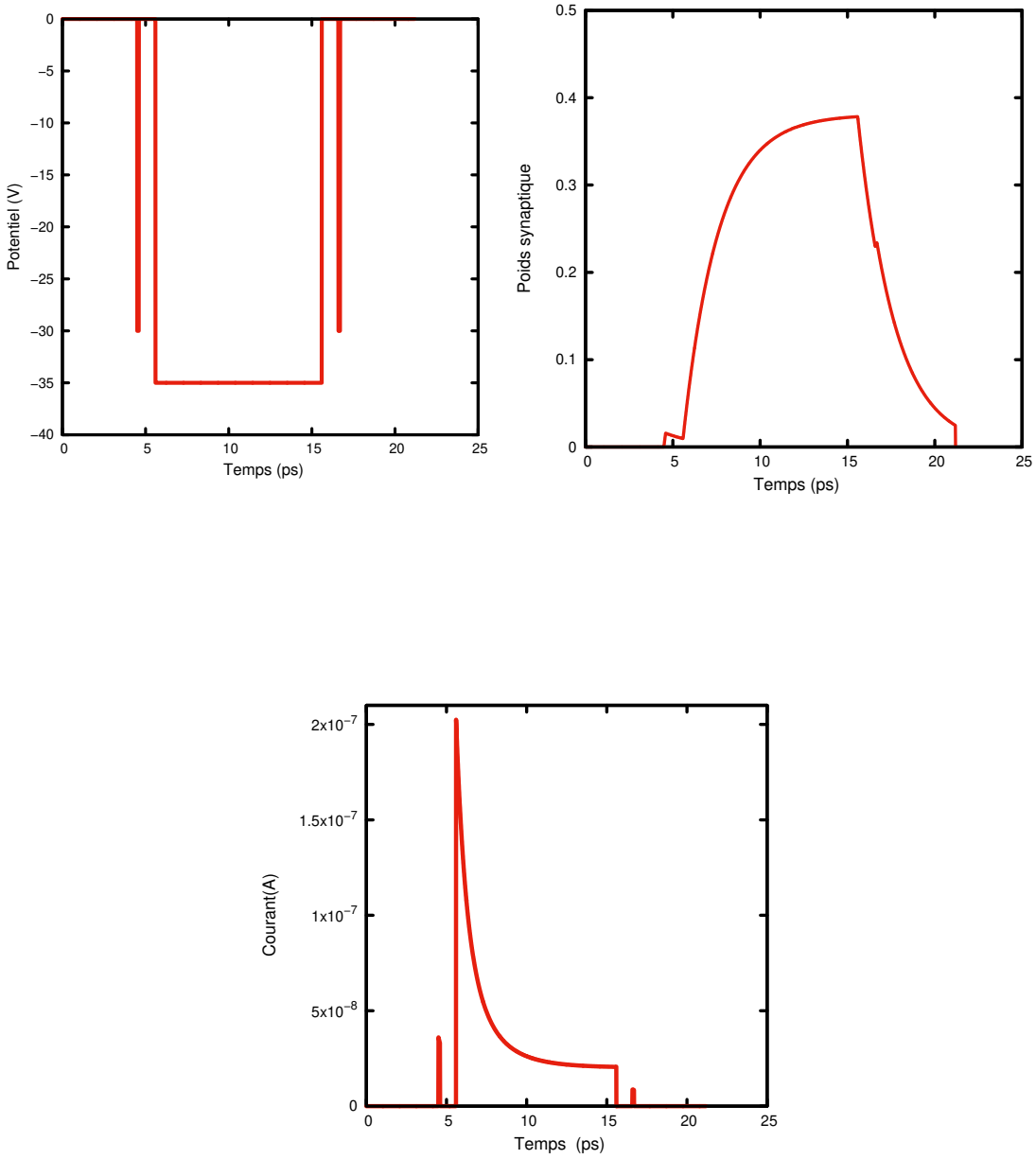


Figure VII.19 Modélisation empirique comportementale du composant. Le tracé de la forme du potentiel transitoire permettant le stockage temporaire des charges. La première impulsion permet de réaliser une lecture de l'état de charge de la "synapse" ($I_{initial}$). La longue impulsion va permettre de charger le film de nano-structures se traduisant par une augmentation du poids synaptique et une décroissance du courant de drain comme explicité par les simulations par éléments finis. La dernière impulsion transitoire permet d'évaluer le courant ($I_{après}$) et le poids de la "synapse" W résultant de l'impulsion.

Paramètres du pentacène	
Largeur de bande interdite (eV)	2.2
Affinité (eV)	2.7
Permittivité diélectrique (ϵ_r)	3
Densité d'états (N_c, N_v)(cm^{-3})	10^{21}

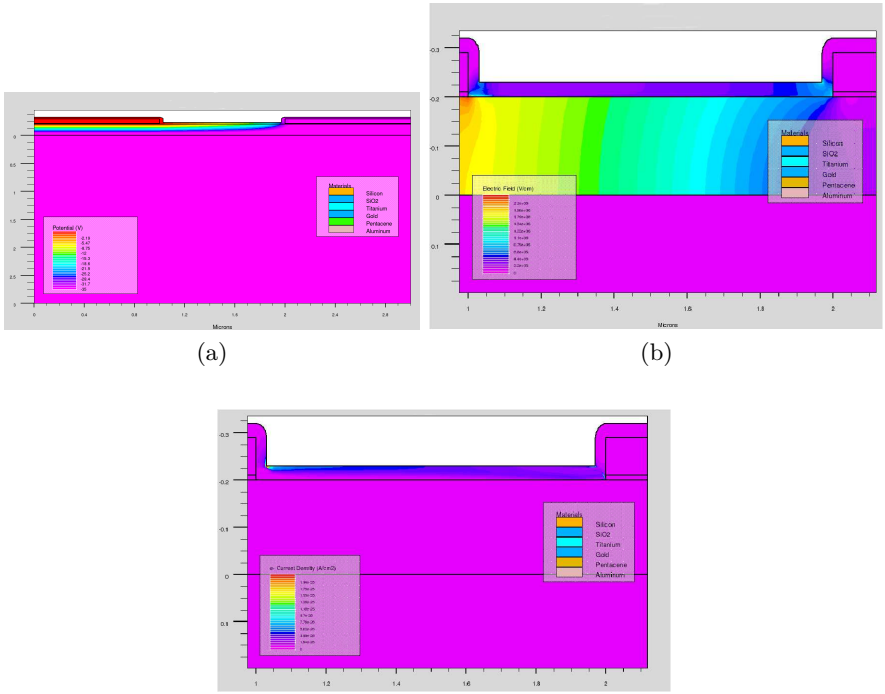
Table VII.9 Paramètres du pentacène utilisé au niveau de la simulation par éléments finis.

VII.3.2 Propriétés statiques

La figure suivante (VII.21) illustre la distribution bidimensionnelle du potentiel lorsque le transistor organique est polarisé dans des conditions similaires à celles appliquées expérimentalement, c'est-à-dire avec une tension de grille arrière et de drain négative importante, l'électrode de la source étant elle reliée à la masse. Ceci aboutit à une distribution où une différence de potentiel est principalement située au niveau de l'oxyde isolant (entre l'électrode de source et l'électrode de grille arrière) mais située également entre les électrodes de source et drain. Au niveau du champ électrique créé, un champ relativement homogène dans la partie du film de pentacène situé entre les électrodes de source et drain avec des lignes de champ principalement localisées dans l'oxyde. La valeur maximale du champ électrique est obtenue au niveau de l'électrode de source. La modélisation de dispositifs montre que la polarisation du transistor aboutit à un courant (figure VII.17) principalement localisé sur la partie supérieure du film de pentacène.

VII.3.2 Influence de la grille flottante

Les figures suivantes (VII.21) présentent les variations du courant de drain du dispositif en fonction de la charge de la grille flottante fictive utilisée au cours de la simulation. On cherche à caractériser l'influence du film de nanoparticules d'or pour différents potentiels de grille arrière. Deux phénomènes différents peuvent être soulignés. Il est nécessaire que la tension de grille arrière et de drain soient supérieures à la tension de seuil ($\leq$ -15V) pour obtenir un courant de drain significatif. Si l'on compare quantitativement pour une charge nulle, les niveaux de courant de drain statiques obtenus au niveau de la figure (VII.21.a), une comparaison favorable peut être réalisée. L'influence de la charge de la grille flottante sur le niveau du courant dans le film de pentacène est bien mise en lumière par les simulations de dispositif. Plus la charge positive injectée au niveau des nanocristaux sera importante, plus la réduction en terme de courant de drain est également significative. Le traçé en échelle logarithmique de la figure suivante souligne le caractère abrupt de la réduction de courant en fonction de la charge, le niveau de courant de drain pouvant être réduit d'un facteur 100 alors que l'acroissement de charge accumulée au niveau de la grille flottante n'est finalement pas si important. Comme on peut le voir au niveau de la figure (VII.21.c), la charge de la grille flottante se traduit en terme de variation de potentiel par une réduction, le potentiel vu par le réseaux des nanocristaux d'or approchant la tension de seuil pour une charge nulle. Cet effet explique la diminution brutale du courant de drain, le potentiel vu au niveau du canal étant écranté par la charge portée par les nanocristaux. La figure suivante (VII.22) illustre la fermeture progressive du canal de conduction du réseau de nanoparticules d'or auto-organisé en fonction de la charge portée par la grille flottante et ouvre la voie à une nouvelle hypothèse pour expliquer les effets memristifs observés au niveau du réseau de



(a) (b)

(c)

Figure VII.20 a) Cartographie de la répartition du potentiel dans la structure pour une tension négative de 35V appliquée sur l'électrode de drain et de grille arrière. (b) Distribution et ligne de champ électrique résultant de l'application du potentiel au niveau de la structure du FGMOS (c) Cartographie du courant dans le film de pentacène.

nanoparticules d'or auto-organisé. L'une des hypothèses est que ce composant serait finalement très similaire au fonctionnement d'un transistor FGMOS standard comme il est montré au niveau de la figure (VII.22). Ce composant ancien <68> a été utilisé dans l'implémentation EEPROM de mémoires statiques. Par contre, le caractère original de ces études se situe en terme de régime transitoire. Dans ce cas particulier, la tension de la grille est déterminée par la charge flottante de la capacité formée par les nanocristaux d'or autoorganisés.

VII.3.2 Conclusion

Des études de modélisation d'un candidat original de composant memristif permettant d'implémenter des effets de potentiation à long terme (SDTP) pouvant ressembler à la plasticité neuronale ont été réalisés. Des modélisations de type comportemental empirique dans l'esprit de travaux précédents ont été implémentées. Elles sont intéressantes car elles permettent d'expliquer simplement le comportement du composant et de faire le lien avec un poids synaptique, clef nécessaire pour l'implémentation d'un calcul non booléen. Par contre, elles montrent leurs limites car elles ne permettent pas d'expliquer physiquement le fonctionnement du composant. Les études de simulation par éléments finis mettent mis en lumière une hypothèse alternative au modèle de transport par percolation dans un réseau désordonné de nanostructures. En effet, le réseau de nanostructures d'or déposé sur la couche d'oxyde pourrait être assimilé à une grille flottante dont l'état de charge viendrait contrôler le courant au niveau du film de pentacène supérieur. Dans un certain sens, les études de modélisation réalisées permettraient d'avancer l'hypothèse raisonable que le composant pourrait être vu comme un transistor organique classique mais comportant une grille flottante FGMOS. Cette grille flottante comportent une charge transitoire et permettrait l'implémentation d'un effet mémoire de type potentiation à long terme du courant de drain assez similaire à celui observé pour des mémoires synaptiques.

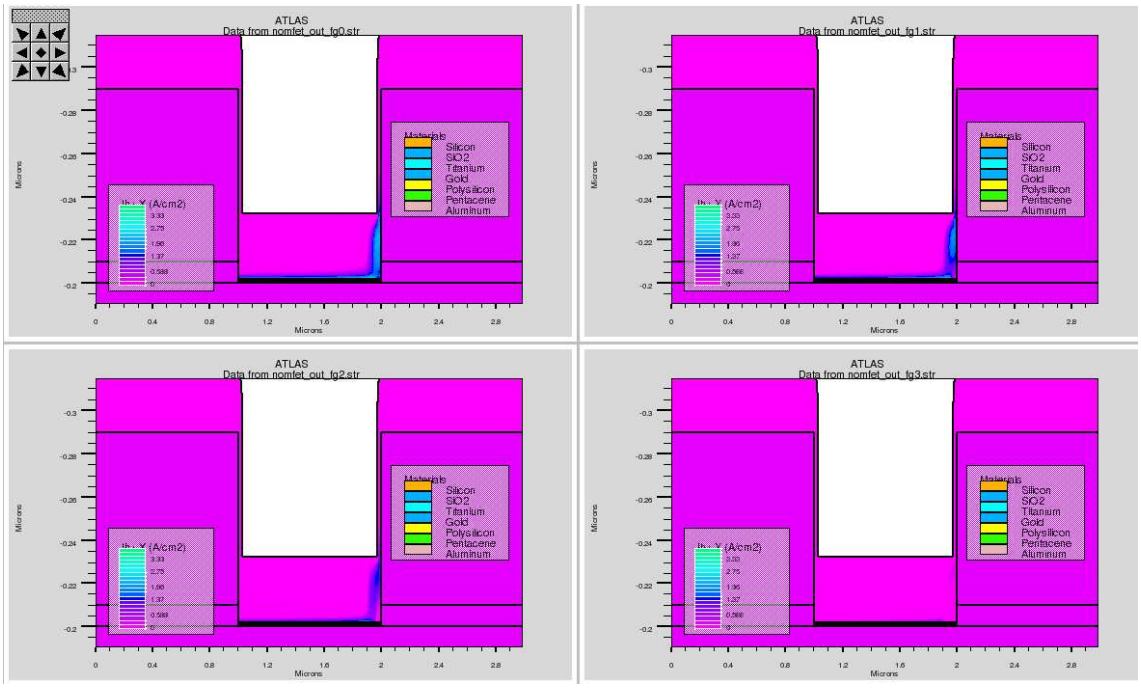
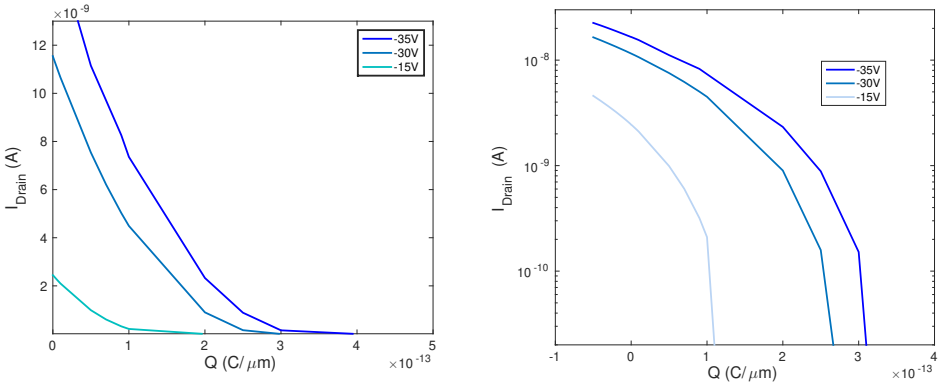
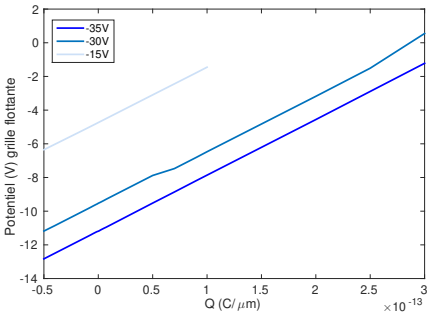


Figure VII.21 Variation du courant de drain dans le canal de pentacène en fonction de la charge pour les différents états de charges portés par la grille flottante représentant le réseau de nanocristaux. La fermeture progressive du canal de conduction lors du stockage de charges par les nanoparticules d'or est mis en lumière par ces différentes figures. Le phénomène physique est simulé pour des niveaux de charges croissant (0, 1, 2, 3) C/μm.



(a)

(b)



(c)

Figure VII.22 (a) Courant de drain en fonction de la charge de la grille flottante pour différentes polarisations clefs (-15V, -30V, -35V) et une charge positive. (b) Une figure identique en échelle logarithmique. (c) Potentiel local de la grille flottante en fonction de la charge injectée dans les nanostructures. Cette figure illustre la variation du potentiel local en fonction de la charge injectée.

VII.4 Modélisation de réseaux de nanoparticules auto-assemblés

VII.4.1 Notion d'interrupteur opto-moléculaire

Des composants basés sur l'électronique moléculaire et des états de conductance variable en fonction de différents stimuli sont envisagés pour certaines applications en terme de circuits tolérant aux erreurs de précision ou pour des réseaux activables optiquement<69>. En terme d'applications nanotechnologiques, il s'agit principalement de fonctions activées optiquement pouvant aller de dispositifs mémoire, des capteurs supramoléculaires voire de machines moléculaires.

Principalement, cinq catégories de dérivés chimiques sont ainsi proposées pour implémenter la fonction d'interrupteur opto-moléculaire (azobenzene, diarylethene, dihydroazulene, spiropyran, dihydropyrene) <69>. La transition opto-mécanique peut se traduire de différentes formes au niveau de la géométrie des différentes conformations. Pour les dérivés azobenzene, il s'agit principalement d'une variation de l'angle de torsion au niveau de la double liaison entre les deux atomes d'azote aboutissant à deux formes stables (trans) et (cis) comme le montre la figure VII.23. Par contre, pour les autres dérivés (diarylethene, spiropyran, dihydroazulene, dihydropyrene), la transition optomécanique se manifeste par une ouverture et une fermeture (cyclisation) du cycle aromatique.

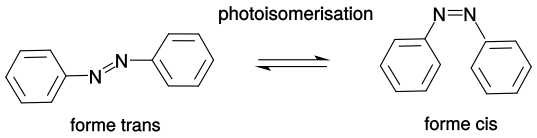


Figure VII.23 Principe de photoisomerisation du diazobenzene où une commutation entre la forme *trans* et *cis* est observée.

Dans ce document, seules trois catégories de ces composés photochromiques ont été étudiées (azobenzene, spirosyrane et diarylethene) en lien avec les études expérimentales des différents laboratoires. Les propriétés physiques, électroniques et optiques à l'échelle de la molécule de ces différents coeurs sont ainsi largement étudiées. Il peut être noté que les propriétés de ces cinq dérivés sont relativement bien connues au niveau de la litérature <69>, celles-ci sont malgré tout dépendante des groupements phériphériques <70> et nécessitent un effort complémentaire de clarification. C'est principalement l'objet des études résumées dans ce document. Au niveau de ces interrupteurs opto-moéculaires de nombreux verroux technologiques ainsi que des limites en terme de compréhension des mécanismes physiques existent. Au niveau technologique, il s'agit de maîtriser les mécanismes de la transition à l'état conducteur (conformation trans) ainsi qu'à l'état bloqué relié (conformation cis) entre les différents états de conduction possible. Ces limites peuvent être ainsi résumées selon plusieurs niveaux d'analyse.

Le premier est probablement le challenge thermodynamique : dans le sens où après la transition optique d'un état ouvert à celui fermé va se faire à l'aide d'un stimuli optique. Par contre, bien souvent le processus de thermalisation va faire que l'interrupteur moléculaire va revenir dans son état fondamental avec une vitesse souvent proportionnelle aux barrières d'activation des différents états de l'interrupteur conducteur ou bloqué. Par exemple, pour des dérivés biphenylazobenzene, expérimentalement le coefficient d'isomerisation thermique inverse (cis $\leftrightarrow$ trans) est estimé expé-

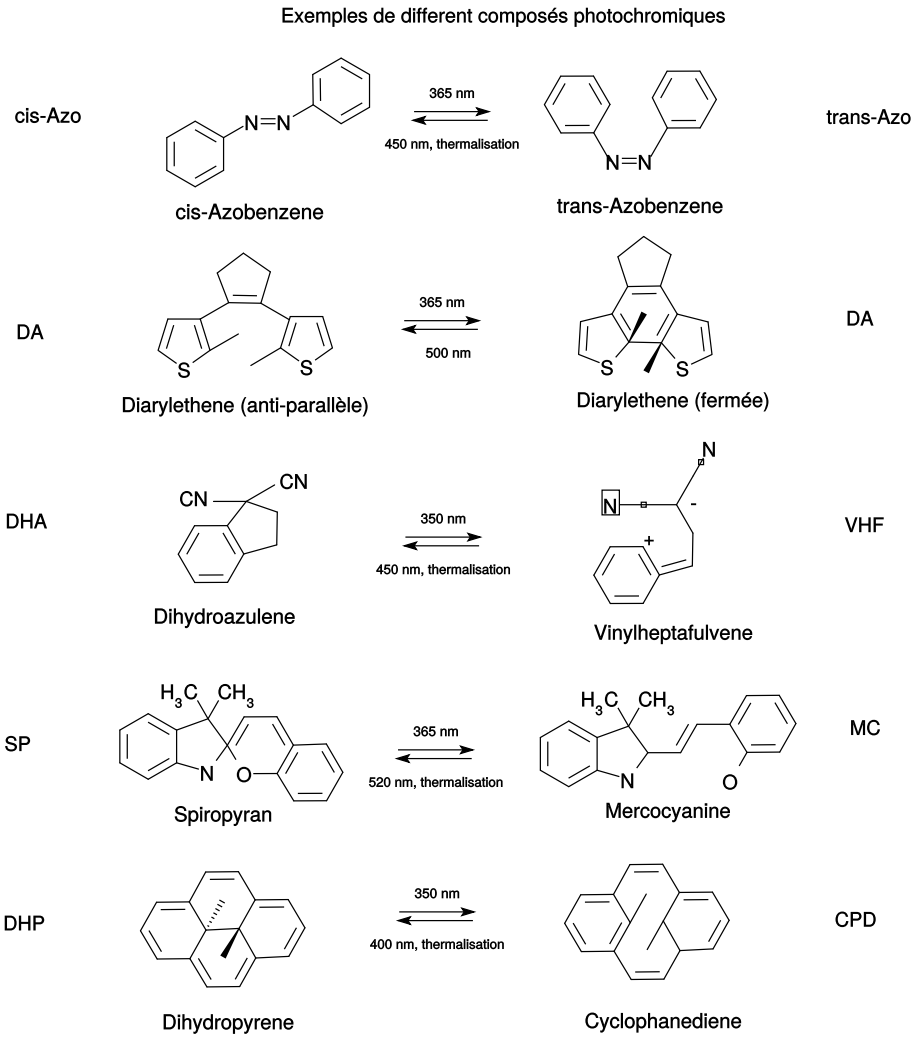


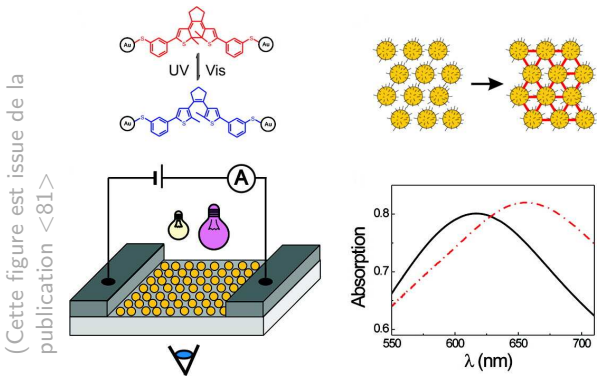
Figure VII.24 Résumé des principaux dérivés photochromiques étudiés en électronique moléculaire de l'azobenzene, diarylethene, dihydroazulene, spyropyran et dihypropyrene caractérisés par des propriétés photochromiques et/ou des transitions opto-mécanique différentes. <69>

rimentalement par spectroscopie par une réaction du premier ordre avec un constante de réaction proche de 8.6 10^{-4} s^{-1}. Ce coefficient de thermalisation inverse serait par contre plus faible (environ un facteur sept) en présence d'un interrupteur greffé cette fois sur une surface solide.

Le second challenge est d'ordre structural. En effet, ces interrupteurs moléculaires ont souvent besoin d'être assemblés sous la forme de jonctions nanométriques ou de monocouches afin de permettre en adressant un plus grand nombre de molécules, une meilleure sensibilité au niveau de la réponse du système au stimuli physique et ainsi d'implémenter une fonction. Par contre, le fait de mettre ensemble ces molécules amènent d'autres contraintes cette fois ci d'ordre structurel. Le phénomène d'encombrement stérique et le volume libre disponible pour chaque interrupteur semble limiter probablement la transition opto-mécanique de l'état ouvert à celui fermé de l'interrupteur moéculaire. L'autre contrainte est la présence d'une surface, les interrupteurs étant chimiquement greffés au minimum à une des deux électrodes par des groupements spécifiques (thiols). Le fait de venir greffer ces molécules est également un facteur physique limitant la transition opto-mécanique à l'echelle de la molécule. Expérimentalement, il a été démontré à l'aide de caractérisation STM qu'il est possible d'observer cette transition sur des domaines moléculaires entiers organisés avec toutefois une importance des interactions π-π entre molécules et une organisation des directions de courbure à l'échelle de cellule élementaire de la monocouche autoassemblée de molécule <71>.

Enfin, le dernier aspect concerne les propriétés électroniques de ces matériaux. Le problème standard en électronique moléculaire ou organique est la problématique du transport électronique notamment en terme de matériau d'interface en particulier en terme d'électrodes. Des barrières importantes peuvent exister entre les niveaux de Fermi des matériaux d'électrode et les niveaux Homo, Lumo du maériau moléculaire caractérisant le transport d'électrons ou de trous du matériau. Au delà des propriétés de conductance de la jonction ou de la monocouche formée par ces molécules photochromiques, il est intéressant d'estimer leurs propriétés électroniques mais aussi les propriétés d'poscillateurs optiques. Bien que les propriétés fondamentales des différents dérivés photochromiques demeurent conservés, les résultats proposés mettent en lumière une influence souvent non-négligeable des groupements périphériques.

En vue d'améliorer la compréhension physique liée à ces différents challenges, différents niveaux de simulation sont souvent utilisés au niveau des interrupteurs moléculaires opto-mécanique. Il est, en effet, possible par des simulations de chimie quantique utilisant des interactions de configuration permettent de déterminer finement une surface d'énergie potentielle (PES) pour l'état fondamental mais aussi l'état excité. Ceci peut donner une idée voire une estimation de des barrières d'énergie à franchir entre les deux états de l'interrupteur moléculaire en fonction de paramètres atomiques comme un angle de torsion ou une distance entre plusieurs atomes. Sur le plan atomistique, les simulations en mécanique quantique ab-initio en DFT ou TDDFT permettent de déterminer les propriétés électroniques des molécules mais également d'estimer les variations des spectres d'absorption des interrupteurs moléculaires avec un éclairage entre théorie et expérience souvent pertinent avec les expériences de photochromisme en solution. Enfin, la dynamique moléculaire empirique permet peut-être de donner quelques pistes quant à l'influence de l'encombrement stérique de la conformation en couches ou la formation de défauts dans des couches moléculaires lors des transitions activées optiquement. Par exemple, en appliquant une force locale sur une molécule d'azobenzene qui simule l'effet d'un environment, il est possible de montrer qu'effectivement le rendement quantique est dimininué



(Cette figure est issue de la publication <81>)

Figure VII.25 Principe de réseaux de nanoparticules auto-organisées et applications.

par l'augmentation de la barrière enérgétique entre l'état *trans* et *cis* mais aussi par la diminution du temps de vie des états excités et un retour probablement plus rapide à l'état fondamental <72>.

VII.4.2 Intérêt applicatif des réseaux auto-assemblés de nanoparticules

Au fur et à mesure de l'intégration de plus en plus avancée de composants par les industriels de la microélectronique, les axes de recherche académique en nanoélectronique <73, 74> ont cherché à explorer des architectures alternatives, notamment vis-à-vis du problème épineux posé par les interconnexions de plus en plus complexes ou alors pour l'implémentation de nouvelles fonctions comme des capteurs chimiques ou à l'interface biologique. Très tôt, lors des premières études de recherches sur les dispositifs mésoscopiques <75>, les réseaux auto-assemblés ont été envisagés afin d'implémenter des automates cellulaires quantiques <76>, des capacités de calcul collectives <77> et plus récemment des réseaux reprogrammables <78> ou à la logique reconfigurable <79>. Des capacités d'apprentissage complexes ont également été avancées pour des réseaux auto-assemblés composés de memristors <80>. Des structures à base de nanocristaux auto-assemblés entourées de molécules actives appellées NPSANs sont potentiellement envisagées pour l'implémentation de nouvelles fonctions memristives, comme des dispositifs mémoires dépendant du temps. Par ailleurs, comme le montre la figure (VII.27), il serait envisagé au niveau de ces réseaux d'avoir des composants capables de réagir à des signaux de nature différente, comme des potentiels électriques dépendant du temps ou alors des signaux optiques. Cette section présente les travaux de modélisation réalisés dans la thèse <21> afin de décrire les phénomènes structurels liés à l'assemblage de nanocristaux d'or entourés par des molécules actives optiquement. Les propriétés électroniques et optiques des interrupteurs moléculaires sont également estimées à l'aide de simulations *Ab-initio*.

VII.4.3 Challenge structural de jonctions à base de photochromes moléculaires

Au niveau des interrupteurs opto-moléculaires isolés, leurs propriétés électroniques et optiques sont relativement bien connues en solution. Plus particulièrement, il s'agit de la longueur d'onde de résonance λ_{max}, du rendement de la réaction de photoconversion de l'état *trans* à *cis* et enfin de

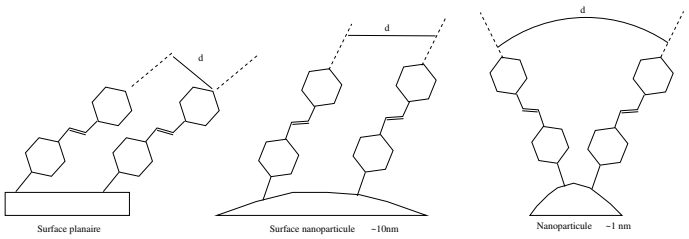


Figure VII.26 Compacité et espacement des interrupteurs moléculaires pour des nanostructures de taille réduite <84>.

la durée de la demi-vie de la forme *cis*. Même, si les propriétés des interrupteurs moléculaires dérivés azobenzene peuvent varier d'une manière significative en fonction de la taille des groupements périphériques, les ordres de grandeur déterminés expérimentalement peuvent donner des indications pertinentes :

Solution	λ_{max} (nm)	~ 360
	Photoréaction *trans* à *cis* (%)	~ 90
	Demi-vie de la forme *cis* (h)	30
Monocouche	λ_{max} (nm)	340
	Isomerisation *trans* $\leftrightarrow$ *cis*	$\sim$ heures
	Compacité moléculaire	0.5 nm^2
	$\Delta\lambda = \lambda_{solution} - \lambda_{SAM}$ (nm)	22
	Séparation de phase	partielle
	Première *trans* à *cis* photoconversion	[50-90] %
	Capacité de commutation	importante $\rightarrow$ déclin

Table VII.10 Ordre de grandeur estimé par les différentes méthodes expérimentales au niveau des propriétés pour des dérivés azobenzene. Les propriétés des interrupteurs photochromes moléculaires en solution peuvent être estimées par spectroscopie optique. Le tableau illustre le fait que la complexité augmente au niveau du passage à la monocouche et probablement au greffage sur des nanocristaux.

Le paramètre physique principal semble être l'espace libre dont dispose l'interrupteur moléculaire afin de pouvoir réaliser la transition de l'état fermé à celui ouvert. Au niveau expérimental, une estimation critique de la surface libre pour les dérivés azobenzene semble être de l'ordre 0.45 nm^2 par molécule, une amélioration de la transition *trans* vers *cis* étant détectées dans ce cas <82>. Le second effet identifié sont les interactions et les aspects coopératifs entre les différentes configurations. Il semble, en effet, que les interactions inter-moléculaires engendrent la possible existence de large domaines *trans* ou *cis* avec une possible organisation fine à l'échelle de la cellule unité <71, 83>. Enfin, la dernière hypothèse avançée sur le plan théorique cette fois est qu'une compacité ainsi qu'un ordre orientationnel élevé va empêcher la photo-isomérisation. Il semble également que la présence de défauts (lacunes) ou de désordre orientationnel soit nécessaire pour faciliter cette commutation optique. Sur le plan scientifique, les jonctions basées sur des nanocristaux moléculaires d'interrupteurs moléculaires seraient donc intéressant à étudier. La figure suivante VII.26 illustre de manière schématique que plus le diamètre des nanocristaux est réduit, plus la courbure de la surface de greffage est importante et plus la densité des chromophores sera faible avec l'espoir d'une photoisomérisation plus efficace.

VII.4.4 Simulation structurelle de jonctions moléculaires

La structure de jonctions moléculaires modèles a été étudiée par des méthodes de dynamique moléculaire utilisant des méthodes de simulation similaire à celle observée en utilisant le logiciel de dynamique moléculaire DLPOLY et le champ de force empirique MM3 <85, 86>. La structure cubique face centrée de l'or <87> a d'abord été optimisée <87> et a ensuite été gelée dans les simulations par dynamique moléculaire, les déplacements étant négligés par rapport au matériau moléculaire. Chaque molécule dans la couche a été greffée à un atome d'or de la surface via une liaison thiol, la configuration de la liaison étant prise de la réference suivante <87>. La densité surfacique en molécules AzBT est de 3.6 nm^{-2}, proche de la valeur expérimentale. Les trajectoires simulées en dynamique moléculaire ont été estimées en utilisant des paramètres classiques <88>.

En pratique, il n'est pas si simple de simuler la transition en dynamique moléculaire et il a été observé au niveau des simulations à température élevée, la molécule avait tendance à retourner dans la configuration *trans*. Des contraintes harmoniques ont été ajoutées durant les simulations de dynamique moléculaire pour toutes les molécules *cis*. Au niveau des propriétés géométriques fines, celles-ci ont été obtenues par simulation en théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les deux conformations géométriques optimisées des deux isomères (*cis* et *trans*) de la molécule AzBT différent par la valeur de l'angle dihédral au niveau de la double liaison $N = N$ qui décroît de 180° à 10.64°. La longueur totale de molécule est définie par la distance entre les deux atomes d'hydrogène à chacune des deux extremités et est grandement influencée par le phénomène de courbure diminuant ainsi de 28.6 Å (*trans*) jusqu'à 23.5 Å pour la configuration (*cis*).

Dans une première série de simulations par dynamique moléculaire, deux surfaces parfaitement sphériques chacune en face à face ont été considérées à une distance variable d entre les deux diamètres. Les 25 molécules d'AzBT ont été attachées sur chacune des surfaces des nanoparticules régulièrement espacées entre les différents sites d'une surface fcc avec un rayon sphérique de 10 nm. Les configurations avec toutes les molécules sur chaque côté sont soit en conformation *trans* ou *cis*. Les simulations de dynamique moléculaire sont réalisées dans l'ensemble NVT, pour des températures de $T = 50, 100, 200, 300$K contrôlées par un thermostat de type Langevin. Chaque simulation pour une distance donnée d a été initialement équilibrée durant 100 ps, et des moyennes statistiques a été calculées sur une période de 1 ns. Le minimum en terme d'énergie totale a été obtenu pour un diamètre de 4.5 nm en bon accord avec les observations expérimentales. Chaque simulation pour une distance d donnée entre les différentes nanoparticules ont été initialement équilibrée durant 100 ps avec une moyenne statistique calculée sur une durée de 1 ns. Le minimum en terme d'énergie totale est obtenu pour une distance de $d = 4.5$ nm, en bon accord avec les observations expérimentales. Concernant la stucture observée au niveau de la figure (VII.22), au niveau de la plus basse température $T \leq 100$K, les molécules dans la configuration *trans* sont bien interdigitées (VII.17.a) tandis que les molécules en conformation *cis* ont au moins visuellement une densité de contact plus faible (VII.22.c). En augmentant la température, déjà à 200K, les molécules ont complétement perdu le contact les unes avec les autres (VII.22.d) et même à des températures élevées, les couches moléculaires tendent à se retourner vers leurs surfaces respectives. Par contre, pour la configuration *trans*, même à $T = 300$K, la configuration montre toujours un contact minime (VII.22.b) entre les deux molécules.

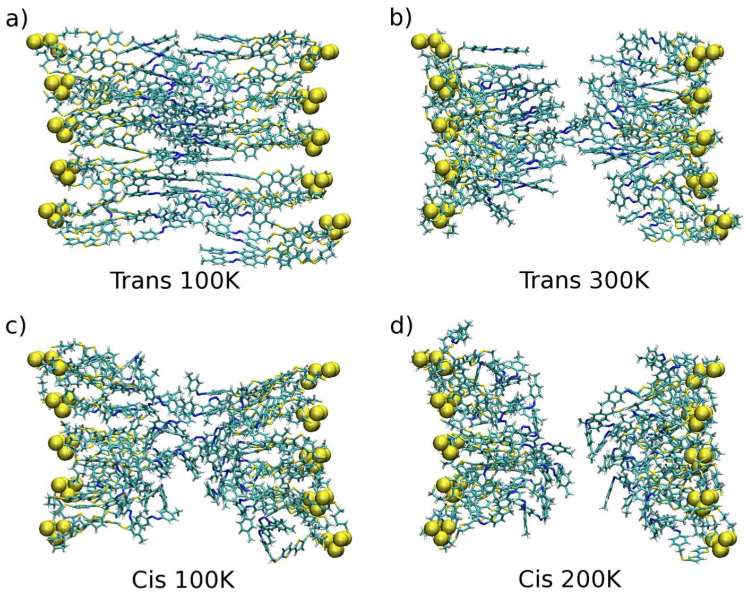


Figure VII.27 Configurations finales pour des nanostructures d'or sphériques de 10 nm entourées par 25 molécules AzBT dans leur forme isomérique *trans* et *cis*. Au niveau de la modélisation moléculaire, les atomes d'or sur la surface courbée sont représentés par des sphères jaunes et les molécules AzBT par des représentations bâtons selon leur espèce atomique (C=cyan, H=blanc, S=jaune, N=bleu).

VII.4.4 Simulation par dynamique moléculaire de nanoparticules interdigités par des interrupteurs photochromiques

Pour une taille d'environ 10 nm, la forme stable des nanoparticules d'or n'est pas parfaitement sphérique <89> mais comporte plus ou moins des surfaces régulières facettées {111} conduisant à des formes icosahédriques. De manière à évaluer l'influence des formes des nanocristaux sur les interactions moléculaires, deux facettes d'or (111) ont été construites, chacune étant composée de deux parties hexagonales de surface d'environ 9 nm^2 placées à une distance relative de $d = 4.5$ nm. Sur les deux facettes, à la fois 20 et 17 molécules d'AzBT sont respectivement greffées avec une densité surfacique moyenne constante et positionnée pour être facilement interdigitées à une température de 0K, comme il est montré au niveau de la figure (VII.27), l'interaction entre les molécules de nanoparticules avoisinantes à $T = 0$K. Pour la figure (VII.27), l'interaction avec les nanoparticules voisines survit à la plus haute température $T = 300$K pour chaque isomère. D'un point de vue purement géométrique, le nombre de molécules interagissant sur une portion de la surface plane est plus large pour une surface sphérique, ce qui permet d'expliquer la stabilité accrue du système.

L'effet observé est amplifié avec des températures de plus en plus élevées. Ceci peut-être expliqué par la combinaison de deux facteurs coopératifs : l'attraction de type van der Waals de la part de la surface des nanoparticules d'or ainsi que d'une interaction réduite entre les molécules en parallèle autour de la périphérie, en comparant avec les molécules au milieu des facettes. Afin de représenter une configuration plus réaliste, un réseau périodique bidimensionnel de nanoparticules d'or avec des formes facettées a été considérée. La figure (VII.28) représente l'auto-assemblage de nanoparticules

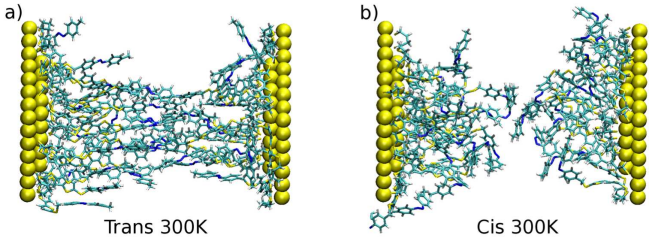


Figure VII.28 Configuration finale des configurations *trans* pour la molécule AzBT (a), et *cis* isomère (b), reliées à deux facettes d'or en parallèle situées à une distance relative de $d = 4.5$ nm, après une simulation de 2ns en dynamique moléculaire dans l'ensemble (NVT) à une température de $T = 300$K.

complexes avec de parfaites nanoparticules icosahédriques d'un diamètre moyen de 10 nm. De manière, à réduire la complexité du système, tandis que l'arrangement triangulaire de nanoparticules est lui-même périodique, la monocouche moléculaire de molécule AzBT est présente seulement dans la région de contact entre les trois nanoparticules explicitement représentées. Malgré le fait que cette hypothèse brise la périodicité, il ne devrait pas y avoir d'impact sur les simulations en général puisque les nanoparticules d'or sont gelées. Un total de 143 molécules AzBT sont placées sur chaque nanoparticule pour un total de 429 molecules (correspondant à un système d'environ 25000 atomes). Il peut être ainsi observé au niveau de la figure (VII.28.b) que l'interface entre les deux facettes icosahédriques n'est plus parallèle comme dans le cas de la simulation précédente. Dans le premier cas (1) (c'est-à-dire la distance de 4.5 nm avec le dessus, les sommets les plus proches des facettes icosahédrales des nanoparticules) correspond en fait à la plus large séparation entre les nanoparticules séparées d'une distance moyenne ($d = 4.5$) correspondant à la figure (VII.21.b), les simulations de dynamique moléculaire aboutissent ainsi à des séparations effectives entre les différentes nanoparticules pour le second cas (2) (4.5 nm distance entre les facettes de chaque nanoparticule) et (3), (4.5 nm distance entre le sommet le plus bas, correspondant à la distance la plus petite entre les distances de nanoparticules (d) pour les deux états isomères *trans* et *cis* des molécules AzBT).

Pour chacune des quatre simulations en dynamique moléculaire, une estimation du degré d'interdigitation des molécules a été réalisé. Si L est la longueur globale de chaque molécule, le fait que les nanostructures sont interdigités survient lorsque la distance séparant deux nanoparticules $d < 2L$. Pour des raisons pratiques, deux molécules pour des nanoparticules adjacentes sont considérées comme interdigitées si les atomes terminaux sont plus proches de la surface de la nanoparticule opposée que de la nanoparticule la plus proche. La figure (VII.21) montre le nombre moyen de molécules interdigitées en fonction de l'augmentation de la température. Dans chaque cas, il peut être ainsi expliqué que pour une longueur légèrement supérieure dans cette conformation, les effets sont réduits.

VII.4.4 Synthèse

L'objectif de cette section est d'intégrer les différents résultats au niveau des challenges structuraux des dérivés azobenzene et de tenter non pas une conclusion mais plutôt une synthèse. En terme de simulation structurale théorique par dynamique moléculaire réalisée dans la thèse de G. Copie

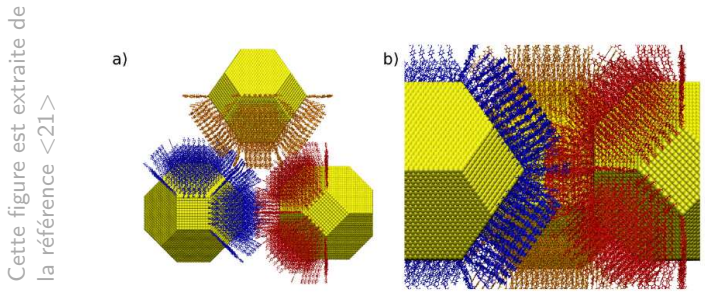


Figure VII.29 Schéma de la configuration finale de la structure moléculaire recouvrant les trois nanoparticules adjacentes, après 2 ns de simulation par dynamique moléculaire (NVT) pour les quatre systèmes différents étudiés (cas (2) et (3), voir test. A la fois, la surface de contact et l'interdigitation des molécules apparaîssent être augmentées pour l'isomère *trans* (Figure extraite de la référence <88>).

<21> montrent une très grande sensibilité de la surface de contact des structures d'interrupteurs moléculaires greffées sur des nanoparticules d'or en fonction de la température. Le fait d'interdigiter les nanostructures d'or étant réalisée en pratique par les interrupteurs moléculaires. D'une manière surprenante, d'autres simulations en dynamique moléculaire <83> sur un système différent, des monocouches d'azobiphenyls gréfées sur une surface d'or, tendent à montrer une stabilité de la monocouche (SAM) avec toutefois une présence de désordre orientationnel limité pour la forme *trans*. Par contre, les résultats précédents rejoignent en quelque sorte les simulations de <90> sur des monocouches d'azobenzene gréffées sur des surfaces solides où l'ordre orientationnel des molécules d'azobenzene par rapport à la surface tend à disparaître pour aboutir à une distribution angulaire uniforme entre $[-50°, +50°]$ comme le montre la figure VII.32. L'agitation thermique ne permet pas de favoriser un ordre local préférentiel des interrupteurs moléculaires mais au contraire l'ordre de la phase nématique de la monocouche décroît pour arriver à une structure proche d'un verre composé de molécules d'azobenzene désordonné.

Différentes hypothèses physiques peuvent être avancées afin d'expliquer ces différents résultats. La première est probablement l'importance des interactions π-π entre interrupteurs moléculaires et l'organisation à l'échelle nanométrique. Le fait de greffer ces molécules sur des nanostructures de taille de plus en plus réduite afin d'augmenter le volume libre et de permettre une commutation optomécanique plus aisée aurait un effet non escompté à savoir une structure moléculaire moins dense, plus fragile et sensible aux effets de température. Le fait que cette molécule présente un moment dipolaire assez important ~ 8 Debyes dans l'état *cis* est aussi peut-être un autre facteur à ne pas négliger. La perte ou l'absence d'organisation des directions de courbure entre molécules voisines comme dans les monocouches organisées est une autre hypothèse qui pourrait être avançée pour expliquer ces différences structurelles. Une dernière hypothèse pourrait être liée à des effets de taille. Le premier est que la molécule considérée (AzBT) est plus proche dans les faits d'un fil moléculaire ~ 29Å avec une taille beaucoup plus importante que celle du simple diazobenzene ~ 11 Å augmentant la surface possible d'interaction mais aussi le volume libre nécessaire. La variation géométrique lors de la transition *cis* $\rightarrow$ *trans* est bien plus importante que celle du simple diazobenzene (~ 11 Å) et pourrait également expliquer les phénomènes observés au niveau des simulations.

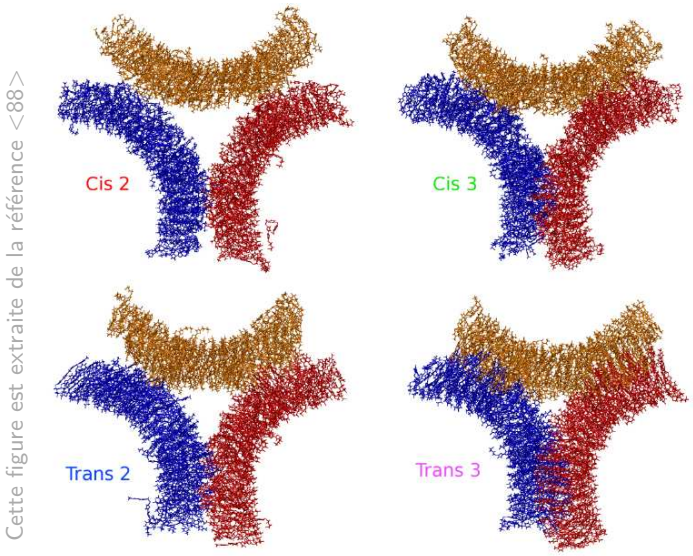


Figure VII.30 Schéma de la configuration finale de la monocouche moléculaire recouvrant les trois nanoparticules adjacentes, après 2 ns de simulation par dynamique moléculaire (NVT) pour les quatres systèmes étudiés (cas (2) et (3), voir test). A la fois, la surface de contact et l'interdigitation des molécules apparaîssent être augmentées pour l'isomère *trans*.

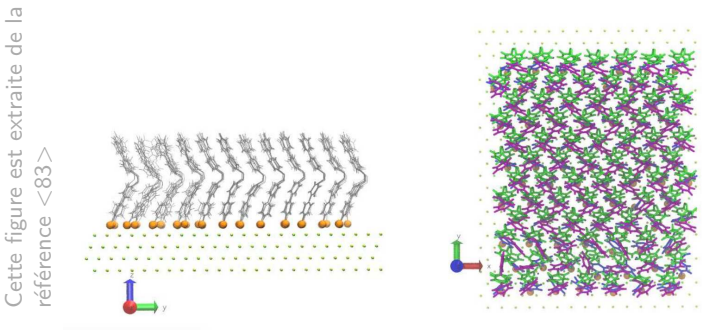


Figure VII.31 Vue de profil et du dessus de la structure de monocouche azobiphenyls (configuration cis) gréffées sur une surface d'or. Malgré une température de simulation de 300K, l'organisation de la monocouche est préservée particulièrement selon la direction verticale de greffage. Seule, une augmentation de la variation orientationnelle peut être remarquée.

VII.4.4 Modélisation des propiétés électroniques de photochromes moléculaires

Dans le cadre de la fabrication des réseaux de nanoparticules auto-assemblées, le composant clef permettant de moduler le courant entre les nano-particules d'or par l'intermédiaire d'un stimulus optique est le commutateur ou l'interrupteur moléculaire.

De nombreux travaux de recherche ont été entrepris afin de concevoir et compendre au niveau chimique, des molécules dîtes photochromiques caractérisées par un transition pouvant être réversible <92>. En pratique, différentes réactions (photocyclisation, isomerisation) activées optiquement. Trois candidats qui ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche ont été principalement étudiés il s'agit de dérivés azobenzène et mercocyanine et diarylethenes). Leurs conformations ainsi que les différentes propriétés ont été calculées. Ces trois candidats regroupent des propriétés relativement différentes en terme de propriétés électroniques. La molécule d'azobenzène (AzBT) est un interrupteur moléculaire comportant un cycle d'azobenzène linéaire relativement simple et des propriétés de commutation relativement bien établies au niveau expérimental <81, 93, 94>. La seconde molécule dénommée, Macrodiaza, est une molécule plus complexe comportant à la fois un cycle azobenzène et un fil moléculaire basé sur la molécule de quatertiophène. Enfin, la dernière molécule est celle de spyrospyrane qui est caractérisée par une transition optomécanique localisée sur quelques atomes.

Molécule AzBT

Le tableau (VII.11) résume les principaux résultats obtenus pour les différentes configurations *cis* et *trans* de la molécule AzBT. Des variations relativement modestes sont observées en terme de propriétés électroniques. Un décalage équivalent au niveau du potentiel ionisation pour les deux isomères de la molécule isolée de diazobenzène (utilisée comme une référence) est observée. Néanmoins, des variations relativement modestes sont observées, avec une amplitude modeste, ceci est dû à une plus grande délocalisation des états π de la partie aromatique de la molécule AzBT comparée au diazobenzène. Les propriétés optiques des différentes molécules ont également été étudiées par TDDFT

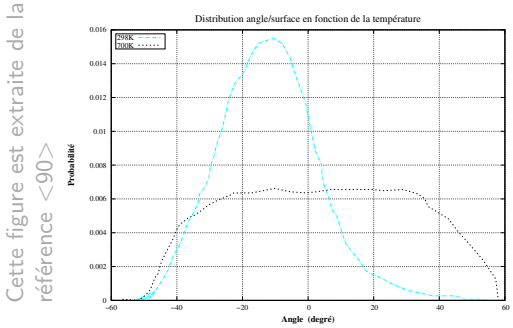


Figure VII.32 Simulation de la distribution angulaire (angle entre le commutateur moléculaire à base d'azobenzene et la surface en fonction de la température . Les simulations <90> confirment la perte progressive de l'ordre orientationnel mais p pour des températures plus élevées.

implémenté dans le logiciel Gaussian03. L'absorbance théorique des deux isomères est traçée au niveau de la figure (VII.31). Une transition majeure active optiquement est prédite pour l'isomère de type *trans*, qui peut être reliée au niveau de la transition HOMO-1 → LUMO (50%). Pour l'isomère de type *cis*, la transition à 337 nm peut être reliée à la transition HOMO → LUMO+1 transition (84 %) avec une force d'oscillateur réduite de 50 % par rapport à la transition optique proche de 300 nm. Une comparaison avec le spectre expérimental au niveau de la figure (VII.31.b) confirme la réduction de l'absorbance aux alentours de la longueur d'onde entre 340-350 nm durant la transition entre l'isomère de la configuration *trans* et celui de *cis*.

Molécule	Formule	Affinité (eV)	Ionisation (eV)	Largeur bande (eV)	Dipôle (Debyes)	Longueur (Å)
Diazobenzène (cis)	$C_{12}H_{10}N_2S$	-0.60	-7.66	3.74	3.75	9.15
Diazobenzène (trans)	$C_{12}H_{10}N_2S$	-0.88	-8.17	3.53	0	11.27
AzBT (cis)	$C_{26}H_{26}N_2S_5$	-1.28	-6.95	3.77	8.01	23.5
AzBT (trans)	$C_{26}H_{26}N_2S_5$	-1.46	-7.07	3.37	5.15	28.6

Table VII.11 Propriétés électroniques de la molécule AzBT. Les propriétés de la molécule de référence, le diazobenzene sont également données. La plus grande délocalisation permise améliore légèrement l'affinité et l'ionisation. Le moment dipôlaire est par contre fortement augmenté.

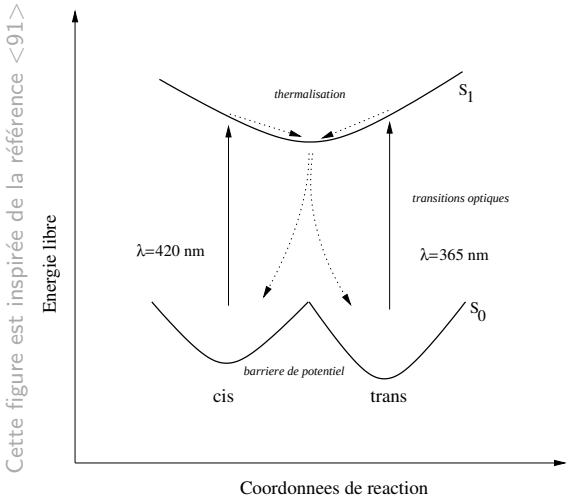


Figure VII.33 Modèle de surface d'énergie potentielle (PES) d'interrupteur moléculaire. L'état fondamental (S_0) comporte deux minimums correspondant aux états *cis* et *trans*. Une barrière de potentiel séparent ceux-ci. La transition de l'état fondamental (S_0) vers l'état excité (S_1) se fait par l'intermédiaire d'un stimuli optique. Une phase de thermalisation permet de retourner dans l'un des états fondamentaux.

Molécule Macrodiaza

La molécule dénommée Macrodiaza [3] est composée de deux composés moléculaires différentes à savoir d'une partie de la molécule de quaterthiophène sur laquelle est reliée une partie active optiquement la molécule de diazobenzène. L'idée sous-jacente est que comme pour la molécule d'azobenzène, le fait d'activer une transition *trans* vers *cis* induit une torsion au niveau de la partie du quaterthiophène et viendra ainsi moduler la conductance de la molécule.

L'une des principales questions qui existent au niveau théorique consiste à estimer l'influence de l'angle de torsion sur les propriétés électroniques de la molécule. L'autre inconnue existante au niveau de la différence entre les conformations *cis* et *trans*, des isomères différents en particulier au niveau des différences d'orientation entre les cycles. La table ci-dessous (VII.12) résume les propriétés électroniques obtenues en modélisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour les différentes conformations. L'augmentation relative de largeur de bande interdite entre les configurations *cis/trans* de la molécule peut être soulignée, mais elle demeure relativement faible et comprise entre 110 et 410 meV au maximum.

3. quaterthiophene-diaazobenzene

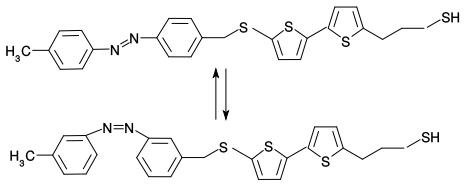


Figure VII.34 Transition *trans* pour le dérivé azBT.

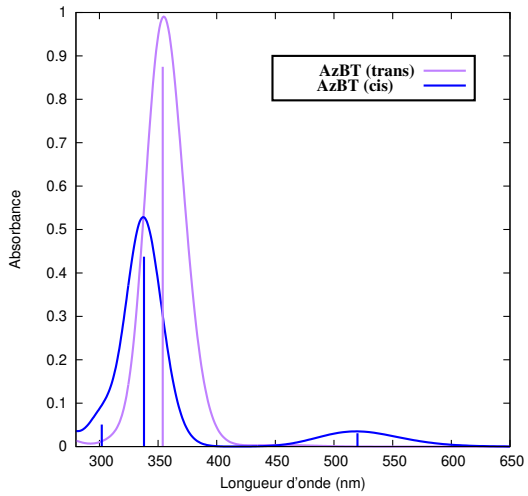


Figure VII.35 Spectre d'absorption théorique de la molécule azBT simulée en TDDFT durant la transition *trans* à *cis*. La configuration est caractérisée par une résonance importante à la longueur d'onde de 353 nm correspondant à la transition Homo-1 Lumo. Le spectre d'absorption de la conformation *cis* se compose de deux pics de résonance différents, le premier à 337 et le second plus réduit à 522 nm.

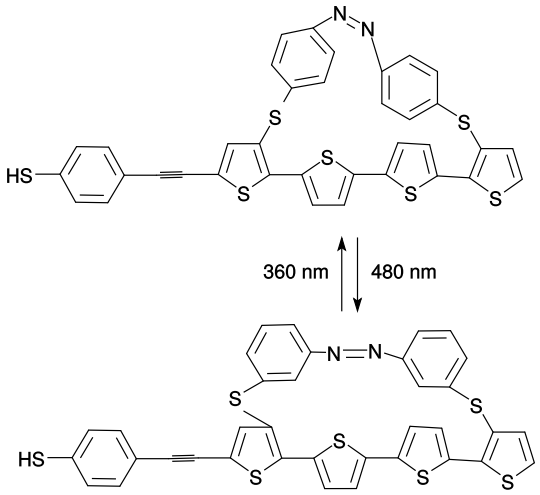


Figure VII.36 Transition trans cis de la molécule Macrodiaza

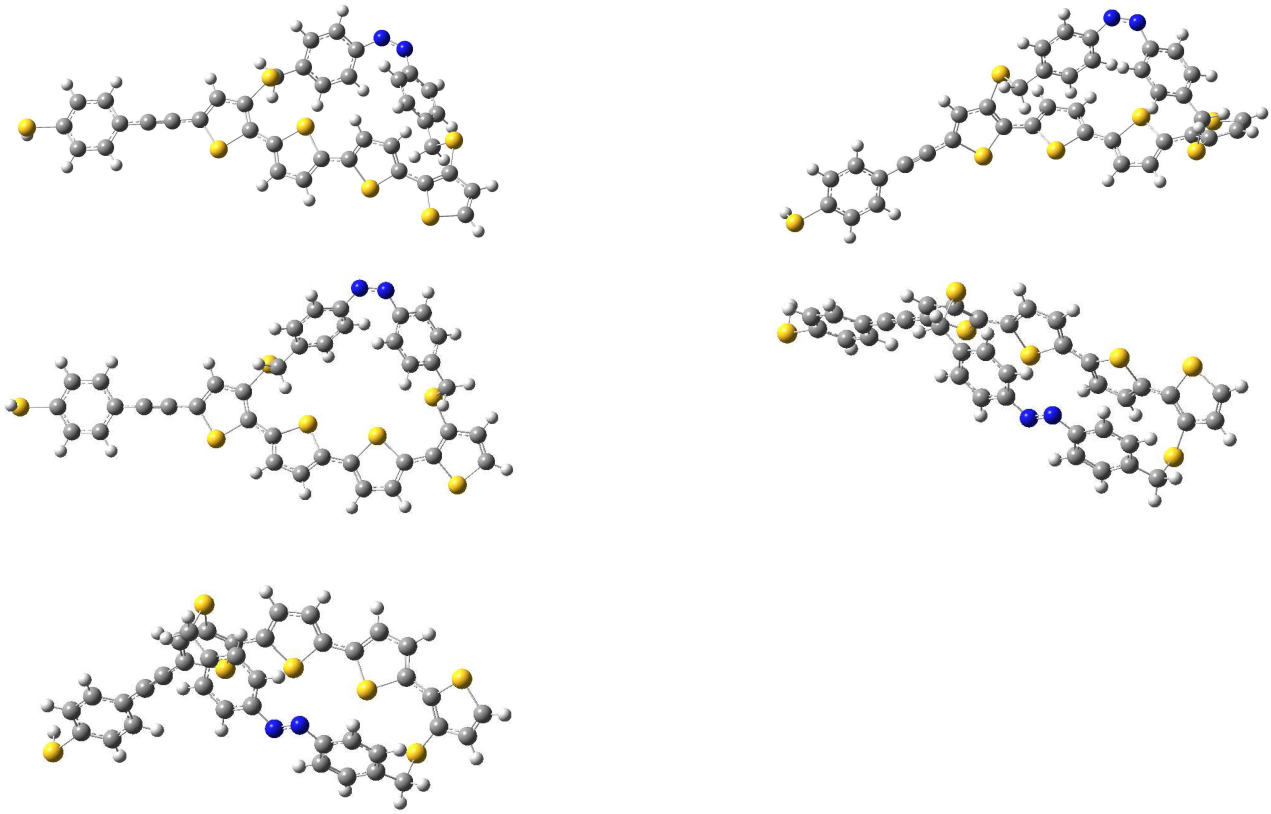


Figure VII.37 Représentation des différentes configurations possibles identifiées en théorie de la fonctionnelle de densité pour la molécule de Macrodiaza en fonction de l'orientation entre les différents cycles thiophène <95>.

Etats Macrodiaza	Bande interdite (eV)	Affinité (eV)	Ionisation (eV)	λ_{max} (nm)
Cis-sas	3.24	-1.35	-6.78	414
Cis-asa	3.03	-1.48	-6.69	447
Cis-saa	3.11	-1.49	-6.79	469
Trans-sas	2.92	-1.42	-6.62	390
Trans-ssa	2.83	-1.37	-6.71	398

Table VII.12 Propriétés électroniques de la molécule de quaterthiophène-azobenzène (dénommée Macrodiaza) en fonction de la différence entre les états *cis* et *trans* et l'orientation et les différents cycles thiophènes. Les simulations en DFT indiquent une variation limitée des propriétés électroniques entre les configurations *cis* et *trans*.

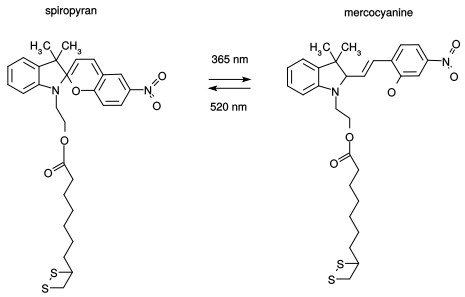


Figure VII.38 Transition optomécanique Spyropyrane-Mercocyanine.

Molécule Spyropyrane

La molécule spyropyrane est un autre commutateur moléculaire intéressant, étudié pour son potentiel en terme d'application au niveau de l'électronique moléculaire <96>. Celle-ci est capable des transitions optiques entre des états différents avec des résonances. Contrairement aux dérivés azobenzenes qui ont été étudiés, la transition géométrique est caractérisée par une homolyse à savoir une rupture localisée de la liaison carbone-oxygène au niveau du cycle spyropyran vers l'oxygène.

Les deux conformations atomiques différentes correspondant à la molécule de spyropran/merocyanine sont représentées au niveau de la figure suivante (Figure VII.26). Elles ont été construites à partir des deux conformations suggérées par les représentations chimiques et ont été optimisées en théorie de fonctionnelle de densité (DFT). La forme dite "fermée" est facilement obtenue par une relaxation simple tandis que la conformation dite "ouverte" exige de nombreux essais afin d'obtenir une conformation qui soit proche d'un minimum local d'énergie. La forme dite fermée est bien l'état "fondamental" de plus basse d'énergie. Il existe une différence dénergie totale de 439 meV entre les deux conformations (bien plus faible d'un facteur 3) que les cycles azobenzène en position *cis* et *trans*. Les deux conformations différentes pyrospyran et merocyanine ont été optimisées avec les soufres terminaux libres. La table suivante (VII.13) résume les principales propriétés de la molécule. Si ce n'est le changement significatif au niveau du cycle de la partie haute, les changements que ce soit en terme de longueur de molécule ou de sa largeur présentent des variations assez mineures, de l'ordre de 1-1.5 Å.

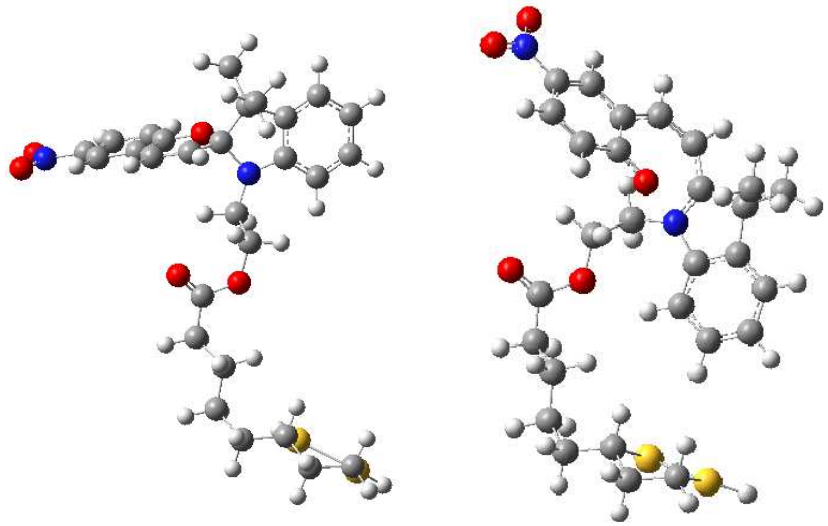


Figure VII.39 Représentation des deux conformations moléculaires spyropyran (forme fermée) et merocyanine (forme ouverte).

Au niveau des propriétés électroniques des deux conformations, une légère augmentation de la largeur de bande (électronique) de la forme fermée à la forme de l'ordre de 310 meV et qui se traduit également par une augmentation cette fois-ci conséquente du dipôle. L'impact sur l'affinité (c'est-à-dire la capacité à accepter un électron) ou sur l'ionisation (capacité à créer un trou) est significatif de l'ordre de 1 eV de variation pour l'affinité qui est réduite dans la forme open et de 1.45 eV pour l'ionisation qui est également plus difficile dans la forme ouverte. La simulation en mécanique quantique semble indiquer une moins bonne faculté à transporter les trous ou les électrons pour la forme ouverte même si ce fait peut être contre-balancée par un état LUMO qui est bien plus délocalisé que pour la molécule de Spyropyran où le LUMO est plus localisé sur une partie de la molécule. Les figures (VII.33).a) et (VII.33).b) illustrent les états HOMO et LUMO obtenus pour les deux conformations et montrent que le HOMO est fortement localisé autour des atomes de soufre de la tête de greffage avec les deux atomes de soufre. Au niveau des charges de la molécule, les transferts de charge les plus importants se trouvent au niveau des atomes clefs de la transition entre les deux conformations. Le tableau (VII.14) résume les dipôles obtenus qui sont importants pour les deux conformations. Pour la forme dite fermée, le dipôle (10.04D) est majoritairement orienté selon l'axe latéral (7.52D) de la molécule (perpendiculairement à l'axe de chaîne de greffage) et un peu selon l'axe vertical (4.33D). Pour la forme ouverte, le dipôle (15.9D) est cette fois réparti selon l'axe vertical de la molécule (12.8D) et l'axe latéral (9.15D).

VII.4.4 Liens vers des aspects expérimentaux

Un large éventail de travaux expérimentaux ont été réalisés afin de synthétiser au niveau de la chimie les propriétés des différentes molécules. Au niveau du laboratoire, il s'agit de réaliser et de caractériser électriquement des monocouches moléculaires ou des réseaux de nanoparticules d'or sur lesquels ont été greffés des candidats de commutateurs optiques. L'objectif de cette section n'est pas d'être exhaustif sur l'ensemble des résultats mais de mettre en exergue les liens avec les différents

Molécule	Formule	Longueur (Å)	Largeur (Å)	Distance (C-O) (Å)	Distance (C-N) (Å)	Distance (N-O) (Å)
Spyrospyran	$C_{28}H_{32}N_2O_5S_2$	17.4	12.15	1.53	1.45	2.39
Merocyanine	$C_{28}H_{32}N_2O_5S_2$	15.88	12.90	2.58	1.34	2.73

Table VII.13 La transition optomécanique entre la conformation pyrospyran et merocyanine implique une augmentation importante de quelques distances intramoléculaires en particulier au niveau de la distance entre le carbone et l'oxygène des deux cycles mais demeure probablement plus raisonnable en terme de volume et d'espace libre requis pour la photoconversion.

Molécule	Largeur bande interdite (eV)	Dipôle (Debyes)	Affinité (eV)	Ionisation (eV)	Gap optique (eV)
Spyrospyran	1.62	8.05	2.49	6.18	3.10 (399 nm)
Merocyanine	1.93	12.4	1.47	7.63	2.54 (488 nm)

Table VII.14 Comparaison des propriétés électroniques pour les deux conformations différentes de type spyropyran et merocyanine.

résultats théoriques explicités auparavant.

Les propriétés de transport pour des réseaux de nanoparticules d'or synthétisées par une méthode de type oleylamine et entourées par des molécules d'azobenzène ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques. En particulier, des mesures de la conductance électrique de ces réseaux de nanoparticules de diazobenzène entre deux électrodes distantes de 73 nm, ont été illuminées sous différentes longueurs d'ondes à 365 nm et 470 nm durant une durée importante, typiquement, une heure. Ces deux longeurs d'ondes sont susceptibles de rentrer en résonance avec les deux états *cis* et *trans* de la molécule de diazobenzène et de provoquer un basculement d'un état vers un autre. La figure (VII.34) présente le résultat expérimental obtenu. Après une illumination à 365 nm, le courant est multiplié par un facteur 25 sous une polarisation de 3V. Il peut être présumé une commutation de la molécule dans l'état *cis* qui expliquerait l'augmentation de la conductance. D'une manière intéressante, lorsque les molécules sont éclairées par une longueur d'onde à 480 nm, une diminution du courant est ainsi observée. Toutefois, un retour au niveau de référence préalablement défini en terme de conductance n'est pas observé.

Ces variations de conductance démontrent une bonne reproductivité en fonction des cycles d'illumination et semblent pouvoir être reliées entre un état présumé *cis* et celui *trans*. La figure suivante montre (VII.35) les ratios normalisés de conductance par rapport à la valeur de la conductance G_{ref} correspondant à l'état primitif de la monocouche auto-organisée. En moyenne, comme le montre l'histogramme (VII.35), des variations de ratio de conductance entre 25 et 30 sont observées. Il est à noter que, au niveau expérimental, des variations de ratio de conductance ne sont pas observées pour les réseaux témoins de nanoparticules d'or entourées par des molécules de type alkanethiol qui ne sont pas caractérisées par des propriétés d'interrupteurs optiques. Ces résultats peuvent être comparés favorablement à des expériences similaires de la litérature où pour des molécules de diaryléthylène, des ratios beaucoup plus faibles ont été annoncé dans une gamme entre [18-25] <81, 97> et semblent confirmer le fait que la molécule d'AzBT est un meilleur candidat d'interrupteur optique. Il peut être souligné

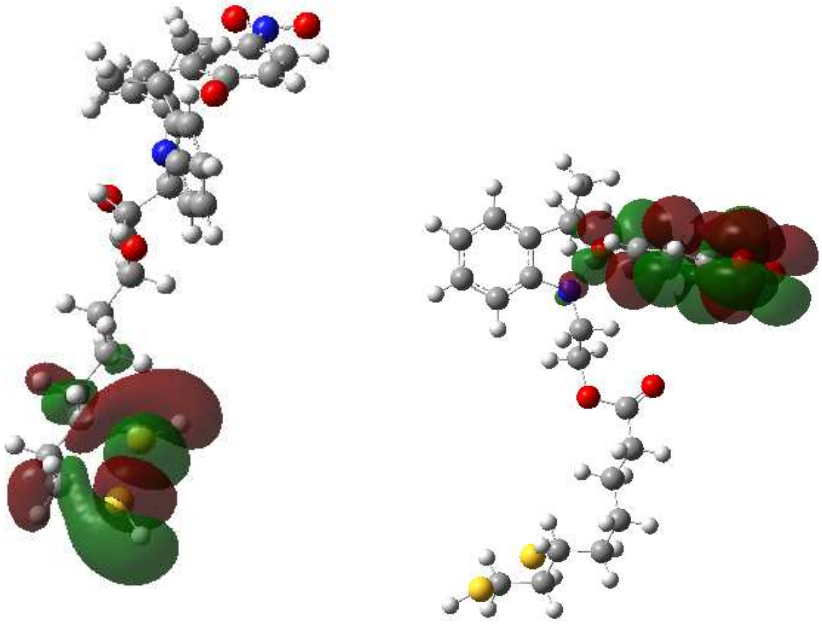
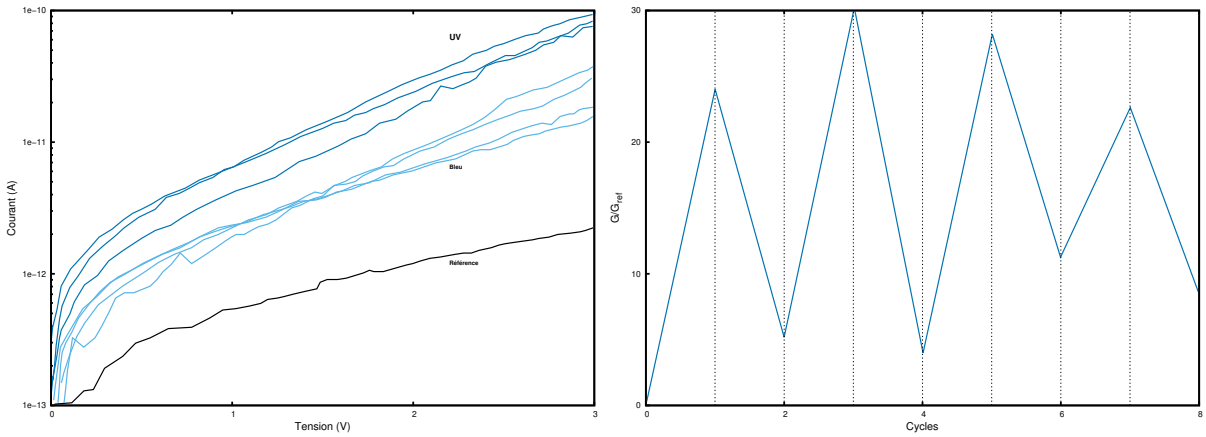


Figure VII.40 Fonctions d'ondes HOMO et LUMO obtenues en théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour la conformation de la molécule spyropyran.

Cette figure est extraite de la publication de <88>.



(a) (b)

Figure VII.41 (a) Commutation réversible de la conductance d'un nanodispositif réalisé par un assemblage de nanoparticules d'or en fonction de la longueur d'onde optique utilisée. (b) Variation (365 à 470 nm) du rapport de conductance $\frac{G_{ref}}{G_0}$ en fonction de l'éclairement au cours du temps.

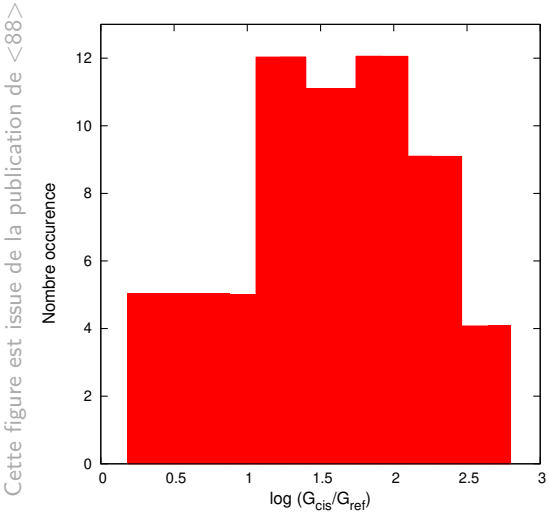


Figure VII.42 Histogramme montrant les variations de conductance G_{ref} mesurées pour un potentiel de 3V. Le ratio de conductance varie entre 3 et 620 excédant ainsi la valeur de 10 pour une majeure partie des dispositifs (85 %).

que le ratio record (7×10^3) mesuré par sonde locale [4] sur des monocouches auto-assemblées d'AzBT n'a pas été obtenu et entraîne des interrogations qu'il est intéréssant de croiser avec celles obtenues au niveau de la section précédente en dynamique moléculaire, et tout particulièrement au niveau de la figure (VII.30). Deux facteurs peuvent être raisonablement avancés afin d'expliciter cette différence. Le premier est l'interdigitation des molécules qui est bien meilleure visiblement entre les molécules pour l'isomère *trans* aboutissant à des meilleures interactions π-π. La seconde est que la surface de contact entre les nanoparticules d'or adjacentes est bien plus importante dans le cas où la molécule AzBT est dans la conformation *trans* pour une distance moyenne de 4.5 nm entre les différentes nanoparticules. Ces deux effets combinés à savoir une meilleure interdigitation ente les molécules ainsi qu'une surface de contact plus élevée expliquent probablement le fait que la conductivité soit bien meilleure dans la forme *trans* que celle dans la *cis*, réduisant ainsi pour des jonctions moléculaires complexes le ratio "ouvert/fermé" observée expérimentalement plus élevé pour des molécules isolées.

4. C-AFM

VII.5 Modélisation du blocage chimique de dérivés moléculaires acidochromiques

Le principal challenge au niveau des interrupteurs moléculaires optiques est probablement thermodynamique du fait des limites de la barrière de potentiel entre les états *trans* $\leftrightarrow$ *cis* et la difficulté de maintenir l'état *trans*. La voie de recherche, actuellement, explorée est d'utiliser le blocage chimique avec un autre stimuli par exemple une exposition acide (pH) afin de maintenir l'interrupteur dans l'état souhaité <98>. Une augmentation significative du ratio serait ainsi observée entre l'état ouvert et celui fermé. Ce ratio expérimental de quelques décades seulement serait préservé mais atteindrait sous l'effet du pH un facteur mille dans le cas particulier de la molécule spiropyrane sensible également à des stimuli chimiques <98>. Par contre, il semblerait que cette barrière de thermalisation photochimique n'existerait plus pour des formes cationiques du diaryethene.

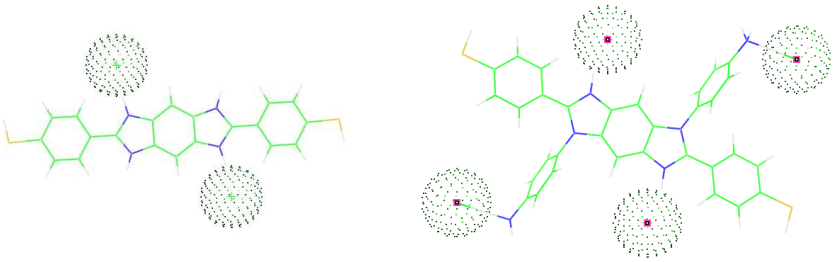
Le domaine des interrupteurs moléculaires ne se limite pas aux molécules activées optiquement. Une extension possible est celui des molécules acidochromiques, celles-ci étant caractérisées par des fonctions sensibles à une exposition chimique acide ou basique. En ligne de mire de ces études, il serait envisageable de concevoir des molécules présentant plusieurs états différents cést à dire des interrupteurs photochromiques et acidochromiques. En particulier, il est espéré que le blocage chimique implémenté en fonction du pH permettrait d'améliorer globalement le ratio ($\frac{G_{depro}}{G_{pro}}$) entre les variations de propriétés à l'état passant par rapport à celles observées à l'état bloqué. Les propriétés considérées de ces interrupteurs moléculaires peuvant variées en fonction du milieu contenant ces molécules à savoir l'absorption optique pour des molécules solvatées en solution <99> voire de conductivité électronique en milieu solide comme des couches moléculaires ou des jonctions moléculaires par exemple. L'étude présentée s'inscrit dans la moddes propriétés électroniques de la protonation d'interrupteurs moléculaires en Ab-initio par mes soins. Des liens sont fait avec les aspects expérimentaux (synthèse et caractérisation au CINaM, caractétisation électronique à l'IEMN et modélisation du transport (UMons).

VII.5.1 Protonation et déprotonation de jonctions moléculaires

De manière à mieux comprendre, les effets possibles du pH sur deux molécules différente provenant du composé phenyl-bis(imidazole). La figure suivante présente les géométries des deux dérivés qui ont été étudiés expérimentalement à savoir ($C_{30}H_{24}N_6S_2$) et ($C_{20}H_{14}N_4S_2$). La différence principale entre les deux molécules est la fonctionalisation latérale par deux groupements de type phenylamine qui font que la molécule présente un encombrement stérique beaucoup plus important ($C_{32}H_{24}N_6S_2$).

VII.5.2 Principe de simulation de la protonation

La modélisation de l'influence du pH au niveau des propriétés électroniques n'est finalement pas si simple. A la fois, les aspects atomistiques où la protonation peut aboutir à des variations de charges importantes tandis qu'au niveau macroscopique l'influence de l'environnement (écrantage diélectrique)



(a) (b)

Figure VII.43 Dérivés imidazole basés pour les molécules ($C_{30}H_{24}N_6S_2$) et ($C_{20}H_{14}N_4S_2$). L'ensemble des différents sites de protonation ont été identifiés et sont représentés schématiquement par les différentes sphères correspondant à l'atome de Chlore, les autres atomes étant hydrogénés.

ou des effets de solvatation. En pratique, la présence d'un contre-ion permettant l'équilibre des charges totales du sysème dont la localisation n'est pas forcément déterminé n'est pas simple à prendre en compte. La réaction de protonation est décrite par l'équation suivante :

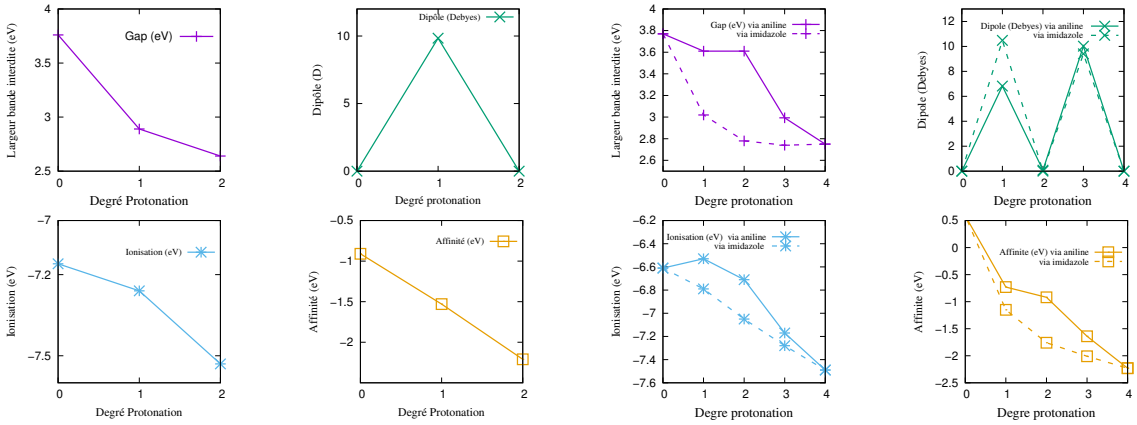
$$\mathrm{A} + \mathrm{nHCl} \quad \rightarrow \quad \mathrm{AnH}^{+} + nCl^{-}$$

où n peut être défini comme le degré de protonation de molécule A. Néanmoins, si un modèle atomistique est considéré avec l'introduction de plusieurs molécules d'HCl ou de HF. D'or et déjà, il est possible de souligner que le transfert de charge n'est que partiellement implémenté. Les simulations *ab-initio* atomistiques estiment l'état de charge à -0.793 et +0.330 pour l'hydrogène et le modèle atomistique où le contre-ion reste lié à l'atome hydrogène est clairement une limite identifée par rapport à la vision du modèle chimique de protonation. En pratique, une molécule HCl ou HF est introduite au niveau des atomes d'azote de la molécule qui sont les sites les plus probables de protonation. Ensuite, la conformation atomistique protonée a été optimisée par des simulations des premiers principes. L'impact au niveau de la géométrie de l'état fondamental de la molécule optimisée est surtout localisé entre les trois atomes différents N-H$\cdots$Cl du site de protonation.

VII.5.3 Simulation des variations de propriétés électroniques

Les variations des principales propriétés électroniques sont présentées pour les deux molécules et pour la plus importante deux scénarios plausible de protonation sont évalués. Le premier consiste à protoner les atomes d'azote au cœur du centre imidazole de la molécule comme on peut le voir au niveau de la figure (VII.40). L'influence de la protonation est significative à la fois sur les propriétés électroniques et électrostatiques.

A la fois sur la largeur de la bande interdite (Homo-Lumo), la variation de l'affinité électronique de la molécule très faible à l'état fondamental devient relativement importante sur plus de 3 eV tandis



(a) (b)

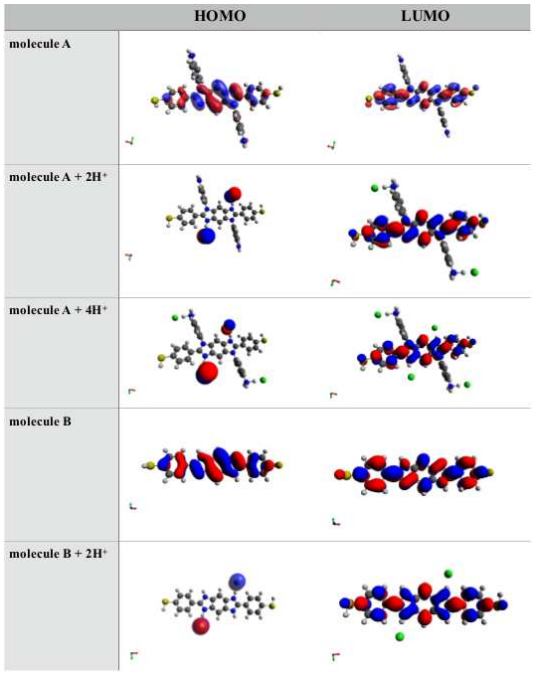
Figure VII.44 (a) Variation des principales propriétés électroniques de ($C_{20}H_{14}N_4S_2$) pour les deux degrès de protonation possible. (b) Variation pour la molécule ($C_{32}H_{24}N_6S_2$) pour différents degrés de protonation. Une diminution importante de la largeur de bande interdite se traduit par une affinité bien plus importante tandis que l'ionisation semble plus difficile en fonction du degré de protonation. Les variations du dipôle de la molécule peuvent atteindre une dizaine de debyes dans le cas d'un degré de protonation impair lié à une perte de la symétrie de la molécule. Il faut noter que la protonation des atomes d'azote via l'extérieur de la molécule (Aniline) ou le centre (Imidazole) ne se traduira pas forcément au niveau théorique par une variation équivalente des propriétés électroniques.

que l'ionisation de la molécule décroît légérement avec une amplitude d'un eV. En fonction de la protonation, la variation du dipôle global de la molécule peut être importante et dépasser une dizaine de debyes si l'ajout de protons rend asymétrique la molécule. Au niveau de la litérature, l'hypothèse d'une influence de la protonation sur la charge des atomes d'azote puis sur la localisation des pics de transmission a été avancé par <100>. Une variation des charges est effectivement observée pour certains atomes d'azote non hydrogénés comme le montre le tableau suivant VII.15. L'influence de la protonation sur la charge des azotes non hydrogénés est confirmée par les simulations *ab-initio* comme le montre les variations de charge au niveau du tableau VII.15.

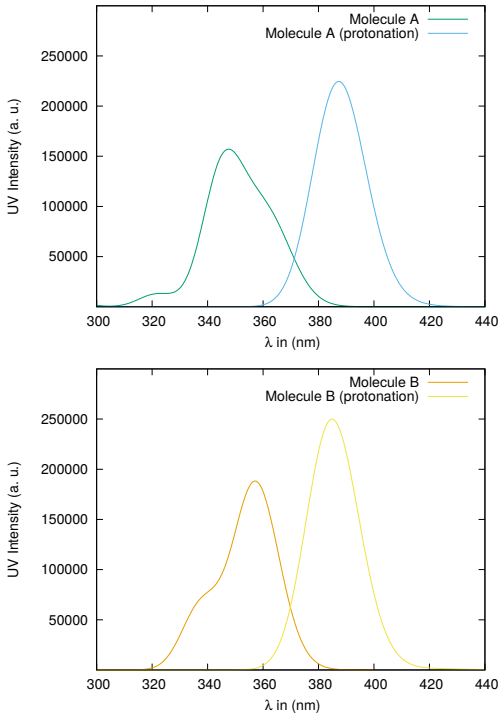
Les variations des propriéés optiques ont également étés estimés par des simulations *ab-initio* en théorie de la fonctionnelle de densité dépendantes du temps (TDDFT). l'espace de simulation considère les transitions verticales et les corrélations pour douze états électroniques électrons et fonctions d'ondes correspondantes. Pour le composé $C_{20}H_{14}N_4S_2$ (resp. $C_{32}H_{24}N_6S_2$), la transition optique principale prend place à 3.58 eV (resp. 3.47 eV) avec une force d'oscillateur de 0.9 (resp 1.28). Sous l'effet de la protonation, un décalage de 41 nm (resp. 27 nm) est observé au niveau du pic d'absorption optique en accord avec les observations expérimentales de décalage acidochromique (8 nm) <**?** >.

Molécule	Largeur de bande interdite	Dipôle	Affinité	Ionisation
Degré protonation	(eV)	(Debyes)	(eV)	(eV)
$C_{32}H_{24}N_6S_2$				
Ref (Imidazole)	3.77	0	0.59	-6.61
1 (HCl)	3.02	10.48	-1.15	-6.79
2 (HCl)	2.78	0	-1.76	-7.05
3 (HCl)	2.74	9.402	-2.01	-7.28
4 (HCl)	2.75	0	-2.23	-7.49
Ref (Aniline)	3.77	0	0.59	-6.61
1 (HCl)	3.61	6.82	-0.73	-6.53
2 (HCl)	3.61	0.	-0.92	-6.71
3 (HCl)	2.99	10.02	-1.64	-7.17
4 (HCl)	2.75	0	-2.23	-7.49
$C_{20}H_{14}N_4S_2$				
Ref	3.76	0	-0.91	-7.16
1 (HCl)	2.89	9.84	-1.53	-7.26
2 (HCl)	2.64	0	-2.21	-7.53

Table VII.15 Résumé des propriétes électroniques des dérivés imidazole estimés en théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour le dérivé imidazole comportant des groupements latéraux, deux scénarios de protonation peuvent être proposés. Le fait de venir protoner le centre de la molécule (via Imidazole) ou l'extérieur de la molécule (via Aniline) impliquent des variations différentes de propriétés électroniques en terme de niveaux électroniques, de largeur de bande interdite, d'affinité et d'ionisation. Il est important de souligner que la protonation va entraîner l'apparation d'un moment dipolaire uniquement dans le cas où la conformation atomique devient asymétrique par l'ajout de molecules HCl. Au niveau théorique, les variations de propriétés électroniques semblent différer en fonction de la nature de l'acide (HCl) ou (HF), les variations prédites étant plus faible avec une exposition au (HF).



(a)



(b)

Figure VII.45 (a)La figure résume l'influence de la protonation sur les fonctions d'ondes des molécules $C_{32}H_{24}N_6S_2$ et $C_{20}H_{14}N_4S_2$ pour les différents de grès de protonation. A l'état non protoné, les deux molécules montrent des états Homo et Lumo très similaire composé d'état π principalement localisés sur le centre imidazole et les deux cycles phenyls. Il est peut être remarqué que la fonction n'est pas localisée sur les cycles aniline pour $C_{32}H_{24}N_6S_2$ probablement du fait de l'angle de torsion entre l'imidazole et l'aniline. L'influence de la protonation se fait principalement sur les états occupés (Homo) dans le sens où la fonction d'onde est un état n localisé sur le site de propotonation. (b) Spectre optique obtenu par les simulations TDDFT pour les dérivés en fonction de la protonation. Pour la molécule $C_{32}H_{24}N_6S_2$ (resp. $C_{20}H_{14}N_4S_2$), la transition optique principale est observé à 357 nm correspondant à la transition de l'état Homo $\rightarrow$ Lumo. Un décalage de la transition optique est effectivement observé pour les deux composés en fonction de la protonation, celui-ci étant plus faible pour la molécule $C_{20}H_{14}N_4S_2$. Les simulations en DFT montrent que l'introduction d'états localisés proche de l'état Homo dégrade l'intensité de l'oscillateur optique formé par le couple d'état (Homo, Lumo) et la principale transition optique serait repoussée de l'état Homo-6 $\rightarrow$ Lumo .

VII.6 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, une large diversité de résultats de simulation. Les premiers concernent les aspects d'auto-assemblage dans des couches supramoléculaires ou dans des films de nanocristaux d'or ont été abordés. Au niveau des couches supramoléculaires, les simulations ont mis en lumière l'influence de la surface de silicium sur les phénomènes d'auto-assemblage de ces molécules caractérisées par une symétrie ternaire, mais également le subtil équilibre existant en l'interaction de nature électro-statique avec la surface, l'interaction intermoléculaire et les forces de van der Waals (vdW). La seconde partie sur la modélisation d'un transistor organique à grille flottante "memristor" reprend une partie du modèle comportemental utilisé pour décrire les propriétés électroniques de cacul synaptique, mais aussi introduit un nouvel éclairage par l'utilisation de la simulation de dispositifs. Bien qu'il ne soit pas possible de simuler les propriétés dynamiques de ce composant, les simulations quasi-statiques réalisées en faisant varier la charge de la grille flottante permettent d'expliquer les variations de courant obtenues et l'effet mémoire, le réseau de nanocristaux d'or pouvant être vu comme une grille flottante qui va moduler en fonction de son état de charge, le courant dans la couche de pentacène. Enfin, la dernière partie qui réalise une synthèse idéale des deux approches abordées. En effet, cette problématique s'attache à réaliser des films de nanostructures d'or auto-organisés entourées par des interrupteurs moléculaires afin de réaliser des mémoires moléculaires activées optiquement. Enfin, l'influence de la protonation sur les propriétés électroniques des jonctions moléculaires de dérivés acidochrome a été réalisée. Que ce soit dans le cadre de l'auto-assemblage de couches moléculaires ou la formation de ces jonctions moléculaires se rèvele complexe que ce soit au niveau du moléculaire, de l'ordre local dans ces jonctions et des limites importantes été mises en lumière afin de réaliser une implémentation technologique de ces composants.

Bibliographie

[1] R. P. FEYNMAN ; «There's plenty of Room at the Bottom» ; dans «APS annual meeting», (1959). http://doi.org/10.1109/84.128057.

[2] J.-M. LEHN ; «Perspectives in Supramolecular Chemisty-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization» ; Angewandte Chemie International Edition in English **29**, p. 1304–1319 (1990). https://doi.org/10.1002/anie.199013041.

[3] E. KARSENTI ; «Self-organization in cell biology : a brief history» ; Nature Reviews Molecular Cell Biology **9**, p. 255–262 (2008). https://doi.org/10.1038/nrm2357.

[4] J. D. HALLEY & D. A. WINKLER ; «Consistent Concepts of self-organization and self-assembly» ; Complexity **14**, p. 10 (2008). https://doi.org/10.1002/cplx.20235.

[5] G. M. WHITESIDES & B. GRZYBOWSKI ; «Self assembly at all scales» ; Science **295**, p. 2418–2421 (2002). https://doi.org/10.1126/science.1070821.

[6] N. S. z. H. M. T. YAMAGUCHI ; «Self-organization of hierarchy : Dissipative Structure assisted Self-assembly of Metal Nanoparticles in Polymer Matrices» ; (2004).

[7] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno & S. Mashiko ; «Selective Assembly on a Surface and Supramolecular Aggregates with Controlled Size and Shape» ; Nature **413**, p. 619–621 (2001).

[8] X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter & L. D. Sarson ; «The Thermodynamics of Self-assembly» ; Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **24**, p. 2563–2565 (1995). http://doi.org/10.1039/c39950002563.

[9] D. Philip & J. F. Stoddart ; «Self-assembly in Natural and Unnatural Systems» ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, p. 1154–1196 (1996). https://doi.org/10.1002/anie.199611541/.

[10] G. Nicolis & I. Prigogine ; *Self-Organization in Nonequilibrium Systems : From Dissipative Structures to Order through Fluctuations* (A Wiley-Interscience publication) (1977) ; ISBN 0-471-02401-5.

[11] J. Tabony ; «Historical and conceptual background of self-organization by reactive processes» ; Biology of the cell **96**, p. 589–602 (2006). http://doi.org/10.1042/BC20050086.

[12] P. H. Daniel M. Packwood & T. Hitogusi ; «Chemical and entropic control on the molecular self-assembly process» ; Nature Communication **8**, p. 1–7 (2017). http://doi.org/10.1038/ncomms14463.

[13] Y. Oaki & H. Imai ; «Hierarchically Organized Superstructure Emerging from the Exquisite Association of Inorganic Crystals, Organic Polymers, and Dyes : A Model Approach Towards Suprabiomineral Materials» ; Advanced Functional Materials **15**, p. 1407–1414 (2005). https://doi.org/10.1002/adfm.200500025.

[14] J. Zhan, Y. Cai, S. He, Y. Cao, D. Ling, L. Wang & Z. Yang ; «Spatiotemporal Control of Supramolecular Self-assembly and Function» ; Applied Materials and Interface **9**, p. 10 012–10 018 (2017). https://doi.org/10.1021/acsami.7b00784.

[15] G. Ercolani ; «Physical Basis of Self-Assembly Macrocyclizations» ; J. Phys. Chem. B **102**, p. 5699–5703 (1998). https://doi.org/10.1021/jp9816723.

[16] X. Miao, L. Xu, Z. Li & W. Deng ; «Solvent-induced structural transitions of a 1, 3, 5-tris (10-ethoxycarbonyldecyloxy) benzene assembly revealed by scanning tunneling microscopy» ; The Journal of Physical Chemistry C **115**, p. 3358–3367 (2011). http://doi.org/10.1021/jp109686n.

[17] N. Thi Ngoc Ha, T. G. Gopakumar & M. Hietschold ; «Polymorphism driven by concentration at the solid-liquid interface» ; The Journal of Physical Chemistry C **115**, p. 21 743–21 749 (2011). http://doi.org/0.1021/jp111640t.

[18] Y.-T. Shen, L. Guan, X.-Y. Zhu, Q.-D. Zeng & C. Wang ; «Submolecular Observation of Photosensitive Macrocycles and Their Isomerization Effects on Host-Guest Network» ; Journal of the American Chemical Society **131**, p. 6174–6180 (2009). http://doi.org/10.1021/ja808434n.

[19] R. GUTZLER, T. SIRTL, J. F. DIENSTMAIER, K. MAHATA, W. M. HECKL, M. SCHMITTEL & M. LACKINGER ; «Reversible Phase Transitions in Self-Assembled Monolayers at the Liquid-Solid Interface : temperature-Controlled Opening and Closing of Nanopores» ; Journal of the American Chemical Society **132**, p. 5084–5090 (2010). http://doi.org/10.1021/ja908919r.

[20] J. H. VAN ESCH ; «We Can Design Molecular Gelators, But Do We Understand Them ?» ; Langmuir (2009). http://doi.org/10.1021/1a901720a.

[21] G. COPIE, Y. MAKOUDI, C. KRZEMINSKI, F. CHERIOUX, F. PALMINO, S. LAMARE, B. GRANDIDIER & F. CLERI ; «Atomic Scale Modeling of Two-Dimensional Molecular Self-Assembly on a Passivated Si Surface» ; The Journal of Physical Chemistry C **118**, p. 12 817–12 825 (2014). http://doi.org/10.1021/jp501955v.

[22] G. COPIE, F. CLERI, Y. MAKOUDI, C. KRZEMINSKI, M. BERTHE, F. CHERIOUX, F. PALMINO & B. GRANDIDIER ; «Surface-induced optimal packing of two-dimensional molecular networks» ; Physical review letters **114**, p. 066 101 (2015). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.066101.

[23] Y. MAKOUDI, J. JEANNOUTOT, F. PALMINO, F. CHÉRIOUX, G. COPIE, CHRISTOPHE KRZEMINSKI & B. G. FABRIZIO CLERI ; «Supramolecular self-assembly of brominated molecules on the B-Si(111)-($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30° surface : From single molecules to multicomponent networks» ; Chemical Communications **50**, p. 5714–5716 (2014). http://doi.org/10.1039/C4CC01158A.

[24] B. BARIS, V. LUZET, E. DUVERGER, P. SONNET, F. PALMINO & F. CHERIOUX ; «Robust and open tailored supramolecular networks controlled by the template effect of a silicon surface» ; Angewandte Chemie International Edition **50**, p. 4094–4098 (2011). http://doi.org/0.1002/anie.201100332.

[25] Y. MAKOUDI, M. BEYER, J. JEANNOUTOT, F. PICAUD, F. PALMINO & F. CHÉRIOUX ; «Supramolecular self-assembly of brominated molecules on a silicon surface» ; Chemical Communications **50**, p. 5714–5716 (2014). http://doi.org/10.1039/C4CC01158A.

[26] Y. MAKOUDI, M. BEYER, S. LAMARE, J. JEANNOUTOT, F. PALMINO & F. CHÉRIOUX ; «Towards 1D nanolines on a monolayered supramolecular network adsorbed on a silicon surface» ; Nanoscale **8**, p. 12 347–12 351 (2016). https://doi.org/10.1039/c6nr01826b.

[27] Y. MAKOUDI, B. BARIS, J. JEANNOUTOT, F. PALMINO, B. GRANDIDIER & F. CHERIOUX ; «Tailored Molecular Design for Supramolecular Network Engineering on a Silicon Surface» ; ChemPhysChem **14**, p. 900–904 (2013). http://doi.org/10.1002/cphc.201200822.

[28] T. J. ROUSSEL, E. BARRENA, C. OCAL & J. FARAUDO ; «Predicting supramolecular self-assembly on reconstructed metal surfaces» ; Nanoscale **6**, p. 7991–8001 (2014). http://doi.org/10.1039/c4nr01987c.

[29] R. HENTSCHKE ; «Molecular modeling of adsorption and ordering at solid interfaces» ; Macromolecular Theory and Simulations **6**, p. 287–316 (1997). https://doi.org/10.1002/mats.1997.040060201.

[30] W. Kohn, A. D. Becke & R. G. Parr ; «Density functional theory of electronic structure» ; The Journal of Physical Chemistry **100**, p. 12 974–12 980 (1996). https://doi.org/10.1021/jp9606691.

[31] P. M. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople & M. J. Frisch ; «The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) density functional theory with various basis sets» ; Chemical Physics Letters **197**, p. 499–505 (1992). https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85807-M.

[32] H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, J. Montgomery Jr, T. Vreven, K. Kudin, J. Burant, J. Millam, S. Iyengar *et al.* ; «Gaussian03, revision C. 02» ; Gaussian, Inc. : Wallingford, CT (2004).

[33] Ö. Farkas & H. B. Schlegel ; «Methods for optimizing large molecules. Part III. An improved algorithm for geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace (GDIIS)» ; Physical Chemistry Chemical Physics **4**, p. 11–15 (2002). http://doi.org/10.1039/B108658H.

[34] J.-L. Bredas ; «Mind the gap !» ; Materials Horizons **1**, p. 17 (2014). http://doi.org/10.1039/C3MH00098B.

[35] E. I. Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama & K. Seki ; «Energy Level Alignement and interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/organic Interfaces» ; Advanced Materials **11**, p. 605–625 (1999). http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11%3A8<605%3A%3AAID-ADMA605>3.0.CO%3B2-Q.

[36] G. Copie ; *Modélisation multi-échelle de l'auto-assemblage de nanostructures sur surfaces* ; Thèse de doctorat ; Dissertation Doctorale De l'Université Lille 1 (2014).

[37] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko & M. T. Dove ; «DL_POLY_3 : new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism» ; Journal of Materials Chemistry **16**, p. 1911–1918 (2006). http://doi.org/10.1039/B517931A.

[38] M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R. A. Broglia *et al.* ; «PLUMED : A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics» ; Computer Physics Communications **180**, p. 1961–1972 (2009). http://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.05.011.

[39] J. Lennard-Jones ; «Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces» ; Transactions of the Faraday Society **28**, p. 333–359 (1932). http://doi.org/10.1039/TF9322800333.

[40] M. J. Oliveira, S. Botti & M. A. Marques ; «Modeling van der Waals interactions between proteins and inorganic surfaces from time-dependent density functional theory calculations» ; Physical Chemistry Chemical Physics **13**, p. 15 055–15 061 (2011). http://doi.org/10.1039/C1CP20719A.

[41] H. D. Castillo, J. M. Espinosa-Duran, J. R. Dobscha, D. C. Ashley, S. Debnath, B. E. Hirsch, S. R. Schrecke, M.-H. Baik, P. J. Ortoleva, K. Raghavachari *et al.* ; «Amphiphile self-assembly dynamics at the solution-solid interface reveal asymmetry in head/tail desorption» ; Chemical Communications **54**, p. 10 076–10 079 (2018).

[42] A. FREIBERT, J. M. DIETERICH & B. HARTKE ; «Exploring Self-Organization of Molecular Tether Molecules on a Gold Surface By Global Structure Optimization» ; Journal of Computational Chemistry **40**, p. 1978–1989 (2019).

[43] L. HÖRMANN, A. JEINDL, A. T. EGGER, M. SCHERBELA & O. T. HOFMANN ; «SAMPLE : Surface structure search enabled by coarse graining and statistical learning» ; Computer physics communications **244**, p. 143–155 (2019).

[44] R. B. JULIA L. NEFF, Markus Kittelmann & A. KÜHNLE ; «Decisive influence of substitution positions in molecular assembly» ; Phys. Chem. chem. Phys. **16**, p. 15 437 (2014). https://doi-org/10.1039/C4CP02077D.

[45] G. ZHAN, M.-A. DUBOIS, Y. MAKOUDI, S. LAMARE, J. JEANNOUTOT, X. BOUJU, A. ROCHEFORT, F. PALMINO & F. CHERIOUX ; «Influence of Halogen Bonds on the Compactness of Supramolecular Assemblies on Si (111)-B» ; The Journal of Physical Chemistry C **121**, p. 8427–8434 (2017). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00391.

[46] J. SHANG, Y. WANG, M. CHEN, J. DAI, X. ZHOU, J. KUTTNER, G. HILT, X. SHAO, J. M. GOTTFRIED & K. WU ; «Assembling Molecular Sierpinski Triangle Fractals» ; Nature Chemistry **7**, p. 389–393 (2005). https://doi.org/10.1038/nchem.2211.

[47] J. VON NEUMANN & M. D. GODFREY ; «First Draft of a Report on the EDVAC» ; IEEE Annals of the History of Computing **15**, p. 27–75 (1993). http://doi.org/10.1109/85.238389.

[48] M. D. GODFREY & D. F. HENDRY ; «The computer as von Neumann planned it» ; IEEE Annals of the History of Computing **15**, p. 11–21 (1993). http://doi.org/10.1109/85.194088.

[49] D. E. KNUTH ; «Von Neumann's first computer program» ; ACM Computing Surveys (CSUR) **2**, p. 247–260 (1970). http://doi.org/10.1145/356580.356581.

[50] J. D. MEINDL, Q. CHEN & J. A. DAVIS ; «Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration» ; Science **293**, p. 2044–2049 (2001). http://doi.org/10.1126/science.293.5537.2044.

[51] D. S. MODHA, R. ANANTHANARAYANAN, S. K. ESSER, A. NDIRANGO, A. J. SHERBONDY & R. SINGH ; «Cognitive computing» ; Communications of the ACM **54**, p. 62–71 (2011). http://doi.org/10.1145/1978542.1978559.

[52] L. CHUA ; «Memristive Devices and Systems» ; Proceedings of the IEEE **64**, p. 209 (1976). http://doi.org/10.1109/PROC.1976.10092.

[53] D. B. STRUKOV, G. S. SNIDER, D. R. STEWART & R. S. WILLIAMS ; «The missing memristor found» ; nature **453**, p. 80–83 (2008). https://doi.org/10.1038/nature06932.

[54] A. L. HODGKIN & A. F. HUXLEY ; «A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve» ; The Journal of Physiology **117**, p. 500–544 (1952). http://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764.

[55] H. Z. SHOUVAL, G. C. CASTELLANI, B. S. BLAIS, L. C. YEUNG & L. N. COOPER ; «Converging evidence for a simplified biophysical model of synaptic plasticity» ; Biological cybernetics **87**, p. 383–391 (2002). https://doi.org/10.1007/s00422-002-0362-x.

[56] E. Lehtonen & M. Laiho ; «Stateful implication logic with memristors» ; dans «Proceedings of the 2009 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures», p. 33–36 (IEEE Computer Society) (2009). http://doi.org/10.1109/nanoarch.2009.5226356.

[57] G.-q. Bi & M.-m. Poo ; «Synaptic modifications in cultured hippocampal neurons : dependence on spike timing, synaptic strength, and postsynaptic cell type» ; Journal of Neuroscience **18**, p. 10 464–10 472 (1998). http://doi.org/10.1523/jneurosci.18-24-10464.1998.

[58] C. Novembre, D. Guerin, K. Lmimouni, C. Gamrat & D. Vuillaume ; «Gold nanoparticle-pentacene memory transistors» ; Applied physics letters **92**, p. 103 314 (2008). http://doi.org/10.1063/1.2896602.

[59] F. Alibart, S. Pleutin, D. Guérin, C. Novembre, S. Lenfant, K. Lmimouni, C. Gamrat & D. Vuillaume ; «An organic nanoparticle transistor behaving as a biological spiking synapse» ; Advanced Functional Materials **20**, p. 330–337 (2010). http://doi.org/10.1002/adfm.200901335.

[60] F. Alibart, S. Pleutin, O. Bichler, C. Gamrat, T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco & D. Vuillaume ; «A memristive nanoparticle/organic hybrid synaptor for neuroinspired computing» ; Advanced Functional Materials **22**, p. 609–616 (2012). http://doi.org/10.1002/adfm.201101935.

[61] M. J. Ester Rodriguez-Villegas & R. G. Carvajal ; «On Dealing With the Charge Trapped in Floating Gate MOS (FGMOS) Transistors» ; IEEE Transactions on Circuits and Systems **54** (2007). http://doi.org/10.1109/tcsii.2006.886226.

[62] C. C. Enz, F. Krummenacher & E. A. Vittoz ; «An analytical MOS transistor model valid in all regions of operation and dedicated to low-voltage and low-current applications» ; Analog integrated circuits and signal processing **8**, p. 83 (1995). http://doi.org/10.1007/BF01239381.

[63] T. Serrano-Gotarredona, B. Linares-Barranco, G. Agnus, V. Derycke, J. Bourgoin, F. Alibart, D. Vuillaume, J. Sohn, J. Bendall, M. Welland *et al.* ; «Fast and compact simulation models for a variety of FET nano devices by the CMOS EKV equations» ; dans «Nanotechnology, 2009. IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference on», p. 691–694 (IEEE) (2009).

[64] O. Bichler, W. Zhao, F. Alibart, S. Pleutin, D. Vuillaume & C. Gamrat ; «Functional Model of a Nanoparticle Organic Memory Transistor for Use as a Spiking Synapse» ; IEEE Transactions on electron Devices **57** (2010). http://doi.org/10.1109/TED.2010.2065951.

[65] M. Vissenberg & M. Matters ; «Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors» ; Physical Review B **57**, p. 12 964 (1998). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12964.

[66] L. Chua ; «Memristor-the missing circuit element» ; IEEE Transactions on circuit theory **18**, p. 507–519 (1971). http://doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337.

[67] M. A. Users ; «2D process simulation software» ; SILVACO International **4701** (1998).

[68] D. KAHNG & S. M. SZE ; «A Floating Gate and Its Applications to Memory Devices» ; Bell Syst. Tech. J. **46**, p. 1288–1295 (1967). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12964.

[69] X. HUI & T. LI ; «Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules» ; Journal of Materials Chemistry C **8**, p. 821–848 (2020). http://doi.org/10.1039/c9tc06054e.

[70] W. R. BROWNE, J. J. D. DE JONG, T. KUDERNAC, M. WALKO, L. N. LUCAS, K. UCHIDA, J. H. VAN ESCH & B. L. FERINGA ; «Oxidative Electrochemical Switching in Dithienylcyclopentenes, Part 1 : Effect of Electronic Pertubation on the Efficiency and Direction of Molecular Switching» ; Chemisty A European Journal **11**, p. 6414–6429 (2005). https://doi.org/10.1002/chem.200500162.

[71] G. PACE, V. FERRI, C. GRAVE, M. ELBING, A. CARSTEN VON H, M. ZHARNIKOV, M. MAYOR, M. A. RAMPI & P. SAMORI ; «Cooperative light-induced molecular movements of higly ordered azobenzene self-assembled monolayers» ; Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA **104**, p. 9937–9942 (2007). http://doi.org/10.1073/pnas.0703748104.

[72] L. CREATINI, T. CUSATI, G. GRANUCCI & M. PERSICO ; «Photodynamics of azobenzene in a hindering environment» ; Chemical Physics **347** (2008). http://doi.org/10.101016/j.chemphys.2007.09.048.

[73] R. T. BATE, G. A. FRAZIER, W. R. FRENSLEY, J. W. LEE & M. A. REED ; «Prospects for quantum integrated circuits» ; SPIE Quantum Well and Superlattice Physics **792**, p. 26 (1987). http://doi.org/10.1117/12.940817.

[74] R. T. BATE ; «Nanoelectronics» ; Nanotechnology **1**, p. 1–7 (1990). http://doi.org/10.1088/0957-4484/1/1/001.

[75] C. S. LENT, P. TOUGAW, W. POROD & G. H. BERNSTEIN ; «Quantum cellular automata» ; Nanotechnology **4**, p. 49–57 (1993). http://doi.org/10.1088/0957-4484/4/1/004.

[76] V. P. ROYCHOWDHURY, D. B. JANES, S. BANDYOPADHYAY & X. WANG ; «Collective computational activity in self-assembled arrays of quantum dots : a novel neuromorphic architecture for nanoelectronics» ; IEEE Transactions on Electron Devices **43**, p. 1688–1699 (1996). doi :10.1109/16.536815. http://doi.org/10.1109/16.536815 ; ISSN 0018-9383.

[77] J. J. HOPFIELD ; «Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities» ; Proceedings of the national academy of sciences **79**, p. 2554–2558 (1982). http://www.jstor.org/stable/12175.

[78] J. M. TOUR, W. L. VAN ZANDT, C. P. HUSBAND, S. M. HUSBAND, L. S. WILSON, P. D. FRANZON & D. P. NACKASHI ; «Nanocell logic gates for molecular computing» ; IEEE transactions on Nanotechnology **99**, p. 100–109 (2002). http://doi.org/10.1109/TNANO.2002.804744.

[79] J. SKÖLDBERG & G. WENDIN ; «Reconfigurable logic in nanoelectronic switching networks» ; Nanotechnology **18**, p. 485 201 (2007). http://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485201.

[80] L. Deng, G. Li, N. Deng, D. Wang, Z. Zhang, W. He, H. Li, J. Pei & L. Shi ; «Complex learning in bio-plausible memristive networks» ; Scientific reports **5** (2015). http://doi.org/10.1038/srep10684.

[81] S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J. S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B. J. van Wees, B. L. Feringa & C. Schonenberger ; «Light-controlled conductance switching of ordered metal-molecule-metal devices» ; Nanoletters **9**, p. 76–80 (2009). http://doi.org/10.1021/nl802487j.

[82] M. Kaneta, T. Honda, K. Onda & M. Han ; «Repeated photoswitching performance of azobenzenes absorbed on gold surfaces : a balance between space, intermolecular interactions and phase separation» ; New Journal of Chemistry **41**, p. 1827 (2017). https://doi.org/10.1039/c6nj03121h.

[83] V. Cantatore, G. Granucci, G. Rousseau, G. Padula & M. Persico ; «Photoisomerisation of Self-assembled Monolayers of Azobiphenyls : Simulations Highlight the Role of Packing and Defects» ; The journal of physical Chemistry Letters **7**, p. 4027–4031 (2016). http://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02018.

[84] T. Moldt, D. Brete, D. Przyrembel, S. Das, J. R. Goldam, P. K. Kundu, C. Gahl, R. Klajn & M. Weinelt ; «Tailoring the Properties of Surface-immobilized Azobenzenes by Monolayer Dilution and Surface Curvature» ; Langmuir **31**, p. 1048–1057 (2015). http://doi.org/10.1021/la504291n.

[85] N. L. Allinger, Y. H. Yuh & J.-H. Lii ; «Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons» ; J. Am. Chem. Soc. **111**, p. 8551–8576 (1989). http://doi.org/10.1021/ja00205a001.

[86] N. L. Allinger, F. Li & L. Yan ; «Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Alkenes» ; J. Comput. Chem. **11**, p. 848 (1990). http://doi.org/10.1002/jcc.540110708.

[87] F. Cleri & V. Rosato ; «Tight-binding potentials for transition metals and alloys» ; Phys. Rev. B **48**, p. 22–33 (1993). http://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22.

[88] Y. Viero, G. Copie, D. Guérin, C. Krzeminski, D. Vuillaume, S. Lenfant & F. Cléri ; «High Conductance Ratio In Molecular Optical Switching of Functionalized Nanoparticle Self-Assembled Nanodevices» ; The Journal of Physical Chemistry C **119**, p. 21 173–21 183 (2015).

[89] K. Kwon, K. Y. Lee, Y. W. Lee, M. Kim, J. Heo, S. J. Ahn & S. W. Han ; «Controlled synthesis of icosahedral gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering property» ; J. Phys. Chem. C **111**, p. 1161–1165 (2007). http://doi.org/10.1021/jp064317i.

[90] D. Bedrow, J. B. Hooper, M. A. Glaser & N. A. Clark ; «Photoinduced and Thermal Relaxation in Surface-Grafted Azobenzene-Based Monolayers : A Molecular Dynamics Simulation Study» ; Langmuir **32**, p. 4004–4015 (2016). http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00120.

[91] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz & H. E. Gaub ; «Single-Molecule Optomechanical Cycle» ; Science **296** (2002). http://doi.org/10.1126/science.1069856.

[92] M. IRIE ; «Diarylethenes for Memories and Switches» ; Chemical Reviews **100**, p. 1685–1716 (2000). doi :10.1021/cr980069d. https://doi.org/10.1021/cr980069d ; pMID : 11777416 ; https://doi.org/10.1021/cr980069d.

[93] M. ALEMANI, M. V. PETERS, S. HECHT, K.-H. RIEDER, F. MORESCO & L. GRILL ; «Electric Field-induced Isomerization of Azobenzene by STM» ; Journal of American Chemical Society **128** (2006). http://doi.org/10.1021/ja065449s.

[94] K. SMAALI, S. LENFANT, S. KARPE, M. OCAFRAIN, P. BLANCHARD, D. DERESMES, S. GODEY, A. ROCHEFORT, J. RONCALI & D. VUILLAUME ; «High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems» ; Acs Nano **4**, p. 2411–2421 (2010). http://doi.org/10.1021/nn100295x.

[95] S. LENFANT, Y. VIERO, C. KRZEMINSKI, D. VUILLAUME, D. DEMETER, I. DOBRA, M. OÇAFRAIN, P. BLANCHARD, J. RONCALI, C. VAN DYCK & J. CORNIL ; «New Photomechanical Molecular Switch Based on a Linear-Conjugated System» ; The Journal of Physical Chemistry C **121**, p. 12 416–12 425 (2017). doi :10.1021/acs.jpcc.7b01240. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01240.

[96] X. GUO, D. ZHANG, G. YU, M. WAN, J. LI, Y. LIU & D. ZHU ; «Reversible Photoregulation of the Electrical Conductivity of Spiropyran-Doped Polyaniline for Information Recording and Nondestructive Processing» ; Advanced Materials **16**, p. 636–640 (2004). doi :10.1002/adma.200305792. http://doi.org/10.1002/adma.200305792 ; ISSN 1521-4095.

[97] K. MATSUDA, H. YAMAGUCHI, T. SAKANO, M. IKEDA, N. TANIFUJI & M. IRIE ; «Conductance Photoswitching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction» ; The Journal of Physical Chemistry C **112**, p. 17 005–17 010 (2008). http://doi.org/10.1021/jp807479g.

[98] K. SUMIT, M. MERELLI, W. DANOWSKI, P. RUDOLF, B. L. CHIECHI & C. RYAN ; «Chemical Locking in Molecular Tunneling Junctions Enables Nonvolatile Memory with Large On-Off Ratios» ; Advanced Materials **31**, p. 1807 831–1807 838 (2019). http://doi.org/10.1002/adma.201807831.

[99] A. H. EKATERINA A. SHILOVA & O. SIRI ; «Bandrowski's Base Revisited : Toward a Unprecedented Class of Quinonediimines or New Two-Way Chromophoric Molecular Switches» ; Journal of Organic Chemistry **75**, p. 1855–1861 (2010). http://doi.org/10.1021/jo902437u.

[100] Z.-L. L. GUANG-PING ZHANG, Gui-Chao Hu & C.-K. WANG ; «Theoretical Studies on Protonation-Induced Inversion of the Rectifying Direction in Dipyrimidinyl-Diphenyl Diblock Molecular Junctions» ; The Journal of Physical Chemistry C **116**, p. 3773–3778 (2012).

Quatrième partie

Résumé

Résumé

D'importants progrès technologiques ont été réalisés au cours des dernières années pour développer de nouveaux procédés de fabrication, de manière à poursuivre la réduction d'échelle de composants électroniques. Ils se sont appuyés sur des simulations numériques, coeur de mon activité scientifique. Dans une première partie, les travaux de recherche menés ont cherché à améliorer la compréhension des mécanismes physiques au niveau de certains procédés clefs. En particulier, ils visent à mieux comprendre ou décrire l'oxydation de films minces que ce soit dans le cadre de procédé d'oxydation sèche mais aussi au niveau de l'oxynitruration. Même si une paramétrisation physique et réaliste est relativement complexe à réaliser, l'approche de la cinétique chimique permet de mieux décrire la croissance d'oxyde ultra-fin par rapport aux modèles classiques et pourrait être appliquée à la description. Ensuite, la recristallisation de couches de silicium amorphe a été étudiée en utilisant la dynamique moléculaire empirique. Celle-ci met en lumière l'influence complexe de l'orientation cristalline ou de l'encapsulation par un oxyde dans la génération de défauts lors de la recristallisation. Enfin, la simulation de contraintes dans des transistors nanométriques a également été abordée sous l'angle d'une comparaison entre les modèles de simulation technologique et les différentes techniques de caractérisation (μ-Raman, CBED, GPA) sur des structures modèles. La seconde partie du document aborde la modélisation de composants nanométriques. Dans un premier temps, la modélisation et l'optimisation d'une mémoire alternative nanométrique ont été réalisés. Le procédé d'oxydation permettant la réalisation de ce point mémoire est assez complexe mettant en jeu différents aspects notamment le dopage, des effets géométriques et les contraintes mécaniques. Des pistes ont également été déssinées afin de permettre la réduction d'échelle de ce composant. Ensuite, une thématique proche a été abordée qui consistait à modéliser et à optimiser l'amincissement de nanofils verticaux réalisé par une approche descendante en lithographie électronique. Un effet fin des contraintes mécaniques influencé par la nature de l'oxydation humide liée à des phénomènes de relaxation plastique explique probablement l'amincissement et l'uniformisation de la structure des nanofils. Enfin, la simulation des propriétés électroniques a également été abordée avec la modélisation d'architecture source/drain et de transistor double grille nanométrique. L'optimisation des paramètres d'abrupté et de décalage au niveau des zones de source/drain a été mise en lumière. Afin de conclure, la partie scientifique du document, le dernier chapitre aborde les perspectives au niveau de la nanotechnologie notamment les aspects de fabrication par des méthodes d'auto-assemblage, de dérivés moléculaires complexes et de calcul synaptique. Ces deux axes de recherche des nanotechnologies visent en quelque sorte à revisiter les principes fondateurs de la microélectronique avec pour les composés photochromes, la perspective de réaliser des mémoires molculaires activées optiquement.

Mots clés	*Nanotechnologies*	*Simulations*
	Procédés	*Dispositifs*
	Oxydation du silicium	*Recristallisation*
	Ingénierie des contraintes	*Nanofils*
	Mémoire flash	*Transistor MOS*
	Autoorganisation	*Calcul synaptique*
	Moléculaire	*Dérivé photochromes*

Publications liées à ces études

1. *"Theoretical characterization of the electronic properties of extended thienylenevinylene oligomers "*, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, V. Haguet, D. Stievenard, P. Frere, E. Levillain, J. Roncali, Journal of Chemical Physics, Vol. 111, 6643 (1999) [hal-00633591].

2. *"Effect of alkyl subsituents on the adsorption of thienylenevinylene oligomers on the Si(100) surface "*, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stievenard, C. Krzeminski, C. Delerue, P.Frere, E. Levillain, J. Roncali, Surface Science, Vol. 473, 1 (2000) [hal-00688535].

3. *"Tight binding description of the electronic response of a molecular device to an applied voltage"*, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, J. Chem. Phys. B, Vol. 105, p. 6321 (2001) [hal-00688535].

4. *" Theory of rectification of a molecular monolayer"*, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, R. Metzger, Phys. Rev. B, Vol. 64, p. 085405 (2001) [hal-00604397].

5. *"Adsorption Behavior of Conjugated C_3-Oligomers on Si(100) and Higly Oriented Pyrolytic Surfaces"*, G. Maheu, B. Grandidier, D. Stievenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau, J. Roncali, Langmuir, Vol. 19, 8, p. 3350-3356, (2003) [hal-00688536].

6. *"Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon"*, S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, D. Vuillaume, Nanoletters, Vol.3, p. 741-746, (2003) [hal-00604397].

7. *"Optimisation and Simulation of an Alternative nano-flash Memory : the SASEM device"*, C. Krzeminski, E. Dubois, X. Tang, N. Reckilnger, A. Crahay, V. Bayot, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, Vol. 830, D1.6.1, (2005). [hal-00603411].

8. *"Fabrication and Room-Temperature Single-Charging Behavior of Self-Aligned Single Dot Memory Devices"*, X. Tang, N. Recklinger, V. Bayot, C. Krzeminski, E. Dubois, A. Villaret and D.-C. Bensahel, Trans. on Nanotechnology, Vol. 5, No 6, (2006) [hal-00623277].

9. *"Diffusion of boron in silicon : compatibility of empirical molecular dynamics with continuum simulations"*, V. Cuny, Q. Brulin, E. Lampin, E. Lecat, C. Krzeminski and F. Cleri, Europhys. Lett., Vol. 76, p 842-848 ,(2006).

10. *"Silicon dry oxidation kinetics at low temperature in the nanometric range : Modeling and experiment"*, C. Krzeminski, G. Larrieu, J. Penaud, E. Lampin, and E. Dubois, J. Appl. Phys., Vol. 101, p. 064908 (2007).

11. *"Molecular dynamics simulation of the recrystallization of amorphous Si layers : Comprehensive study of the dependence of the recrystallization velocity on the interatomic potential"*, C. Krzeminski, Q. Brulin, V. Cuny, E. Lecat, E. Lampin, and F. Cleri, J. Appl. Phys., Vol. 101, 123506 (2007) [hal-00605238].

12. *"Process Optimization and Downscaling of a Single Electron Single Dot Memory"*, C. Krzeminski, X. Tang, N. Reckinger, V. Bayot, E. Dubois, IEEE Trans. on Nanotechnology, Vol. 8, Issue 6, p. 737-748, (2009) [hal-00601623].

13. *"Molecular Dynamics Simulations of the Solid Phase Epitaxy of Si Orientation dependence and formation of defects"*, E. Lampin, C. Krzeminski , Journal of Applied Physics, Vol. 106, 063519 (2009) ; doi :10.1063/-1.3211972, (2009).

14. *"Graphene buffer layer on Si-terminated SiC studied with an empirical interatomic potential"*,E. Lampin, C. Priester, C. Krzeminski, L. Magaud, Journal of Applied Physics, Vol. 107, Issue 10, p. 103514-103514-7, doi :10.1063/1.3357297, (2010).

15. *"A single layer hydrogen silsesquioxane (HSQ) based lift-off process for germanium and platinum"*, V. Passi, A. Lecestre, C. Krzeminski, G. Larrieu, E. Dubois, J.-P. Raskin, Microelectronics Engineering, Vol. 87, n 10, p. 1872-1878, (2010) [hal-00625915].

16. *"Regrowth of oxide-embedded amorphous silicon studied with molecular dynamics"*, E. Lampin, C. Krzeminski, Journal of Applied Physics, J. Appl. Phys., Vol. 109, 123509 (2011) ; doi :10.1063/1.3596815 (5 pages)

17. *"Solid phase epitaxy amorphous silicon re-growth : some insight from empirical molecular dynamics simulation"*, C. Krzeminski, E. Lampin, Eur. Phys. J. B (2011), doi :10.1140/epjb/e2011-10958-7, [hal-00600162]

18. *"Energy-band engineering for improved charge retention in fully self-aligned double floating-gate single-electron memories"*, X. Tang, C. Krzeminski, A. Lecavelier des Etangs-Levallois, C. Zhenkun , E. Dubois, E. Kasper, A. Karmous, N. Reckinger, D. Flandre, L. A Francis, J. Colinge, J. Raskin, NanoLetters, Vol. 11, p. 4520, (2011) [hal-00640212].

19. *"Efficient photogeneration of long-lived charge carriers in core-shell n-type silicon nanowires"*, D.H.K. Murthy, T. Xu, W. H. Chen, T.J. Savenije, L.D.A. Siebbeles, J. P. Nys, C. Kzreminski, B. Grandidier, D. Stiévenard, P. Pareige, F. Jomard, G. Patriarche, O. I. Lebedev, Nanotechnology, Vol. 22, p. 315710, 2011 [hal-00603527].

20. *"Anisotropic Vapor HF etching of silicon dioxide for Si microstructure release"*, V. Passi, U. Sodervall, B. Nilsson, G. Petersson, M. Hagberg, C. Krzeminski, E. Dubois, J.-P. Raskin, Microelectronics Engineering, Vol. 95, p. 83-89, 2012 [hal-00643499].

21. *"Stress mapping in strain-engineered silicon pMOSFET device using process simulation"*, C. D. Krzeminski, Journal of Vaccum Science and Technology B, Vol.30, no 2, p. 022203, 2012 [hal-00624131].

22. *"Understanding of the Retarded Oxidation Effects in Silicon Nanostructures"*, C. D. Krzeminski, Xiang-Lei Han and G. Larrieu, Applied Physics Letters, Vol. 100, no 26, p. 263111, 2012 [hal-00643617].

23. *"Effects of strains on the carrier mobility in silicon nanowires"*, Y.-M. Niquet, C. Delerue, C. Krzeminski, Nanoletters, Vol. 12, p. 3545-3550, 2012 DOI : 10.1021/nl3010995

24. *"Optical absorption of silicon nanowires"*, T. Xu, Y. Lambert, C. Krzeminski, B. Grandidier, D. Stiévenard, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, Journal of Applied Physics, Vol. 112, p. 033506, 2012, [hal-00732649].

25. *"Modelling and engineering of stress based controlled oxidation effects for siliconnanostructure patterning"*, X.-L. Han , G. Larrieu and C. Krzeminski, Nanotechnology, Vol. 24, 495301, 495301, 2013 [hal-00905392].

26. *"Modelling of silicon oxynitridation by nitrous oxide using the reaction rate approach"*, C. D. Krzeminski, J. Appl. Phys., Vol. 114, p. 224501, 2013.[hal-00923920]

27. *"Atomic scale modelling of two-dimensional molecular self-assembly on a passivated Si surface"*, G. Copie, Y. Makoudi, C. Krzeminski,F. Cherioux, F. Palmino, S. Lamare, B. Grandidier, F. Cleri, J. Phys. Chem. C 118, Vol. 24, p. 12817-12825, 2014. [hal-01015467]

28. *"Nanoscale carrier multiplication mapping in a Si diode"*, C. Durand, P. Capiod, M. Berthe, J.-P. Nys, C. Krzeminski, D. Stievenard, C. Delerue,B. Grandidier, Nano Lett. Vol. 14, 10, p. 5636-5640, (2014). [hal-01070662]

29. *"High conductance ratio in molecular optical switching of functionalized nanoparticle self-assembled nanodevices"*, Y. Viero, G. Copie, D. Guerin, C. Krzeminski, D. Vuillaume, S. Lenfant, F. Cleri, J. Phys. Chem. C, Vol. 119, 36 (2015) 21173-21183

30. *"Surface-induced optimal packing of two-dimensional molecular networks"*, G. Copie, F. Cleri, F. Makoudi, C. Krzeminski, M. Berthe, F. Cherioux, F. Palmino, B. Grandidier, Phys. Rev. Lett., Vol. 114, 6, p. 066101, (2015) [hal-01118764]

31. *"Localised deformation in constrained molecular layers between self-assembled Au nanoparticles"*, G. Copie, M. Biaye, H. Diesinger, T. Melin, C. Krzeminski, F. Cleri, Vol. 33, 10, p. 2677-2687,(2017).

32. *"Supramolecular self-assembly on the B-Si(111)- $\sqrt{3}\sqrt{3}$ R30 surface : from single molecules to multicomponent networks"*, Y. Makoudi, J. Jeannoutot, F. Palmino, F. Chérioux, G. Copie, C. Krzeminski, F. Cleri, B. Grandidier, Surface Science Reports, Vol. 72, p. 316, (2017).

33. *"A New Photomechanical Molecular Switch Based on a Linear Conjugated System"*, S. Lenfant, Y. Viero, C. Krzeminski, D. Vuillaume, D. Demeter, I. Dobra, M. O çafrain, P. Blanchard, J. Ronali, C. Van Dyck, J. Cornil, The journal of chemistry C, Vol. 121, p. 12416, (2017).

34. *"Optical and electrical properties of nanostructured implanted silicon n^+-p junction passivated by atomic layer deposited Al_2O_3"*, T. Xu, Z. H. Tian, O. Ibrahmi-Elmi, C. Krzeminski,

O. Robbe, Y. Lambert, D. Yakeda, E. Okada, B. Wei, D. Stievenard, Physica E, Vol. 93, p. 190-195, (2017).

35. *"Molecular switch addressed by chemical stimuli"*, H. Audi, Z. Chen, M. Iazykov, F. Xiao, O. Siri, H. Klein, Y. Viero, D. Guérin, C. Krzeminski, D. Vuillaume, S. Lenfant, Nanoscale, Vol. 18, (2020).

Cadre contractuel des recherches

Les travaux de recherche explicités dans le cadre de ce document se sont inscrits dans différents contrats que ce soit au niveau européen ou national.

1. **Projet européen FRENDTECH-Front-end models for silicon future technology.**

   Période de Septembre 2001 à novembre 2004
   Partenaires : FhG-IISB à Erlangen, le CEMES et le LAAS à Toulouse, l'université de Surrey, ISE-AG à Zurich, ...
   Financement global du projet : 2.13 millions euros
   Contribution personnelle : Développement d'un nouveau modèle d'oxydation appliqué aux oxydes nitrurés. Collaboration afin de tester une implémentation du modèle dans le simulateur de procédés technologiques FLOOPS (commercialisé par la société ISE-tcad rachetée par la société SYNOPSYS).

2. **Projet européen SASEM-Self Aligned Single Electron Memory and circuits.**

   Période de janvier 2002 à février 2005
   Participants : Louvain-la-Neuve, IEMN-UMR-8520, ST-Microelectronics
   Financement global du projet : 949000.00 euros
   Contribution personnelle : Simulation de l'ensemble procédé de formation d'une mémoire flash alternative. Détermination des conditions expérimentales qui permettent la création du point mémoire. Etude théorique de la réduction des dimensions de la mémoire flash nanométrique. Evaluation sur l'impact des paramètres du procédé.

3. **Projet intégré NanoCMOS backbone for 2010 e-Europe "NANOCMOS" From the 45 nm node down to the limits.**

   Démonstration de la faisabilité des CMOS des noeuds technologiques 45 nm et en-dessous
   Participants : ST-Microelectronics, Phillips Crolles, Infineon, Fraunhofer, CNRS

Financement global du projet : 24,17 millions euros
Contribution personnelle : Etude sytématique. Il s'agissait d'estimer l'impact de l'abrupté de la jonction sur les performances électriques dynamiques du transistor et de vérifier la validité de la loi de Taur (concernant l'abrupté des jonctions) utilisée dans la feuille de route publiée par l'ITRS.

4. **Laboratoire commun ST/IEMN-convention MINEFI**

Période de février 2004 à janvier 2006
Participants : ST-Microelectronics, IEMN-UMR 8520
Contribution personnelle au projet :
Utilisation de la dynamique moléculaire pour la génération d'interface silicium cristallin/silicium amorphe. Estimation de la vitesse de recrystallisation (passage méthode atomistique au continu)

5. **Projet intégré PULLNANO-PULLing the limits of NANOCmos electronics.**

Période de Mai 2006 à Mars 2009
Démonstration de la faisabilité des CMOS des noeuds technologiques 32 et 22 nm
Participants : ST-Microelectronics, NXP, CEA, Fraunhofer, CNRS
Financement global du projet : 25 millions euros.
Etude sytématique de la vitesse de recrystallisation Epitaxie en phase solide/Epitaxie en phase liquide. J'ai également contribué à l'étude de la modélisation des contraintes mécaniques dans différents simulateurs de procédés pour le noeud technologique 32nm.

6. **Network of Excellence : projet NANOSIL-Silicon-based nanostructures and nanodevices (FP7-Contract 21671)**
Période : Janvier 2008 à Janvier 2011
Recherche concernant l'approche "Beyond CMOS" et "More than Moore"
Participants : 29 partenaires correspondant aux acteurs majeurs de la microélectronique.
Financement global du projet : 4,3 millions euros.
Dans ce cadre, j'ai apporté mon expertise au niveau de la simulation de procédés en terme de support pour l'activité 2.1 concernant les nanofils (oxydation, implantation, diffusion).

Période de référence : juin 2011-janvier 2014

7. **Projet ANR : QUASANOVA-Simulations quantiques et comparaison de nanodispositifs.**
Période de Janvier 2011 à Mars 2014 .

Recherche concernant l'approche "More Moore !" qui consiste à développer des simulateurs et de comprendre le transport dans des nanotransistors de l'ordre de 10nm.
Participants : 6 partenaires (IM2NP, IEMN, INACS/SP2M,IMEP-LAHC, STM, CEA-LETI)
Coût global du projet : 3,57 millions euros, aide : 1,118 millions d'euros
Dans le cadre du projet, j'apporte mon expertise concernant l'oxydation et leur influence dans des composants nanométriques et nanofils.

8. **Projet Européen FP7-ICT-2011-8 : SYMONE**

   Période d'Octobre 2012 à Octobre 2015.
   Recherche exploratoire concernant des approches non-conventionnelles de calculs et de composants électroniques :
   Participants : 5 partenaires : University of Chalmers (coordinateur), CNRS, University of Basel, Hebrew University of Jerusalem, CEA, TU Desdren et United Arab Emirates University
   Ma participation dans le projet a consisté à la simulation de la structure de ces composants hautement alternatifs synaptiques (memristor) à base de nanocristaux d'or et de couche de pentacène ainsi que des propriétés électroniques en lien avec la modélisation de dispositifs.

9. **Projet ANR : SYNAPTOR (SIMI3)**
   Période de Septembre 2012 à Septembre 2015
   Partenaires : iemn (coordinateur S. Lenfant), CEA et Moltech-Anjou.
   Projet de recherche fondamentale dédié à la réalisation de nouveaux composants électroniques et moléculaires neuro-inspirés. Les performances des composants électroniques actuels basés sur architectures de type Von Neuman sont limités en terme de fonction et de potentialité. Des progrès significatifs sont envisagés par l'introduction de nouvelles architectures neuro-inspirées. L'objectif dans le cadre de ce projet est de développer des aspects de modélisation afin de simuler le comportement éléctrique d'un transistor moléculaire à base de nanoparticules d'or. Le challenge principal au niveau de la modélisation est de prendre en compte les aspects multiéchelles car certaines propriétés sont gouvernées à l'échelle nanométriques alors que le dispositif a une taille micrométrique avec des échelles de temps et de régime transitoire.

10. **Projet ANR Blanc 2012 (SIMI10 Nanosciences) : FOST**
    Période de Janvier 2013 à Janvier 2016
    Partenaires : CINAM (coordinateur H. Klein) et iemn.
    Projet de recherche fondamentale concernant des dispositifs électroniques moléculaires à 4 états. Les propriétés de ces molécules dont les propriétés électroniques sont sensibles à des expositions acides ou aux longueurs d'onde d'absorption permettraient d'implémenter des composants à l'échelle moléculaire.
    L'objectif est de calculer la structure et les propriétés électroniques de ces molécules dans le vide mais également auto-organisées en couches par des méthodes Ab-initio. L'objectif également est d'étudier les aspects de transport électronique dans ces couches moléculaires.

11. **Projet ANR : Evolmonet**
    Période de Janvier 2013 à Janvier 2025
    Partenaires : CINAM (coordinateur S. Lenfant), Moltech-Anjou et iemn.
    Projet de recherche fondamentale visant à simuler différents types de composés pour des applications en photochromisme, vibrationnel ou électrochromisme à variation de charges.

Table des figures

.1 Loi de Moore originelle : coût de fabrication vs nombre de composants 5
.2 Evolution de la microélectronique (1960-2000) 6

I.1 Amincissement de l'oxyde et nitruration 10
I.2 Modèle schématique de l'oxydation du silicium 13
I.3 Concentration surfacique d'oxygène 15
I.4 Calibration du coefficient de diffusion de la réaction d'oxydation 17
I.5 Calibration du coefficient de réaction de la réaction d'oxydation 17
I.6 Comparaison approche de la cinétique chimique et cinétique classique nanométrique 18
I.7 Approche de la cinétique chimique et cinétiques expérimentales 19
I.8 Comparaison approche cinétique chimique et modèle standard 20
I.9 Expérience d'oxydation à faible température 21
I.10 Analyse par microscopie à transmission d'oxyde ultime en microélectronique silicium 21
I.11 Modéle d'oxydation standard et oxydation à température peu élevée 23
I.12 Cinétiques expérimentales et modèle alternatif 24
I.13 Cinétiques expérimentales et modèle de la cinétique chimique 25
I.14 Paramètre de décomposition de l'oxyde nitreux 28
I.15 Evolution des espèces durant la phase de décomposition en phase gazeuse 31
I.16 Demi-temps de vie de la molécule d'oxyde nitreux 31
I.17 Evolution de la concentration stationnaire en oxygène avec la température 32
I.18 Modélisation complexe de l'oxynitridation 33
I.19 Concentration en oxyde nitrique 35
I.20 Modèle compact et cinétiques d'oxynitruration classique 39
I.21 Modèle compact et cinétiques classiques 40

II.1 Empilement atomique de silicium amorphe/cristal 53
II.2 Distribution radiale de l'amorphe de silicium 54
II.3 Facteur de structure théorique de l'amorphe de silicium généré 55
II.4 Distribution angulaire de l'amorphe de siliicum 57
II.5 Variation de l'interface amorphe/cristalline et vitesse de recristallisation 58
II.6 Facteur de structure et structure atomique 59
II.7 Vitesse de recristallisation pour différents potentiels interatomiques 60
II.8 Vitesse de recristallisation du silicium amorphe (Tersoff, Edip) 61
II.9 Simulation de la vitesse de recrystallisation en phase solide 63

II.11 Evolution de l'interface avec une orientation (100) en fonction du temps de recuit . 66
II.12 Evolution de l'interface avec une orientation (110) en fonction du temps de recuit . 67
II.13 Evolution de l'interface avec une orientation (111) et temps de recuit 68
II.14 Résumé des simulations de vitesse recristallisation (100), (110), (111) 69
II.15 Interface initiale amorphe/crystalline et influence du niveau de dopage en bore . . . 71
II.16 Vitesse de migration de l'interface et influence du dopage 71
II.17 Concentration en dopant (bore) et vitesse de recristallisation estimée. 73
II.18 Implantation, amorphisation des sources/drain et multigrilles 73
II.19 Modèle atomistique d'interface verticale a-Si/c-Si 74
II.20 Modèle de jonction verticale a-Si/c-Si (à 30 ns) 75
II.21 Modèle de jonction verticale a-Si/c-Si (à 60 ns) 75
II.22 Modèle de jonction verticale a-Si/c-Si (à 90 ns) 76
II.23 Modèle de jonction verticale a-Si/c-Si (à 120 ns) 76

III.1 Principe de discrétisation structurale par élements finis 87
III.2 Exemple de simulation d'oxydation locale du silicium 88
III.3 Modèle de structure quasi-périodique pour des mesures de test micro-Raman 90
III.4 Distribution de contraintes théoriques et mesure par spectroscopie micro-Raman . . 91
III.5 Simulation des déformations et technologie des stresseurs eSiGe 92
III.6 Mesure de déformation et simulation par métode d'élements finis 93
III.7 Stresseur eSiGe et variation de déformation estimée 94
III.8 Champs de contraintes générés par une couche de nitrure précontainte 95
III.9 Distribution de champs de contraintes (σ_{xx}, σ_{xy} et σ_{yy}) 98

IV.1 Caractérisation par microscopie d'une structure basé sur un nanocrystal 110
IV.2 Différentes régions du composant mémoire 111
IV.3 Influence de la concentration d'Arsenic sur la cinétique d'oxydation 114
IV.4 Distribution des contraintes estimées autour du nanocristal 116
IV.5 Influence expérimentale de la concentration d'Arsenic et phénomène de surgravure . 117
IV.6 Structure simulée avec une étape de surgravure 117
IV.7 Durée d'oxydation nécessaire à la création d'un nanoscristal 119
IV.8 Structure nanocristal/mésa-structure 120
IV.9 Profil d'Arsenic pour différents budgets thermiques 120
IV.10 Influence critique de la largeur du nanofil 121
IV.11 Configurations simulées pour différentes largeurs de nanofil 122
IV.12 Evolution de la configuration centrale 122
IV.13 Evolution des paramètres du point mémoire 124
IV.14 Configuration initiale pour la réduction d'échelle 126
IV.15 Nanostriction pour différentes largeurs de nanofils 127
IV.16 Résumé des variations des paramètres et mise à l'échelle 128

V.1 Fabrication du procédé de nanofil 134

V.2 Structures nanométriques : hétérostructure planaire, nanoailette et nanofil 138
V.3 Influence de l'orientation du substrat pour l'oxydation humide 141
V.4 Paramètres classiques et phénomène d'oxydation retardée 143
V.5 Expériences : caractère concave/convexe et nanolames/nanofils 149
V.6 Oxydation concave vs convexe et comportement rhéologique 149
V.7 Accumulation de contraintes radiales et oxydation concave/convexe 150
V.8 Cinétiques d'oxydation de nanofils de silicium 150
V.9 Diamètres des nanofils, régime linéaire et contraintes 151
V.10 Variation des épaisseurs d'oxyde pour des nanolames (10 et 20 min.) 153
V.11 Théorie (nanolame), épaisseur et contraintes latérales 156
V.12 Expériences : forme de la nanolame et du nanofil 157
V.13 Variation cinétique expérimentale des nanofils de silicium 158
V.14 Amélioriation du ratio d'aspect via l'oxydation 161
V.15 Variation de l'anisotropie du ratio d'aspect 162

VI.1 Discrétisation du chemin résistif 172
VI.2 Abrupté latérale recommandée en terme de jonction 186
VI.3 Différents paramètres technologiques de l'architecture double grille 186
VI.4 Caractéristiques électriques des transistors à double grille 186
VI.5 Figure de mérite pour un transistor à double grille 187
VI.6 Maximisation du courant à l'état passant pour différentes abruptés 187
VI.7 Abrupté, décalage source/drain et profil de dopage 188
VI.8 Sortie de l'inverseur et délai en fonction de l'offset 189
VI.9 Fonction de transfert de l'inverseur 189
VI.10 Représentation et signaux transitoires d'un inverseur 190
VI.11 Simulations transitoires (descente/montée) d'un inverseur 190
VI.12 Analyse transitoire du composant double grille 191
VI.13 Courant passant et résistivité de contact 192
VI.14 Résistivité de contact 192
VI.15 Sensibilité de l'inverseur et résistance de contact 193
VI.16 Contraintes économiques et nœud technologique avancé 200
VI.17 Efficacité énergétique et loi dîte de Koomey 200
VI.18 Scénario d'auto-assemblage de matériau hierarchique 201

VII.1 Diversité des interactions chimiques 205
VII.2 Auto-assemblage et diversité de superstructures hierarchiques 207
VII.3 Paramètres physiques de l'auto-assemblage 208
VII.4 Famille de molécules à symétrie ternaire 210
VII.5 Echelle de potentiels d'ionisation 213
VII.6 Dernier état occupé et fonctions d'ondes pour THBB et TBrBG 215
VII.7 Surface d'énergie libre 217
VII.8 Surface énergie libre de dimère moléculaire 218

VII.9 Réseaux moléculaires et équilibration en dynamique moléculaire 219
VII.11 Image en microscopie par effet tunnel et molécule THBB et TBrBB 223
VII.12 Principe de l'architecture von-Neumann 224
VII.13 Composant classique et concept de memristor 225
VII.14 Approche dîte neuromorphique 226
VII.15 Variation du poids synaptique 227
VII.16 Structure du candidat de memristor 228
VII.17 Schéma d'un transistor organique à grille flottante 228
VII.18 Principe de la STDP 230
VII.19 Modélisation empirique d'un possible transistor à grille flottante 232
VII.20 Distribution de otentiel, champ et courant d'un transistor à grille flottante 234
VII.21 Réseau de nanoparticules d'or auto-organisé, états de charge et de conduction . . . 236
VII.22 Réseau de nanoparticules d'or auto-organisé : courant de drain 237
VII.23 Principe de photoisomerisation du diazobenzene 238
VII.24 Résumé des principaux dérivés photochromiques 239
VII.25 Réseaux de nanoparticules auto-organisées et applications 241
VII.26 Compacité moléculaire et espacement des interrupteurs moléculaires 243
VII.27 Configurations finales par simulation de dynamique moléculaire 244
VII.28 Simulation en dynamique moléculaire du composé "AzBT" 245
VII.29 Système moléculaire (nanoparticules d'or) et monocouche de molécules "AzBT" . . 246
VII.30 Schéma de jonction à plusieurs nanostructures 247
VII.31 Structure de monocouche d'azobiphenyls 248
VII.32 Simulation de la distribution angulaire en fonction de la température 249
VII.33 Modèle de surface potentielle d'énergie et interrupteur moléculaire 250
VII.34 Mécanisme réactionnel théorique *trans* pour le dérivé azBT 250
VII.35 Spectre absorption de la molécule "AzBT" (trans) à (cis) 251
VII.36 Transition trans cis de la molécule Macrodiaza 251
VII.37 Diverses configurations de la molécule Macrodiaza 252
VII.38 Transition optomécanique Spyropyrane-Mercocyanine 253
VII.39 Comparaison des conformations moléculaires spyropyran et merocyanine 254
VII.40 Fonctions d'ondes de la molécule spyropyran 256
VII.41 Commutation réversible de la conductance d'un réseau de nanoparticules d'or 256
VII.42 Commutation de la conductance d'un réseau de nanostructures d'or 257
VII.43 Dérivés imidazole et site de protonation 259
VII.44 Variation des propriétés électroniques de dérivés imidazole sous protonation 260
VII.45 Influence de la protonation et fonctions d'ondes moléculaires 262

Liste des tableaux

I.1 Quelques valeurs de diffusivité et réaction d'oxydation 16
I.2 Comparaison mesure ellipsométrique et analyse TEM 22
I.3 Principal paramètre d'Arrhenius de la réaction d'oxynitridation 28
I.4 Autres paramètres d'Arrhenius du modèle d'oxynitruration 28
I.5 Modèle compact et l'expression du coefficient de réaction. 38

II.1 Evolution de la profondeur de jonction 49
II.2 Potentiels empiriques et coordination atomique 56

III.1 Paramètres rhéologiques en terme de simulation mécanique de procédés 89
III.2 Ingénierie de contraintes et résulats de modélisation 96

IV.1 Résumé des différentes configurations mémoires alternatives 123

V.1 Paramètrisation et recalibration du terme d'oxydation linéaire 137
V.2 Mécanismes d'oxydation retardés ou auto-limités 142

VI.1 Paramètres de simulation utilisés de l'architecture source/drain. 176
VI.2 Courant maximal en fonction de l'abrupté latérale 178
VI.3 Délai, abrupté latérale et décalage des régions de source et drain 181
VI.4 Abrutpé de jonction, décalage et différentes métriques 183

VII.1 Exemple de différents types d'autoassemblage 205
VII.2 Assemblage moléculaire, entropie et interaction chimique 207
VII.3 Propriétes électroniques en théorie de la fonctionnelle de densité 216
VII.4 Paramètre du réseau final "THBB" 220
VII.5 Résumé des différentes interactions pour la molécule "THBB" 220
VII.6 Paramètre du réseau final "TBrBB" 221
VII.7 Paramètre du réseau supramoléculaire final "TBrBB" 221
VII.8 Paramètres empiriques de simulation 231
VII.9 Paramètres du semiconducteur pentacène 233
VII.10 Ordre de grandeur des propriétés des dérivés azobenzene 242
VII.11 Principales propriétés des interrupteurs moléculaires AzBT 249
VII.12 Propriétés électroniques de la molécule "Macrodiaza" 253
VII.13 Résumé des propriétés spyrospyran et merocyanine 255
VII.14 Propriétés électroniques des conformations spyropyran et merocyanine 255

VII.15 Résumé des proriétes électroniques calculées des dérivés imidazole 261

Index

Auto-assemblage
- Aspect thermodynamique, 206
- Entropie, 206
- Interaction
  - Van der Waals, 209
- Moléculaire, 217
- Nanostructures d'or, 238
- Paramètres physiques, 207
- Réseau de nanostructures compact, 245
- Structure de jonction moléculaire, 242

Calibration
- Modèle d'oxynitruration du silicium, 37
- Modèle de la cinétique chimique, 15

Caractérisation
- Commutation électronique, 255
- Ellipsométrie, 21
- Holographie électronique, 92
- Microscopie
  - à effet tunnel, 221
- Microscopie par transmission, 21
  - Analyse des phases géométriques, 92
  - Diffraction électronique en faisceau convergent, 92
- Réseaux de nanostructures d'or, 254
- Spectroscopie micro-Raman UV, 90

Caractéristiques physiques
- Facteur de structure planaire, 57
- Paramètres rhéologiques, 88
- Plasticité de l'oxyde de silicium, 146
- Viscosité de l'oxyde de silicium, 115, 146

Composant
- "Memristor", 225
- Mémoire flash, 109
- Transistor double grille, 177, 179, 180
- Transistor organique à grille flottante, 231
- Transistor pMOS, 95

Concept de mémoire nano-flash
- Facteur d'échelle(s), 125
- Alternative, 109
- Détermination des dimensions critiques, 121
- De multiple paramètres, 119
- Evolution de la taille du nanocristal, 118
- Evolution des propriétés du nanocristal, 123
- Influence de la largeur des nanofils, 125
- Largeur du nanofil, 121
- Paramètres clefs, 126
- Spécifications du procédé, 111
- Temps de vie du nanocristal et oxydation, 118

Contraintes mécaniques
- Contraintes intrinsèques, 88, 115
- Elasticité linéaire, 87
- Loi de Hooke, 87
- Matrice d'élasticité, 88
- Source de contraintes, 87

Défauts
- Joint de grains, 74
- Lacunes, 35, 119
- Liaison pendante, 70
- Macles, 67

Empilement
- $Si/eSi_{0.75}Ge_{0.25}/CESL$, 95
- $Si/HfO_2/p{-}Si/CESL$, 95
- $Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}$, 90
- $Si/SiO_2/p{-}Si/CESL$, 93

$Si/SiO_2/Si_3N_4$, 90, 111
$SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ (ONO), 107

Feuille de route de la microélectronique (silicium), 173
Fonction
Inverseur, 179
Calcul synaptique, 223, 226
Interrupteur, 238
Mémoire, 109

Ingénierie de contraintes
Additivité des sources de contraintes, 95
Caractérisation par holographie, 92
Caractérisation par micro-Raman, 90
Couche de nitrure de silicium précontraint, 93
De la maximisation des contraintes, 96
Introduction, 83
Microscopie par transmission, 92
Paramètres rhéologiques, 88
Stresseurs Silicium-Germanium, 89

Interface solide
Réseaux de nanocristaux d'or/Pentacène, 231
Silicium(111)-B/Réseau supramoléculaire, 221
Silicium/Oxyde de silicium, 9
Silicium/Oxyde de silicium nitruré, 32
Silicium/Silicium amorphe, 49, 54, 65
Silicium/silicium amorphe, 52

Jonction
Abrupté latérale, 172, 173
Jonction silicium dopé/silicium intrinsèque, 172
Mince, 65
Résistance
d'accumulation, 173
de contact, 172
de jonction, 173

Loi, règles
de Taur, 49
de Dennard (dimensionnement), 5
de Koomey, 197
de Moore, 5
Loi, règles de Taur, 174
Loi, rèlges
Facteur d'échelle, 5

Mécanismes physiques
Auto-limitation et accumulation de contraintes radiales, 159
Epitaxie en phase solide, 65
Oxydation retardée, 135
Phénomène de nucléation aléatoire, 72
Recristallisation en phase liquide du silicium, 61

Métrique
Compacité moléculaire, 217
Délai de l'inverseur, 180
Indice de cristallinité local, 62
Maximisation des contraintes canal, 95
Poids synaptique, 225
Ratio d'aspect, 159

Matériau
Moléculaire, 221, 248, 250, 253
Nitrure de silicium précontraint, 93
Réseau de nanostructures d'or, 229
Silicium, 221
Silicium et défauts, 72
Silicium extrinsèque, 70, 172
Silicium intrinsèque, 52
Stresseur silicium-germanium, 89

Modélisation
Atomistique
Amorphisation, 53
Auto-assemblage moléculaire, 208, 215
Dynamique moléculaire, 213, 245
Propriétés électroniques, 259
Recristallisation du silicium, 52
Recuit en dynamique moléculaire classique, 52
Structure électronique moléculaire, 209

Eléments finis
de dispositifs, 231
Contraintes mécaniques, 86, 87
de dispositifs, 175
de procédés, 87
Modélisation de procédés, 10, 95
Modélisation globale d'un procédé, 113
Phénomène de surgravure, 116
Equations finies
Décomposition en phase gazeuse, 26

Modélisation de l'oxydation
Analytique
Approche de la cinétique chimique, 12
Cinétiques, 11
Cinétiques d'oxydation, 23
Unidimensionelle, 146
Eléments finis
Bidimensionnelle, 115, 142
Modèle classique de Deal et Grove, 22, 112
Oxydation du silicium, 112
Principe réactionnel, 12

Modélisation de procédés
Décomposition phase gazeuse, 29
Diffusion des dopants, 113
Implantation ionique, 113
Ingénierie de contraintes, 95
Oxydation du silicium, 10
Recristallisation du silicium, 56

Moléculaire
Charges atomiques, 215
Composé à symétrie ternaire, 215
Influence des terminaisons, 215
Molécule à symétrie ternaire, 209
Molécule(s)
1,3,5-tris(4-X-Y-phenylbenzene, 209
Diazobenzene, 248
Imidazole, 259
Spyropyrane, 253
Molécules à terminaison bromée, 209, 220
Molécules à terminaison cyano, 209
Molécules à terminaison iodée, 209
Surface d'énergie libre, 215

Nanoélectronique
Approche dîte neuromorphique, 223
Architecture von-Neumann, 223
Concept de mémoire nano-flash, 118
Concept de memristor, 225
Ingénierie de contraintes, 83
Ingénierie du ratio d'aspect, 155
Mémoire flash, 109
Nanofabrication, 133
Nanofabrication et ratio d'aspect, 111
Oxydation du silicium, 23
Perspectives, 203, 204
Réseaux de nanostructures autoassemblés, 238
Transistor
à base de nanofils, 133
à grille flottante, 227

Oxydation du silicium
A faible température, 19
Croissance d'oxyde ultime, 11
Effet auto-limité ou retardé, 135
Effet concave/convexe, 140
Effets d'orientation cristalline, 139
Géométrie
Nano-ailette, 152
Nano-cylindre, 154
Nanofils, 155
Humide, 112, 137
Influence des contraintes mécaniques, 114
Influence du dopage, 113
Mécanisme d'oxydation retardée, 135
Modélisation
Approche de la cinétique chimique, 12
Limites, 137
Modèle classique de Deal et Grove, 10, 22, 112, 115
Modèle d'oxydation nanométrique, 23
Modèle de la cinétique chimique, 24
Nanofils

Ingénierie du ratio aspect, 155
Régime d'oxydation nanométrique, 18
Régime nano et plasticité, 154
Sèche, 10

Oxynitruration du silicium, 25
Challenges, 26
Influence de l'azote incorporé, 35
Modèle de la cinétique chimique, 30
Oxyde nitreux
Décompostion en phase gazeuse, 26
Proposition de modèle compact, 30
Technologie d'oxydation rapide, 38
Technologie de recuit thermique classique, 39

Photochromisme
Dérivé Diazobenzene, 248
Dérivé Macrodiaza, 250
Dérivé Spyropyrane/mercocyanine, 253
Dérivés Diazobenzene, 238
Propriétés théoriques moléculaires, 248

Procédé technologique
Amincissement de transistors verticaux, 133
Amorphisation, 50
Auto-assemblage, 204
Auto-assemblage moléculaire, 207
Blocage chimique, 258
Fabrication de jonction mince, 49
Fabrication de la mémoire nano-flash, 111
Formation d'un nanocristal unique, 118
Oxydation à température peu élevée, 19
Oxydation planaire du silicium, 9
Passivation de défauts d'interface, 25
Protonation de jonctions moléculaires, 258
Recristallisation du silicium, 49, 51
Recuit
laser, 50
thermique, 50
Recuit thermique classique, 39
Technologie d'oxydation rapide, 38

Projets européen
Projet Frendtech, 40, 281
Projet NanoCMOS, 281
Projet PULLNANO, 74, 97, 282
Projet SASEM, 128, 281
Projet SYMONE, 263, 284

Réaction chimique
Chlorination moléculaire, 259
Décomposition de l'oxyde nitreux, 27
Oxydation du silicium, 12, 155
Oxydation humide du silicium, 112
Oxynitruration du silicium, 33

Réseau supramoléculaire
Composé à symétrie ternaire, 215
Dimère, 217
Molécule à symétrie ternaire, 208
Motif, 217

Recristallisation du silicium
Comparaison avec l'expérience, 60
De structure verticale, 72
Etat de l'art, 58
Génération de défauts, 65
Mécanismes de recristallisation, 65, 67, 72
Modélisation par dynamique moléculaire, 64, 65, 70, 72
Propriétés d'interface, 55

Structure
Dissipative, 206
Hiérarchique, 207
Planaire, 14, 38, 65, 70
Radiale, 154
Verticale, 72, 155
Verticale et radiale, 155

Substrat
Silicium, 18, 19, 38, 49, 95, 152, 155, 177, 229
Silicium sur isolant, 108, 111

Surface
Silicium(111)-B, 216

Système physique
Empilement, 83, 89, 90, 93, 111
Interface, 221
Interface solide
Planaire, 19, 22, 23, 32, 38
Plane, 9
Jonction moléculaire, 241
Jonction silicium, 65
nano-ailette, 152
Nanofacette, 69
Nanofil vertical, 155
Réseau moléculaire, 241
Réseau supramoléculaire, 208, 217
Surface, 216

Transistor
Organique, 231
Influence de la grille flottante, 233
Modèle comportemental, 229
Propriétés statiques, 233
Silicium, 95, 96, 111, 172, 177

Variables physiques
Cinétique
d'oxydation, 22, 23
de décroissance d'espèces, 29
de recristallisation, 52
Corrugation électronique, 221
Incorporation
d'azote atomique, 36
Niveau
de contraintes, 93
de dopage, 113
de contraintes, 90
de contraintes mécaniques, 146
de déformation, 92