



HAL
open science

Mémoires ferroélectriques non-volatiles à base de (Hf,Zr)O₂ pour la nanoélectronique basse consommation

Jordan Bouaziz

► **To cite this version:**

Jordan Bouaziz. Mémoires ferroélectriques non-volatiles à base de (Hf,Zr)O₂ pour la nanoélectronique basse consommation. Electronique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI057 . tel-03125746

HAL Id: tel-03125746

<https://theses.hal.science/tel-03125746v1>

Submitted on 29 Jan 2021

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

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



N°d'ordre NNT : 2020LYSEI057

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)
INSA Lyon

École doctorale n° 34 :
Matériaux de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 15/07/2020, par :

Jordan BOUAZIZ

Mémoires Ferroélectriques Non-Volatiles à Base de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ pour la Nanoélectronique Basse Consommation

Devant le jury composé de :

Mme. Ulrike LÜDERS,	Directrice de recherche, ENSICAEN	Rapporteure
M. Philippe LECOEUR,	Professeur des Universités, Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. Mario MAGLIONE,	Directeur de Recherche, Université de Bordeaux	Examinateur
Mme Silvana MERCONE,	Maître de conférences - HDR, Université Paris 13	Examinatrice
M. Bruno MASENELLI,	Professeur des Universités, INSA de Lyon	Directeur de thèse
M. Bertrand VILQUIN,	Maître de conférences - HDR, ECL	Co-directeur de thèse
M. Nicolas BABOUX,	Maître de conférences, INSA de Lyon	Co-encadrant
M. Pedro ROJO ROMEO,	Maître de conférences, ECL	Invité
M. Laurent GRENOUILLET,	Ingénieur R&D Intégration et Dispositif, CEA LETI	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Le voilà, ce moment que je redoutais tant : celui d'écrire les remerciements. Il y a tellement de monde que j'ai envie de remercier et je suis terrifié à l'idée d'en oublier. Après de très (certains diront trop!) nombreux déboires, cette thèse a enfin été l'opportunité que j'attendais tant de pouvoir montrer ce dont j'étais capable. Et après avoir eu l'impression de ne pas mériter tant de malchance, j'ai aujourd'hui l'impression de ne pas être digne de toutes les bonnes choses qui m'arrivent. Même si je n'ai pas toujours réussi à atteindre mes objectifs, j'ai fait tout ce que j'ai pu pour essayer d'y parvenir. Et je n'aurais pas réussi à obtenir l'ensemble de ces résultats sans l'aide d'un grand nombre de personnes.

Tout d'abord, j'aimerais remercier mes deux rapporteurs : Ulrike Lüders et Philippe Lecoer, mes deux examinateurs : Mario Maglione et Silvana Mercone, ainsi que Laurent Grenouillet, présent en tant que membre invité du jury. Merci à vous tous de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaiterais ensuite remercier tous ceux qui m'ont encadré durant l'ensemble de mon doctorat : Bertrand Vilquin, Nicolas Baboux, Pedro Rojo Romeo et Bruno Masenelli. En particulier, merci infiniment à Bertrand et Pedro de m'avoir proposé cette thèse après avoir eu une année 2015/2016 semée d'embuches. Je ne l'oublierais pas! Merci aussi énormément à Nicolas pour toutes les heures passées à discuter en profondeur sur une bonne partie des concepts liés à la ferroélectricité. Et enfin merci à Bruno pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse.

Je remercie tous mes collaborateurs sur le projet 3ε-FERRO, les permanents : Damien Deleruyelle, Brice Gauthier, Ingrid Cañero Infante, Cedric Marchand, Ian O'Connor, et les non-permanents : Mayeul Cantan, Benoit Manchon, Greta Segantini, Rabei Barhoumi.

J'aimerais remercier aussi l'ensemble des non-permanents avec qui j'ai pu interagir au sein du laboratoire : Malik Kemiche, Jeanne Becdelièvre, Baba Wagué, David Allieux, Jérémy Lhuillier, Thierry Deschamps, Milan Sinobad, Hui Li, Florian Dubois, Pierre Demongodin, Rémi Armand, Rémi Briche, Saïd El-Jallal, Tom Wood, Florian Berry, Michele Calvo, Jimmy John, Panteha Pedram, Firmin Kokou, Xiao Fei, ainsi que les stagiaires que j'ai en partie co-encadré : Oleh Andreev et Nicolas Piot.

Enfin, je remercie l'ensemble de l'Equipe Hétéroépitaxie et Nanostructures (H&N), le personnel de la salle blanche, l'équipe d'enseignement de l'Ecole Centrale de Lyon avec qui j'ai interagi lors de cette dernière année en tant qu'ATER, le reste du personnel du 4^{ème} étage avec qui j'ai pris mon café le matin, ainsi que le personnel administratif et technique.

Je remercie toute ma famille : mon père, ma mère et ma petite sœur. Je remercie aussi mes amis, avec une mention spéciale pour Victor Estrade et Malik Kemiche qui m'ont parfois débloqué lorsque je cherchais à écrire des programmes d'analyses de mes données. Et je remercie enfin ma compagne et, je l'espère de tout cœur, future femme : Anaïs Gozzi, qui m'a supporté et soutenu tout au long de ces années avec leurs aléas... Je vous aime tous!

J'espère n'oublier personne, et si cela devait être le cas, je m'excuse par avance!

Et puis je conclus avec une petite citation [1], uniquement parce que cela me fait rire de mettre une citation dans les remerciements! Vous apprécierez l'ironie du titre de cet article, bien que je vous mets en garde : si le titre a un rapport avec le contenu de cette section, le contenu de l'article n'en a pas beaucoup. A moins que...

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Acronymes	xviii
Introduction	1

Chapitre I

Les ferroélectriques : modèles physiques, généralités et applications ...	4
A] Milieux diélectriques : sources microscopiques de la polarisation en régime statique	4
A - 1] Polarisabilité	5
A - 2] Polarisation électronique	6
A - 3] Polarisation ionique	6
A - 4] Polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation)	6
A - 5] Polarisation interfaciale	7
B] La ferroélectricité : définitions et modèles	7
B - 1] Définitions Générales	7
B - 1)a] Classe de cristaux	7
B - 1)a.α] Piézoélectricité	8
B - 1)a.β] Pyroélectricité	8
B - 1)a.γ] Ferroélectricité	8
B - 1)b] Classification des ferroélectriques	9
B - 2] Mécanismes à l'origine de défaillances dans les applications utilisant des matériaux ferroélectriques	10
B - 2)a] Processus de retournement de la polarisation	10
B - 2)b] L'effet Wake-up	11
B - 2)c] Fatigue	11
B - 2)d] Endurance	11
B - 2)e] Imprint	11
B - 2)f] Relaxation et Rétention	11
C] Définition succincte de l'antiferroélectricité	11
D] Applications	12

D - 1]	Contexte au début du XXI ^e siècle	12
D - 1)a]	Histoire "brève" des diodes à vide jusqu'à la fin de la loi de Moore	12
D - 1)b]	Inverseur CMOS, DRAM et mémoires flash	14
D - 1)b.α]	Inverseur CMOS	14
D - 1)b.β]	Fin de la course au "high performance"	17
D - 1)b.γ]	DRAM	18
D - 1)b.δ]	Mémoires flash	18
D - 2]	Applications mémoires : fonctionnement	20
D - 2)a]	Introduction	20
D - 2)b]	Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)	20
D - 2)c]	Ferroelectric Field Effect Transistor (FeFET)	25
D - 2)d]	Negative Capacitance Field Effect Transistor (NCFET)	27
D - 2)e]	Ferroelectric Tunnel Junctions (FTJ)	28
D - 2)f]	Dispositifs synaptiques	28
D - 2)f.α]	Neurone biologique	28
D - 2)f.β]	Synapses artificielles	29
D - 3]	Autres Applications	30
D - 3)a]	Supercondensateurs électrostatiques	30
D - 3)b]	Refroidisseurs électrocaloriques	32
D - 3)c]	Récupérateur d'énergie pyroélectrique	32
D - 3)d]	Capteurs Infra-rouge pour l'imagerie thermique	33
D - 3)e]	Remarques sur les propriétés pyroélectriques	33
D - 3)f]	Dispositifs piézoélectriques	33
E]	Objectifs de cette thèse	33
E - 1]	Choix du matériau ferroélectrique	33
E - 2]	Choix de la technique de dépôt	34
E - 3]	Application ciblée : FRAM	34
E - 4]	Elaboration de condensateur ferroélectrique TiN/HZO/TiN	34
E - 4)a]	TiN	34
E - 4)b]	Comprendre et optimiser l'élaboration des condensateurs ferroélectriques	35
E - 5]	Mécanismes de défaillance	35
F]	Conclusion du chapitre	35

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux 37

A]	Elaboration des matériaux	37
A - 1]	Pulvérisation cathodique magnétron	37
A - 1)a]	Généralités	37
A - 1)a.α]	Principes	37
A - 1)a.β]	Grandeurs utiles	38
A - 1)a.γ]	Gaz pulvérisateur non-réactif	39
A - 1)b]	Matériel du laboratoire	39
A - 1)c]	Distribution spatiale	39

A - 1)d]	Effet magnétron	40
A - 1)e]	Vitesse de dépôt	41
A - 1)f]	Morphologie - Microstructure	42
A - 1)g]	Pulvérisation cathodique réactive	42
A - 1)g.α]	Intérêt du procédé de pulvérisation réactive	42
A - 1)g.β]	Mécanismes d'empoisonnement de la cible	42
B]	Procédés de fabrication de nos composants	44
B - 1]	Photolithographie UV	44
B - 2]	Recuit Thermique Rapide ou "Rapid Thermal Annealing" (RTA)	44
B - 3]	Procédé de fabrication d'un condensateur	45
B - 4]	Gravure ionique réactive (RIE)	46
B - 5]	Résumé	47
C]	Caractérisations chimiques et structurales	47
C - 1]	Diffraction des rayons X (XRD)	47
C - 1)a]	Brefs Rappels	47
C - 1)a.α]	Diffraction par un réseau de façon générale et par un réseau cristallin	47
C - 1)a.β]	Vecteur de diffusion	48
C - 1)a.γ]	Loi de Bragg	48
C - 1)b]	Diffractomètre	50
C - 1)b.α]	Système général	50
C - 1)c]	Configuration $2\theta/\omega$	50
C - 1)d]	GIXRD	51
C - 1)e]	Réflectométrie des rayons X (XRR)	53
C - 2]	Spectroscopie de photoémission (XPS)	53
C - 3]	Microscope à force atomique (AFM)	55
C - 4]	Microscopies électroniques : SEM et TEM	55
C - 5]	Analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX)	56
D]	Caractérisations électriques	57
D - 1]	Mesures de résistivité	57
D - 1)a]	4 pointes alignées	57
D - 1)b]	4 pointes : configuration Van der Pauw	58
D - 1)c]	4 pointes : Méthode TLM	59
D - 2]	Caractéristiques expérimentales d'un condensateur plan ferroélectrique : première approche	60
D - 3]	C(V) d'un diélectrique idéal et d'un diélectrique réel	62
D - 4]	Méthode masse virtuelle pour la mesure de la charge d'un condensateur plan ferroélectrique	63
D - 5]	Fonctionnement du matériel de caractérisation électrique	64
D - 5)a]	Caractéristique Capacité-Tension	64
D - 5)b]	Caractéristique Courant-Tension	65
D - 5)c]	Boucle d'hystérésis : polarisation en fonction du champ électrique	66
D - 5)c.α]	Impulsion électrique	66
D - 5)c.β]	Caractéristique P-E	66
D - 5)d]	Considérations sur la définition d'un ferroélectrique	69
D - 6]	Caractérisation électrique : grandes familles de tests	70
D - 6)a]	Tests de claquage (Statistique de Weibull)	70

D - 6)b]	Tests d'endurance	71
D - 6)c]	Tests de rétention	71
D - 6)d]	Paramètres d'études	72
D - 6)e]	Caractéristiques générales pour l'industrie	73
E]	Conclusion du chapitre	73

Chapitre III

Nitrure de titane : état de l'art, élaboration et caractérisation 75

A]	Le Groupe IV	75
B]	Propriétés du TiN	75
B - 1]	Intérêts du TiN	75
B - 1)a]	Abondance	75
B - 1)b]	Conduction	76
B - 1)c]	Dureté	77
B - 1)d]	Barrière d'interdiffusion	77
B - 1)e]	Propriétés du TiN	78
B - 2]	Etat de l'art : pulvérisation cathodique réactive et non-réactive DC ou RF pour la croissance de TiN	78
B - 2)a]	Calibration des dépôts	79
B - 2)a.α]	Empoisonnement de la cible	79
B - 2)a.β]	Vitesse de dépôt	79
B - 2)b]	Résistivité	81
B - 2)b.α]	Evolution de la résistivité avec la concentration d'azote	81
B - 2)b.β]	Evolution de la résistivité en fonction de la température post-dépôt	83
B - 2)b.γ]	Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur	83
B - 2)b.δ]	Evolution de la résistivité en fonction de la tension sur le porte-substrat et de l'orientation cristalline	84
B - 2)b.ε]	Evolution de la résistivité en fonction de la concentration d'oxygène	85
B - 2)b.ζ]	Résumé	85
B - 2)c]	Concentration d'azote	85
B - 2)c.α]	Concentration d'azote en fonction du débit d'azote	86
B - 2)c.β]	Concentration d'azote de l'échantillon en fonction de la puissance	86
B - 2)c.γ]	Concentration d'azote en fonction de la tension du porte-substrat et de la pression	86
B - 2)c.δ]	Résumé	88
B - 2)d]	Processus d'oxydation du TiN	88
B - 2)d.α]	Présence d'oxyde	88
B - 2)d.β]	Localisation de l'oxygène	89
B - 2)d.γ]	Mécanismes d'oxydation	91
B - 2)e]	Propriétés structurales	91
B - 2)e.α]	Référence des pics de XRD	91

B - 2)e.β]	Etude des propriétés structurales en fonction de la concentration d'azote	92
B - 2)e.γ]	Etude en fonction de la puissance	94
B - 2)e.δ]	Etude de la tension sur le porte-substrat	95
B - 2)e.ε]	Etude en fonction de la température pendant et après la croissance de TiN	95
B - 2)e.ζ]	Résumé	96
B - 2)f]	"Couleur" du TiN	97
B - 2)f.α]	Conditions expérimentales	97
C]	Conclusion sur la fabrication de TiN par pulvérisation cathodique magnétron réactive ou non-réactive selon la littérature : objectifs	100
D]	Fabrication des échantillons	100
D - 1]	Calibration du pré-dépôt	101
D - 2]	Vitesse de dépôt	102
D - 3]	Autopolarisation	102
D - 4]	Mesures de résistivités	104
D - 4)a]	4-pointes alignées	104
D - 4)b]	Méthode Van der Pauw	105
D - 4)c]	Mesures 4-pointes : méthode TLM - Configuration Van der Pauw	106
D - 5]	AFM	107
D - 6]	Diffraction, réflectométrie des rayons X	107
D - 7]	XPS	108
D - 8]	EDX	111
E]	Variation de l'épaisseur du TiN	112
F]	Conclusion	114

Chapitre IV

Ferroélectricité dans les matériaux à base de HfO₂ : état de l'art..... 115

A]	Historique des matériaux ferroélectriques à base de HfO ₂	115
A - 1]	Limitation des pérovskites pour les applications industrielles	115
A - 1)a]	Limitations de l'intégration des pérovskites sur silicium	116
A - 1)b]	Limitations de la température de cristallisation des pérovskites	116
A - 1)c]	Champ dépolarisant	117
A - 1)d]	Couches mortes	117
A - 1)e]	Fuites	117
A - 1)f]	Limitations des FRAM pérovskites	117
A - 1)g]	Limitations des FeFET pérovskites	118
A - 1)h]	Autres limitations des pérovskites	118
A - 2]	Des débuts de l'intégration du HfO ₂ dans les transistors MOSFET à la découverte de la ferroélectricité dans le HfO ₂	119
A - 3]	La découverte de nombreux autres dopants	120

A - 4]	Les premières réalisations industrielles	121
B]	Origine de la ferroélectricité dans les matériaux à base de HfO_2	121
B - 1]	La phase orthorombique de groupe d'espace $\text{Pca}2_1$	121
B - 1)a]	Diagramme de phase dans le matériau massif	121
B - 1)a.α]	Arguments de Böske et al. en faveur d'une phase oIII lors de la découverte de la ferroélectricité dans HfO_2 dopé Si	122
B - 1)b]	Discussion autour de la pertinence d'une phase cristalline oIII pour expliquer la nature ferroélectrique du HfO_2 dopé	122
B - 1)c]	Relation entre P_r et phase cristalline	125
B - 1)d]	Caractérisations de la phase oIII	125
B - 1)e]	Conclusion	127
B - 2]	Dopants	127
B - 2)a]	Changement de phase en fonction de la concentration de dopants	127
B - 2)b]	Polarisation rémanente en fonction de la concentration de dopant	128
B - 2)c]	Polarisation rémanente en fonction du rayon atomique du dopant	129
B - 3]	Lacunes d'oxygènes	130
B - 4]	Surfaces, Interfaces, tailles de grains et cinétiques	131
B - 4)a]	Chimie d'interface	131
B - 4)b]	Epaisseur limite	132
B - 4)c]	Changement de phase lors de l'étape de recuits	133
B - 4)c.α]	Confinement mécanique par l'électrode supérieure	133
B - 4)c.β]	Modification du confinement	133
B - 4)c.γ]	Diagramme de phase	135
B - 4)c.δ]	Modèle thermodynamique et modèle cinétique	136
B - 4)d]	Tests réalisés avec d'autres électrodes	138
B - 4)e]	Tests réalisés avec différents substrats	140
B - 4)e.α]	HZO polycristallin	140
B - 4)e.β]	Epitaxie	140
B - 5]	Température de Curie, type de ferroélectrique et transition de phase	141
B - 6]	Choix de Zr comme dopant	144
C]	Performances des composants et dispositifs à l'état de l'art	145
C - 1]	Polarisation rémanente	145
C - 2]	Champ coercitif	145
C - 3]	Champ de claquage	145
C - 4]	Effet wake-up	145
C - 5]	Fatigue et Endurance	147
C - 6]	Rétention	147
C - 7]	Imprint	148
C - 8]	Courant de fuites	148
D]	Les origines des défaillances dans les matériaux à base de HfO_2	149
D - 1]	Une origine commune?	149
D - 2]	Lacunes d'oxygène	149
D - 2)a]	RRAM	149
D - 2)b]	XPS et interfaces TaN	149
D - 2)c]	Modèle de claquage diélectrique	150

D - 2)d]	Analyse des courants de fuites	150
D - 3]	Changement de phase	150
D - 3)a]	Tests C-V	150
D - 3)b]	TEM	151
D - 3)c]	PFM	151
D - 4]	Phénomènes de piègeage : imprint	152
E]	Techniques de croissance des matériaux ferroélectriques à base de HfO ₂	153

Chapitre V

La cible métallique 154

A]	Avant-propos du chapitre	154
B]	Intégration des Matériaux	154
B - 1]	Interface Si/TiN	155
B - 2]	Interfaces Si/TiN/HZO/TiN	155
B - 3]	Mesures de l'épaisseur de HZO	156
B - 3)a]	Profilomètre	156
B - 3)b]	Mesures XRR	157
B - 3)c]	Mesures TEM	157
B - 4]	Structure Si/TiN/HZO/TiN : analyses structurales et identification des phases	158
B - 5]	Structures Si/TiN/HZO/TiN/Pt	161
B - 6]	Série 1	161
B - 7]	Série 2	166
B - 8]	Série 3 : PMA vs PDA	167
B - 9]	Conclusion sur les trois séries d'échantillons	169
C]	Etudes d'autres électrodes	169
C - 1]	Electrodes de platine	170
C - 1)a]	Comparaison entre Pt BE par pulvérisation et évaporation	170
C - 1)a.α]	Structure cristalline du Pt en fonction de la méthode d'élaboration	170
C - 1)a.β]	Elaboration des échantillons avec électrodes de Pt	171
C - 1)a.γ]	Caractérisation structurale	171
C - 1)a.δ]	Caractérisation électrique de l'échantillon Pt(évap)	172
C - 1)a.ε]	Caractérisation électrique de l'échantillon Pt(pulvé)	173
C - 1)a.ζ]	Caractérisation électrique de l'échantillon Pt(pulvé)/HZO/Pt(pulvé)	174
C - 1)a.η]	Conclusion sur les électrodes de Pt	174
C - 2]	Electrodes de tungstène	175
C - 2).α]	Structure cristalline du W sur silicium	175
C - 2).β]	Elaboration de l'échantillon	175
C - 2).γ]	Caractérisation structurale de l'échantillon	176
C - 2).δ]	Caractérisation électrique de l'échantillon	176

C - 2).ε]	Conclusion sur la BE de W	177
C - 3]	Conclusion de la section	178
D]	Optimisation des procédés	178
D - 1]	Epaisseur de TiN BE	179
D - 1)a]	Estimation de l'erreur sur l'épaisseur de TiN	179
D - 1)b]	Caractérisation structurale	179
D - 1)c]	Caractérisation électrique	180
D - 2]	Epaisseur de HZO	181
D - 2)a]	Estimation de l'erreur sur l'épaisseur de HZO	181
D - 2)b]	Caractérisation structurale	182
D - 2)c]	Caractérisation électrique	182
D - 3]	Epaisseur de TiN TE	185
D - 3)a]	Caractérisation structurale	185
D - 4]	Caractérisation électrique	185
D - 5]	Influence du débit d'oxygène lors du dépôt de HZO	186
D - 5)a]	Etude du dépôt	187
D - 6]	Caractérisation structurale	187
D - 6)a]	Caractérisation électrique	188
D - 7]	Reproductibilité	189
D - 8]	Conclusion des études systématiques	190
E]	Conclusion du chapitre	191

Chapitre VI

La cible oxyde : $ZrO_2/HfO_2(50/50)$ 192

A]	Introduction	192
B]	Comparaison entre les échantillons fabriqués avec la cible oxyde et ceux fabriqués avec la cible métallique	192
B - 1]	Description des échantillons étudiés dans cette section	192
B - 2]	Caractérisation structurale	193
B - 3]	Caractérisation électrique	194
B - 3)a]	C(V)	194
B - 4]	Mesures PUND et tests d'endurance	196
B - 4)a]	Description du phénomène de double pic et conséquences	196
B - 4)b]	Comparaison des P_{sw} lors des tests d'endurance	199
C]	Optimisation des procédés	200
C - 1]	Epaisseur de HZO	200
C - 1)a]	Dépôt à une puissance de 100 W	200
C - 1)a.α]	Caractérisations structurales	200
C - 1)a.β]	Caractérisations électriques	200
C - 1)a.γ]	Conclusion sur les dépôts à une puissance 100 W	201
C - 1)b]	Dépôts à une puissance de 50 W	202

C - 1)b.α]	Caractérisation structurale	202
C - 1)b.β]	Caractérisation électrique	202
C - 1)c]	Comparaison entre dépôt à 100 W et dépôt à 50 W	203
C - 1)c.α]	Caractérisation structurale	203
C - 1)c.β]	Caractérisation électrique	203
C - 1)d]	Conclusion sur les méthodes d'élaboration à différentes puissances	204
C - 2]	Influence de l'oxygène	205
C - 2)a]	Recuit in-situ sous atmosphère O ₂	205
C - 2)b]	Caractérisation structurale	205
C - 2)c]	Dépôt sous gaz réactif O ₂	206
C - 2)d]	Caractérisation structurale	206
C - 2)e]	Caractérisation électrique	206
C - 2)f]	Conclusion sur l'influence de l'oxygène	207
D]	Electrodes de W et modification de la structure	207
D - 1]	Electrodes de W	207
D - 1)a]	Description des échantillons	207
D - 1)b]	Caractérisation électrique	208
D - 2]	Structure en colonne : gravure RIE	209
D - 2)a]	Caractérisation structurale	210
D - 2)b]	Caractérisation électrique	210
E]	Conclusion du chapitre	213

Chapitre VII

Caractérisations électriques avancées	214	
A]	Introduction du chapitre	214
B]	Choix de l'échantillon de référence	214
C]	Tests préliminaires sur l'échantillon de référence	215
C - 1]	Tests de claquage (distribution de Weibull)	215
C - 2]	C(V)	216
C - 2)a]	Effet Wake-up lors des C(V)	216
C - 2)b]	C(V) non-switch	217
C - 2)c]	NDPU après C(V)	218
C - 2)d]	Conclusion sur les C(V)	219
D]	Tests d'endurance sur l'échantillon de référence	220
D - 1]	Différence entre mesures PUND (ou NDPU) et PN (ou NP)	220
D - 2]	Impulsions unipolaires	221
D - 2)a]	Différence entre l'établissement de cycles unipolaires positifs ou négatifs lors des tests d'endurance	222
D - 2)b]	Impulsions longues	224

D - 3]	Modifications de la contrainte électrique à fréquence et tension fixées . . .	224
D - 4]	Influence de la tension de la mesure NDPU	226
D - 5]	Remarques sur la "mémoire" de l'échantillon	227
D - 6]	Différence entre mesures PUND et NDPU	228
D - 6)a]	Modification de f_{cycle}	228
D - 6)b]	Modification U_{cycle} et U_{mes}	230
D - 7]	Conclusion sur les tests d'endurance	231
E]	Tests de rétention sur l'échantillon de référence	232
E - 1]	Tests de rétention sans alternances et modèle de rétention	233
E - 2]	Alternance PUND/NDPU durant les tests de rétention	234
E - 3]	Discussion sur les origines de la perte de polarisation lors des tests de rétention	237
E - 4]	Nouvel éclairage sur les courbes Psw(cycles) lors des tests d'endurance .	238
E - 5]	Conclusion sur les tests de rétention et ce que l'on en déduit sur les tests d'endurance	238
F]	Comparaison avec un échantillon avec très faible effet wake-up : l'échan- tillon mesa	239
F - 1]	Tests d'endurance	239
F - 2]	Tests de rétention	241
G]	Etude d'une couche de HZO fabriquée par ALD : Echantillon LETI/NamLab	243
G - 1]	Tests d'endurance	243
G - 2]	Tests de rétention	245
G - 3]	Conclusion sur l'échantillon NamLab/LETI	246
H]	Retour sur les échantillons élaborés à 100 W et 50 W du chapitre VI	246
I]	Conclusion du chapitre	251
Conclusion Générale		253
Annexes		1
Annexe A		
Communications Scientifiques au cours de la thèse		2
Annexe B		
Généralités sur l'épitaxie		3
A]	Compatibilité cristallographique	3

B]	Compatibilité chimique	4
C]	Relaxation	4
D]	Mode de croissance	4
E]	Dilatation	5

Annexe C

Généralités sur les condensateurs et précisions sur nos mesures 6

A]	Définition de la capacité	6
B]	Definition d'un condensateur	6
C]	Propriétés du condensateur	7
C - 1]	Capacité d'un condensateur dans un circuit	7
C - 2]	Tension aux bornes du condensateur, et constante de temps	7
C - 3]	Capacité en fonction de la surface des armatures	7
C - 4]	Claquage d'un condensateur	8
C - 5]	Impédance	8
C - 6]	Lois d'association	8
C - 6)a]	Association en parallèle	8
C - 6)b]	Association en série	9
C - 7]	Énergie dans un condensateur	9
D]	Remarque sur le condensateur FE, DEO ou MIS	10
D - 1]	Condensateurs réels	10
D - 2]	Remarque sur la notation PUND, NDPU, End+ et End-	10

Annexe D

Procédés de fabrication optimaux 11

Annexe E

Figure de pôle du TiN fabriqué à l'INL : résultats préliminaires 13

A]	Diffraction par un réseau de façon générale et par un réseau cristallin	13
----	---	----

B] Figure de pôle	15
C] Figure de pôle d'un échantillon	15

Annexe F

Variation du débit d'azote lors de la fabrication de TiN	17
---	-----------

Annexe G

Métallurgie et purification du HfO₂ et ZrO₂	19
A] Minerais et répartition naturelle	19
B] Préparation et Purification	20

Annexe H

Choix de la cible métallique	22
A] Appauvrissement d'une cible d'alliage métallique	22
B] Vitesse de pulvérisation	22
C] Composition de la cible	23
D] Résultats théoriques	24
E] Les limites de ce modèle	24

Annexe I

Tests sur silicium	25
A] C(V) d'une capacité Métal/Semiconducteur/Métal (MSM)	25

B]	C(V) d'une capacité Métal/Isolant/Semiconducteur (MIS)	25
	B - 1] Exemple du substrat p	25
	B - 2] Défauts : charges fixes et charges mobiles	26
	B - 3] Mesure de la capacité et nature du dopage	27
	B - 4] Charges fixes et charges mobiles	27
C]	Caractérisation structurale	27
D]	Caractérisation électrique	28

Annexe J

	Modèle de rétention	31
A]	Modèle lin-log	31
B]	Modèle log-log	31
C]	Estimation de l'erreur pour les deux modèles	34
	C - 1] Cas général	34
	C - 2] Modèle lin-log	34
	C - 3] Modèle log-log	35

Annexe K

	Comparaison avec les condensateurs MFM à base de titano-zirconate de plomb	36
A]	Tests d'endurance	36
B]	Conclusion sur la comparaison avec PZT	38
	Bibliographie	39
C]	Communications et sources manuscrites	39
D]	Communications et sources en ligne	58

Acronymes

Acronyme	Signification
ϵ -E ou $\epsilon(E)$	Caractéristique : permittivité-champ électrique
nD	n dimension(s) avec $n = 1, 2, 3, \dots$ i.e. $n \in \mathbb{N}$
1T	un Transistor
1T-1C	un Transistor - un Condensateur
2T-2C	deux Transistors - deux Condensateur
3 ϵ FERRO ou 3 ϵ -FERRO (projet)	Energy Efficient Embedded Non-volatile Memory & Logic based on Ferroelectric Hf(Zr)O ₂
AC	Alternating Current
AFE	AntiFerroElectric
AFEL	AntiFerroElectric-Like
AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
AO	Amplificateur Opérationnel
BANANA	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅
BB (géométrie de diffraction)	Bragg-Brentano
BE	Bottom Electrode
BEOL	Back-End-Of-Line
BFO	BiFeO ₃
BL	Bit Line
BLT	(Bi,La) ₄ Ti ₃ O ₁₂
BNT	Bi _{3,15} Nd _{0,85} Ti ₃ O ₁₂
BOE	Buffer Etched Process
BTO	BaTiO ₃
C(V) ou C-V	Caractéristique capacitance-tension
CBO	Cross Beam Optic
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CMD	ChemicalMechanical Polishing
CMOS	Complementary Metal/Oxide/Semiconductor
CSD	Chemical Solution Sepsition
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
CVD	Chemical Vapor Deposition
D(E) ou D-E	Caractéristique déplacement électrique-champ électrique
DC	During Current
DE	DiElectric
DEO	DiElectric Only
DHM	Dynamic Hysteresis Measurement
DLCC	Dynamic Leakage Current Compensation
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DST	Dipole Switching Theory

EBPVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition
ECE	Electro-Caloric Effect
ED	Espace Direct
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry
EEPROM	Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EPROM	Erasable Programmable Read-Only Memory
ER	Espace Réciproque
ESD	Energy Storage Density
FE ou Fe	FerroElectric
FEL	FerroElectric-Like
FET	Field Effect Transistor
FFET ou FeFET	Ferroelectric Field Effect Transistor
FFT	Fast Fourier Transform
FRAM ou FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
FTJ	Ferroelectric Tunnel Junction
FWHM	Full Width Half Maximum
G.D.	Growth Direction
GIXRD ou GI-XRD	Grazing (parfois Glancing) Incidence X-ray Diffraction
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field (cf. STEM)
HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
HED	Harvestable Energy Density
HF	HydroFluoric acid
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
HZLO	HZO dopé La (cf. HZO)
HZO (solution solide)	(Hf,Zr)O ₂ ou Hf _{1-x} Zr _x O ₂ avec $x \in \mathbb{Q}$ et $x \leq 1$
I(V) ou I-V	Caractéristique courant-tension
I(t) ou I-t	Chronogramme : courant en fonction du temps
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
ISAF (conférence)	International Symposium on the Applications of Ferroelectrics
IoT	Internet of Things (internet des objets)
J(E) ou J-E	Caractéristique densité de courant-champ électrique
KAI (modèle)	Kolmogorov-Avrami-Ishibashi
LDG (théorie ou modèle)	Landau-Ginzburg-Devonshire
LK (équation)	Landau-Khalatnikov
LNO	LaNiO ₃
LSMO	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
M (structure)	Mesa
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MFIS	Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor
MFM	Metal/Ferroelectric/Metal
MFMIS	Metal/Ferroelectric/Metal/Insulator/Semiconductor
MFTJ	MultiFerroic Tunnel Junction
MIM	Metal/Insulator/Metal
MIS	Metal/Insulator/Metal
MOCVD	MetalOrganic Chemical Vapour Deposition
MOS	Metal/Oxide/Semiconductor
MOSFET	Metal/Oxide/Semiconductor Field Effect Transistor

MSM	Metal/Semiconductor/Metal
MW	Memory Window
NCFET ou NC-FET	Negative Capacitance Field Effect Transistor
NDPU (séquence)	Negative Down Positive Up
NLS (modèle)	Nucleation-Limited-Switching
NM (structure)	Non-Mesa
NMOS	N-type Metal/Oxide/Semiconductor
NOVRAM	Non-Volatile Random Access Memory
NP (séquence)	Negative Positive
P(E) ou P-E	Caractéristique polarisation-champ électrique
PACBED	Position Averaged Convergent Beam Electron Diffraction (cf. STEM)
PB (géométrie de diffraction)	Parallel Beam
PDA	Post Deposition Annealing
PDF	Portable Document Format
PFM	Piezoresponse force microscopy
PL	Plate Line
PLD	Pulsed Laser Deposition
PMA	Post Metallization Annealing
PMOS	P-type Metal/Oxide/Semiconductor
PN (séquence)	Positive Negative
PROM	Programmable Read Only Memory
PSA	Parallel Slit Analyzer
PSC	Parallel Slit Collimator
PUND (séquence)	Positive Up Negative Down
PVD	Physical Vapor Deposition
PZO	PbZrO_3
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
RAM	Random Access Memory
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry
RD	Réseau Direct
RF	Radio-Frequency
RIE	Reactive Ion Etching
RMS	Root Mean Square
ROM	Read-Only Memory
RPC	Régime de Pulvérisation de Composé
RPE	Régime de Pulvérisation Élémentaire
RR	Réseau Réciproque
RRAM	Resistive Random Access Memory
RTA	Rapid Thermal Annealing
SAED	Selected Area Electron Diffraction (cf. TEM)
SBT	$\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$
SEM	Scanning Electron Microscopy
SNR	Signal to noise ratio
SRAM	Static Random Access Memory
SRO	Sr_2RuO_4
SSD (disques durs)	Solid-State Drive
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
STO	SrTiO_3
TE	Top Electrode

TEM	Transmission Electron Microscopy
TEMAH	Tetrakis(ethylmethyldamido)hafnium(IV)
TER	Tunneling ElectroResistance
TLM	Transmission Line Method
TMA	TriMethyl Aluminium
TMR	Tunneling MagnetoResistance
UV	UltraViolet
V(t) ou V-t	Chronogramme : tension en fonction du temps
VAR	Vacuum Arc Remelting
VO	Oxygen Vacancy(ies)
WL	Word Line
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
XRD	X-ray Diffraction
XRR	X-ray Reflectivity
YHO	Y:HfO ₂
YSZ	Ytria-Stabilized Zirconia (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)
ZCE	Zone de Charge d'Espace
c-AFM	conductive Atomic Force Microscopy

Introduction Générale

D'un point de vue historique, les mémoires non-volatiles ferroélectriques associent à l'origine deux concepts distincts : les mémoires d'un côté et les ferroélectriques de l'autre. Depuis les années 50 jusqu'à aujourd'hui, ces deux notions physiques ont eu tendance tantôt à se rapprocher, tantôt à s'éloigner. Et c'est la conjonction avec une troisième histoire, celle du hafnium et du zirconium qui nous amène aujourd'hui à cette thèse.

La ferroélectricité a été mise en évidence pour la première fois en 1921 par Valasek [6] dans le sel de Seignette, aussi appelé sel de Rochelle, et correspondant au nom commun du tartrate double de sodium et de potassium (formule brute : $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Pendant de nombreuses années, ce composé fut le seul ferroélectrique connu. Or, sa complexité retarda l'exploitation d'une telle propriété, tout du moins en ce qui concerne l'aspect théorique de la ferroélectricité. Il fallut attendre la découverte, au début des années 1950, des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite, sur lesquels nous reviendrons dans ce manuscrit. Leur simplicité permit le développement des théories de la ferroélectricité.

En parallèle, depuis le brevet déposé par John Ambrose Flemming, en 1904 [7], pour les diodes à vide, le concept de commutation ne cesse d'évoluer. On reviendra brièvement sur l'histoire des diodes à vide jusqu'à la loi de Moore au chapitre 1. La commutation finit par rejoindre la notion de mémoire, notamment suite à l'usage massif de commutateurs bien particuliers : les transistors. Depuis les années 2000, la nanoélectronique, principalement à cause de l'effet tunnel, progresse plus difficilement en termes de diminution de la taille des composants de base. De nouveaux paradigmes doivent être inventés [197]. En particulier, on estime aujourd'hui que l'internet des objets, IoT (pour "Internet of Things" en anglais) constituera 25% de la consommation électrique mondiale en 2025. Or, dans un contexte où la gestion des ressources à l'échelle mondiale est devenue un enjeu crucial, il convient de diminuer la consommation des dispositifs à la base de l'IoT. Ce sont souvent les DRAM (pour "dynamic random access memory") qui permettent de stocker l'information transmise. Mais, comme nous le verrons au chapitre 1, dans une DRAM, après l'arrêt de l'alimentation, l'information est perdue. Raison pour laquelle on parle de mémoire volatile. Avant l'arrêt de l'alimentation, il faut donc transférer l'information depuis la DRAM vers une mémoire non-volatile, ce qui augmente la consommation d'énergie, diminue la vitesse du système et le rend vulnérable aux attaques physiques lors du transfert.

Dès 1952, pourtant, les premières mémoires non-volatiles, basées sur la mémorisation de la polarisation du matériau (matériaux ferroélectriques), virent le jour (cf. chapitre 4), avant même le premier MOSFET ("Metal/Oxyde/Semiconductor Field Effect Transistor", en anglais), qui date de 1964 (cf. chapitre 1). S'ensuit qu'en 1955, les laboratoires de Bell Telephone fabriquent des mémoires appelés "ferroelectric-crystal" [8]. Mais ce n'est que dans les années 70, qu'apparaît le concept de FRAM (on trouve aussi parfois l'acronyme FeRAM) pour "Ferroelectric Random Access Memory" (en anglais) suite à l'introduction des premières puces MOS-DRAM [329]. Les premières FRAM commercialisées apparaissent principalement dans les années 80 (cf. e.g. [11]). Face aux problèmes de miniaturisation, notamment, les FRAM sont, cependant, délaissées au profit d'autres mémoires. Insérer des isolants ferroélectriques à la place des isolants usuels redeviendra très à la mode à partir de 2008, comme nous le verrons au chapitre 1, suite à la parution de l'article de Salahuddin et Datta [9], décrivant pour la première fois un composant NCFET, pour "Negative Capacitance Field Effect Transistor" (en anglais).

Enfin, alors que l'attrait du hafnium et du zirconium est principalement tourné vers le nucléaire et l'aéronautique, un tournant a lieu au début des années 2000, lorsque l'oxyde d'hafnium devient massivement utilisé dans l'industrie CMOS ("Complementary Metal/Oxide/Semiconductor", en anglais) afin de remplacer l'oxyde de grille des transistors, jusque là en silice. Cette histoire sera détaillée dans les chapitres 1 et 4. Puis, en 2011, Böschke et al. [10] démontre que pour 10 nm de HfO_2 dopé avec du Si, on obtient un matériau ferroélectrique.

C'est la conjonction de toutes ces situations qui nous amène aujourd'hui à étudier les mémoires non volatiles ferroélectriques à base de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$. Les ferroélectriques permettent d'obtenir une nouvelle fonctionnalité : l'aspect non volatil, tout en conservant la même architecture qu'une DRAM et la même épaisseur d'isolant. Nous démontrerons, dans ce manuscrit, que l'absence de transfert de l'information depuis la DRAM vers une mémoire non-volatile, permet à la fois une diminution de la consommation d'énergie (basse consommation), une augmentation de la rapidité, et une meilleure sécurité face aux attaques physiques de la mémoire.

Les mémoires FRAM sont sans conteste l'application utilisant les propriétés ferroélectriques des matériaux à base de HfO_2 , qui a le plus de chance de voir le jour sur le marché des dispositifs électroniques dans les années à venir. Les raisons en sont variées et seront explicitées dans le manuscrit, mais soulignons que, ce n'est pas la seule application qui pourrait s'avérer grandement profitable à l'industrie CMOS, ou même à d'autres industries que la nanoélectronique. Nous développerons la plupart de nos procédés afin de les comparer à ce qui est attendu pour une FRAM, mais d'autres applications pourraient aussi être concernées par la fabrication de nos condensateurs ferroélectriques. Certaines expériences ont été menées dans ce sens, comme par exemple l'intégration de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ sur Si, dont l'objectif est plutôt de fabriquer un FeFET ("Ferroelectric Field Effect Transistor", en anglais), voire un NCFET.

Par conséquent, le manuscrit sera divisé comme suit :

- Le **Chapitre 1** décrira les modèles théoriques de la ferroélectricité, les applications utilisant des ferroélectriques, ainsi que les mécanismes généraux à l'origine de défaillance dans ces applications. Au terme de ce chapitre, nous énoncerons les objectifs de cette thèse.
- Le **Chapitre 2** sera dédié aux méthodes d'élaboration et de caractérisation cristallographique et électrique des matériaux. Dans ce chapitre seront données les spécifications attendues pour la production industrielle de FRAM et FeFET, notamment.
- Le **Chapitre 3** se consacrera à l'étude du TiN pour la fabrication des électrodes supérieures et inférieures de nos condensateurs.
- Le **Chapitre 4** se consacrera à l'état de l'art des matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 .
- Dans le **Chapitre 5**, nous étudierons les condensateurs ferroélectriques fabriqués à partir d'une cible métallique Hf/Zr. Les résultats doivent permettre d'optimiser nos conditions de croissance. Nous montrerons que les films de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ présentent des problèmes de stœchiométrie. Ceux-ci seront en partie corrigés grâce à l'utilisation d'une cible oxyde au chapitre suivant.
- Les **chapitres 6 et 7** permettront de dégager les principales caractéristiques d'une mémoire et on tentera de corréliser ces caractéristiques aux paramètres cristallographiques des matériaux.
- Le **Chapitre 6** décrira l'étude des condensateurs fabriqués avec une cible oxyde $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$. Nous donnerons une liste exhaustive des échantillons fabriqués avec cette cible. L'objectif

est à la fois toujours d'optimiser nos conditions de croissance, mais aussi d'étudier de nouveaux condensateurs afin d'explorer les possibilités qui s'offrent à nous en matière d'applications.

- Le **Chapitre 7** sera dédié aux caractérisations électriques avancées des échantillons les plus intéressants du chapitre 6, afin de démontrer, notamment, qu'il existe un phénomène de dérive très important pour les films ferroélectriques de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$.

Chapitre I

Les ferroélectriques : modèles physiques, généralités et applications

« Si j'avais fait [ce que vous me demandiez], vous auriez pensé que j'étais déficient mentalement. »

Lev Davidovitch Landau dessinant à son neuropsychologue une croix alors que celui-ci lui demandait un cercle après son accident du 7 janvier 1962.

A] Milieux diélectriques : sources microscopiques de la polarisation en régime statique

La partie A] s'inspire de [2] et [12].

Une molécule peut être assimilée à grande distance à un dipôle. Ainsi, un milieu à structure moléculaire sera caractérisé, à grande distance, par sa densité volumique de moments dipolaires (électriques), i.e. :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} \quad (\text{I.1})$$

où :

- \vec{P} (en C/m^2) est la densité volumique de moments dipolaires que l'on appellera polarisation par la suite
- \vec{p} (en C.m) moment dipolaire
- V (en m^3) le volume

Un milieu diélectrique est une substance qui peut acquérir un moment dipolaire électrique sous l'action d'un champ électrique extérieur.

La polarisation peut être spontanée ou induite. La polarisation induite concerne a priori tous les milieux, tandis que la polarisation spontanée concerne uniquement les milieux pyro- et ferroélectriques que l'on définira par la suite.

Un atome isolé dans son état fondamental aura un moment dipolaire nul puisque les barycentres moyens G^+ (noyaux) et G^- (nuage électronique) seront superposés (principe de Curie). Un champ E appliqué va décaler G^- et induire un moment dipolaire (électrique). Ceci reste valable tant que E est inférieur au seuil d'ionisation. Ceci concerne par exemple : He, Ne, Ar, Kr (gaz nobles).

Il existe deux types de molécules, en fonction des positions relatives des barycentres G^+ et G^- :

- Les molécules apolaires possèdent un centre de symétrie :
 - Molécules diatomiques constituées du même atome (H_2 , N_2 , O_2)
 - Molécules linéaires (CO_2)
 - Molécules à symétrie tétragonale ou benzémique (CH_4 , C_6H_6)
- Les molécules polaires ne possèdent pas de centre de symétrie
 - Molécules diatomiques constituées de 2 atomes différents (HCl) ou molécules non linéaires (H_2O)
 - Molécules plus complexes

On voit apparaître dès lors, la notion de symétrie.

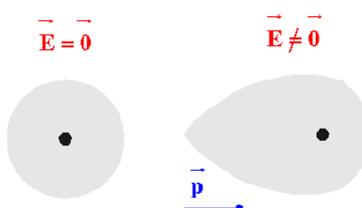


FIGURE I.1 – Moments dipolaires d'un atome isolé à gauche et d'un atome soumis à un champ électrique à droite.

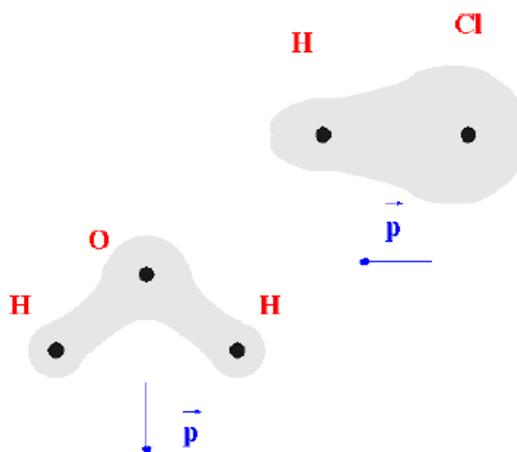


FIGURE I.2 – Exemples des molécules polaires diatomiques HCl et H_2O .

A - 1] Polarisabilité

"La polarisabilité totale peut habituellement être décomposée en trois parties : électronique, ionique et dipolaire, comme le montre la figure I.3." [12]. La polarisation dipolaire est parfois aussi appelée polarisation d'orientation.

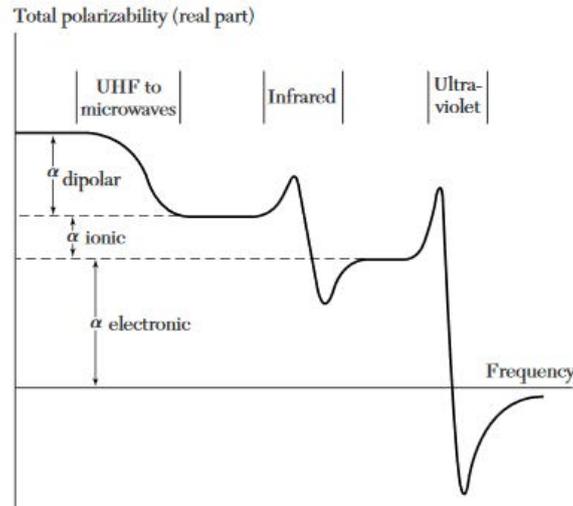


FIGURE I.3 – Contributions à la polarisabilité en fonction de la fréquence. [12]

A - 2] Polarisation électronique

La polarisation électronique concerne tous les milieux et résulte du déplacement des nuages électroniques autour des atomes sous l'action d'un champ local E_l . On observe expérimentalement que :

- Pour une molécule apolaire, le moment dipolaire s'écrit :

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_l \quad (\text{I.2})$$

où α est la polarisabilité de la molécule

- Pour une molécule polaire :

$$\delta \vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_l \quad (\text{I.3})$$

A - 3] Polarisation ionique

Si une distribution de charges (globalement neutre) est soumise à un champ E , les charges + et - se séparent légèrement d'où apparition d'un moment dipolaire.

Au niveau du réseau cristallin, il va se produire une déformation des mailles; on parle alors de polarisation ionique. Pour le cas du NaCl par exemple, cela s'écrit :

$$\vec{P} = n \vec{p} = n \alpha \epsilon_0 \vec{E}_l \quad (\text{I.4})$$

La polarisation ionique s'ajoute à la polarisation électronique, qui, elle, apparaît pour un champ plus faible.

On appelle parfois polarisation par déformation les polarisations électroniques et ioniques.

A - 4] Polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation)

La polarisation dipolaire concerne les molécules qui possèdent un moment dipolaire électrique permanent (H_2O , HCl). Sans champ \vec{E} , la moyenne de la somme des moments dipolaires est nulle, i.e. :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p} = \vec{0} \quad (\text{I.5})$$

L'application d'un champ conduit les molécules à vouloir minimiser leur énergie potentielle qui vaut :

$$E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} \quad (I.6)$$

Les molécules vont donc s'orienter préférentiellement avec le champ. On reconnaît ici le terme de premier ordre de l'énergie libre sur laquelle nous reviendrons plus tard. Et on a :

$$0 \leq \vec{P} \leq np \quad (I.7)$$

La polarisation dipolaire est aussi appelée polarisation par orientation.

On peut montrer en physique que la polarisation dipolaire dépend fortement de la température (Langevin), tandis que ce n'est pas le cas de la polarisation par déformation. La polarisation électronique dépend surtout de la nature de la molécule, tandis que la polarisation ionique dépend de la structure du cristal. C'est cette dernière sur laquelle nous porterons la plupart de notre attention pour l'étude de la ferroélectricité.

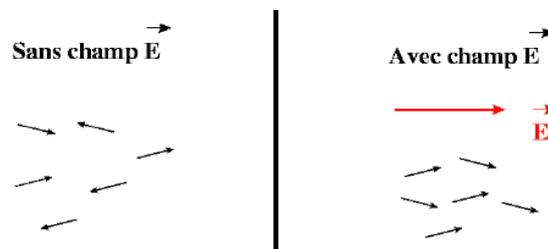


FIGURE I.4 – Répartition des moments dipolaires dans un ensemble de molécules polaires à gauche en l'absence de champ et à droite avec un champ extérieur appliqué.

A - 5] Polarisation interfaciale

Notons enfin que dans les matériaux hétérogènes, il peut exister une polarisation interfaciale provenant de l'accumulation des charges aux interfaces.

B] La ferroélectricité : définitions et modèles

B - 1] Définitions Générales

B - 1)a] Classe de cristaux

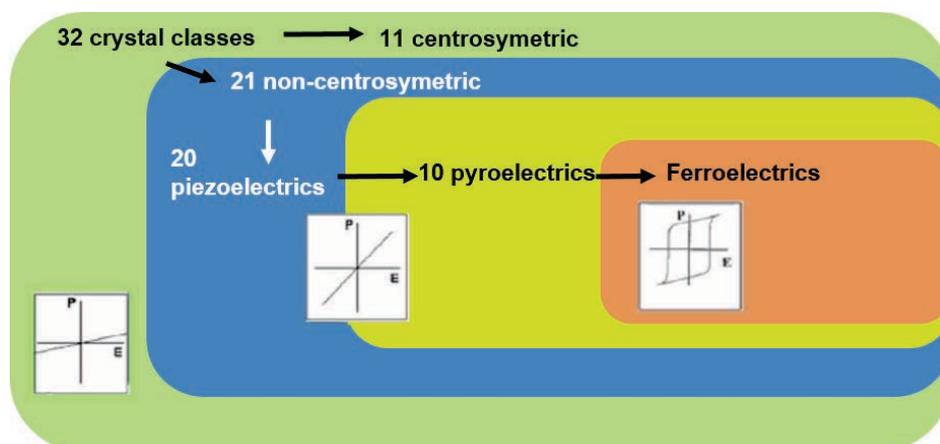


FIGURE I.5 – Classification des cristaux selon leurs symétries et leurs propriétés.

En cristallographie, les cristaux sont généralement classés selon sept systèmes de symétrie. De celui qui possède le moins de symétrie à celui qui en possède le plus, ces systèmes sont : le système triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, trigonal, hexagonal et cubique. Ces

systèmes peuvent être sous-divisés en ce que l'on appelle des groupes ponctuels de symétrie. Il s'agit, en géométrie, d'un groupe de symétrie, composé d'isométries, c'est-à-dire d'applications linéaires laissant invariants les distances et les angles et, dans le cas du groupe ponctuel de symétrie, les isométries laissent au moins un point fixe. En cristallographie, un nom plus fréquemment utilisé pour le "groupe ponctuel de symétrie" est "classe de cristaux". Il existe 32 classes de cristaux.

Comme le montre la figure I.5, parmi les 32 classes de cristaux, 11 d'entre eux sont centrosymétriques. Ils ne possèdent alors aucune propriété liée à la polarisation ferroélectrique. Si l'on applique, par exemple, une contrainte uniforme pour un tel cristal centrosymétrique, le faible mouvement de charge est distribué de façon symétrique autour du centre de symétrie. Ainsi, les déplacements relatifs de charges sont complètement compensés à l'échelle macroscopique. L'application d'un champ électrique, quant à lui, produit bien une contrainte, mais cette contrainte est inchangée si l'on renverse le champ électrique extérieur. En d'autre terme, l'effet est quadratique. Cette propriété est appelé **électrostriction** et apparaît naturellement dans tous les matériaux, cristallins ou non.

B - 1)a.α] Piézoélectricité

Sur les 21 cristaux restants, tous sauf un présentent une polarisation lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Cet effet et sa proposition contraposée, c'est-à-dire que l'application d'un champ induit une contrainte dans le matériau, est :

- linéaire
- réversible, i.e. que l'inversion du paramètre d'excitation conduit à l'inversion de la réponse à cette excitation.

Ceci est appelé l'effet piézoélectrique.

B - 1)a.β] Pyroélectricité

Sur les 20 cristaux piézoélectriques, 10 présentent un axe de polarisation unique. Ces cristaux sont dits polaires car ils présentent une polarisation spontanée (cf. partie A]). Généralement, cette polarisation spontanée ne peut être détectée par les charges à la surface du cristal car, contrairement à son équivalent magnétique, le champ dépolarisant qui résulte d'une telle distribution de charge peut être compensé par la circulation de charges libres dans le cristal et dans le milieu avoisinant. Cependant, la polarisation spontanée dépend généralement de la température et son existence peut être détectée par l'observation d'une circulation de charges depuis une surface vers l'autre avec le changement de température. Cet effet est appelé l'effet pyroélectrique et, selon cette définition, il y a 10 classes de cristaux pyroélectriques.

B - 1)a.γ] Ferroélectricité

Un cristal ferroélectrique est alors défini comme étant :

- un cristal diélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique
- un cristal possédant deux états orientationnels (état de polarisation) ou plus en l'absence de champ électrique extérieur (polarisation spontanée).
- On peut passer d'un état à un autre en appliquant un champ électrique extérieur.
- Ces états sont énantiomorphes (i.e. que les mailles élémentaires cristallines sont des images miroir qui ne peuvent être superposées); la seule différence entre ces états est alors la polarisation en l'absence de champ extérieur.

Outre cette définition du **cristal ferroélectrique**, qui provient des travaux de synthèse de Lines et Glass [14] dans les années 70, on retrouve bien plus souvent une définition plus générale du **matériau ferroélectrique** qui proviendrait de théories plus "modernes" de la ferroélectricité. Un matériau ferroélectrique est alors défini comme un matériau possédant une polarisation spontanée, dont la direction de polarisation peut être modifiée sous l'action d'un champ électrique et renversée de façon réversible.

Les matériaux ferroélectriques sont alors caractérisés par:

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

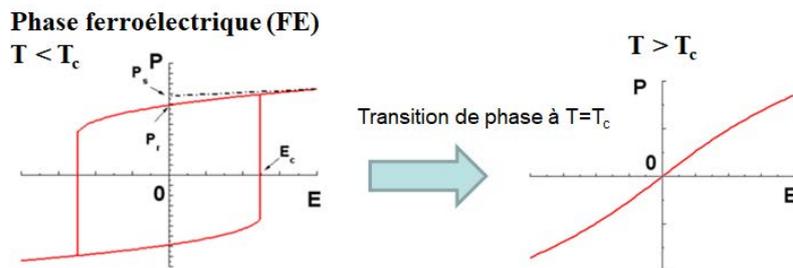


FIGURE I.6 – Courbe caractéristique de la polarisation en fonction du champ appliqué d'un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique ($T < T_c$) et lorsqu'il cesse d'être ferroélectrique ($T > T_c$). [15]

- Leur température de Curie T_c : ils sont ferroélectriques pour $T < T_c$ et cessent de l'être pour $T > T_c$ (Figure I.6).
- Leur polarisation rémanente P_r , qui est la valeur de la polarisation à champ nul.
- Leur champ coercitif E_c , qui est la valeur du champ à appliquer pour renverser la polarisation (dans le cas idéal).
- Leur polarisation à saturation P_s .

B - 1)b) Classification des ferroélectriques

D'après ce que l'on a vu, pour un matériau ferroélectrique, lorsque sa température est supérieure à la température de Curie, le matériau est censé se comporter comme un diélectrique "classique". On distingue alors les ferroélectriques de type "ordre-désordre" et les ferroélectriques "displacifs".

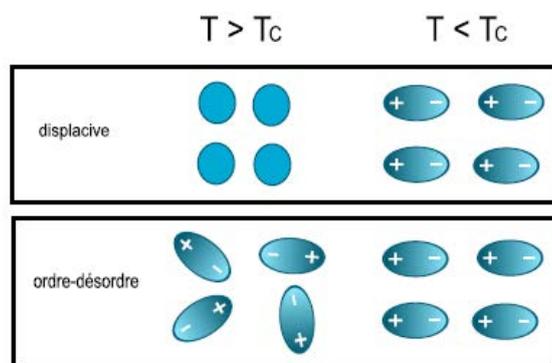


FIGURE I.7 – Transitions microscopiques. [21]

Pour le type ordre-désordre, lorsque l'on dépasse la température de Curie, les "cellules élémentaires" portent toujours un moment dipolaire non-nul, mais orienté aléatoirement. Le caractère aléatoire conduit alors à une polarisation nulle en moyenne. Le comportement est alors analogue aux ferromagnétiques.

Pour le type displacif, le moment dipolaire porté par les "cellules élémentaires" diminue lorsque la température augmente jusqu'à devenir nul à la température de Curie. Dans les matériaux solides et cristallins, cela se traduit généralement par un changement de phase depuis une phase non-centrosymétrique vers une phase centrosymétrique. C'est le cas notamment des perovskites $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (PZT) ou $BaTiO_3$ (BTO) qui passent de la phase tétragonale (auss appelé phase quadratique) non-centrosymétrique vers la phase cubique comme le montre la figure I.8.

Ce dernier point n'est pas à confondre avec la **ferroélasticité** qui est la propriété pour un matériau d'avoir une contrainte spontanée. Et lorsqu'un matériau ferroélastique est soumis à une

contrainte, un changement de phase va s'opérer d'une phase stable vers une autre phase stable de même ou de différente structure cristalline. La ferroélasticité est une propriété plus générale de tous les matériaux ferroïques, et pas seulement les ferroélectriques. Un ferroélectrique, qu'il soit de type ordre-désordre ou displacif est forcément ferroélastique, mais l'inverse n'est pas vrai.

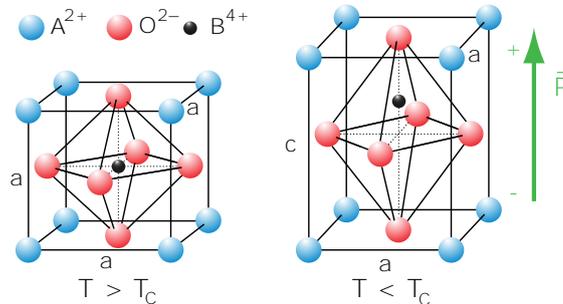


FIGURE I.8 – Structure perovskite, à gauche dans la phase cubique et uniquement diélectrique lorsqu'au-dessus de la température de Curie, et à droite dans la phase tétragonale (ou quadratique) et ferroélectrique lorsqu'en dessous de la température de Curie. [330]

B - 2] Mécanismes à l'origine de défaillances dans les applications utilisant des matériaux ferroélectriques

Dans cette section sont définis tous les phénomènes pouvant être observés lors de l'application de champs électriques extérieurs afin d'obtenir un ou plusieurs cycles d'hystérésis P-E pour les matériaux ferroélectriques. Cinq grands phénomènes de défaillances peuvent être envisagés :

- L'effet "wake-up", signifiant réveil en français
- "L'imprint", signifiant imprimer en français
- La fatigue
- Une endurance faible
- Une faible rétention

On pourrait aussi ajouter les fuites et le claquage (qui sont par ailleurs en lien avec les cinq phénomènes précédemment cités), mais ces phénomènes seront détaillés plus tard dans le manuscrit. Nous reviendrons sur l'ensemble de ces effets dans les chapitres suivants.

B - 2)a] Processus de retournement de la polarisation

Afin de comprendre les mécanismes de défaillance d'un dispositif ferroélectrique, nous avons besoin d'en comprendre un peu plus sur le retournement de la polarisation.

Les processus régissant le retournement de la polarisation sont particulièrement complexes et il ne semble pas que tous les matériaux ferroélectriques soient régis par un mécanisme universel.

De façon générale, deux processus de retournement de la polarisation sont néanmoins envisagés pour les matériaux ferroélectriques [17, 59] :

1. Le déplacement des parois de domaines : il existe des domaines antiparallèles préexistants; un champ extérieur fait avancer la paroi entre ces domaines de façon à ce qu'un des domaines viennent "grignoter" du volume à son voisin de polarisation opposée
2. La nucléation et/ou croissance de domaines

Shur et al. [57] ont notamment proposé en 2006 une revue des principaux aspects de la cinétique des domaines ferroélectriques. Cependant, ils ont principalement étudié les cas du LiNbO_3 et du LiTaO_3 et leurs films sont très épais en comparaison des nôtres.

A noter aussi que les deux modèles sont décrits par le modèle de Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) [60–62] et le modèle de "renversement limité par la nucléation" ("nucleation-limited-switching" (NLS)) [63, 64].

B - 2)b) L'effet Wake-up

On parle de "wake-up" (réveil) car le matériau devient "de plus en plus ferroélectrique". Il s'agit concrètement de l'augmentation de la polarisation rémanente, P_r , lorsque l'on répète des mesures de cycle d'hystérésis. C'est un effet des plus problématiques puisque P_r n'est pas constante et il existe plusieurs hypothèses qui décrivent son origine dans le cas des matériaux à base HfO_2 . Cet effet serait aussi présent dans les PZT polycristallins.

B - 2)c) Fatigue

Il s'agit de l'effet inverse de l'effet wake-up. Il s'agit donc d'une diminution de la polarisation rémanente. Cet effet apparaît avant claquage et serait relié à l'augmentation de la taille d'un ou plusieurs filaments conducteurs, par exemple tels que ceux décrits dans [22].

B - 2)d) Endurance

L'endurance n'est pas définie que pour les matériaux ferroélectriques. Elle peut être définie pour n'importe quel composant ayant la possibilité de claquer lors de l'application de tensions. Son unité est le nombre de cycles.

B - 2)e) Imprint

L'imprint correspond à la faculté que possède un ferroélectrique de pouvoir stabiliser un état particulier dans lequel le matériau a été amené et qui conduit à une perte de rétention dans l'état opposé. [58] L'imprint implique la modification du champ coercitif.

De nombreux modèles ont été imaginés pour expliquer l'origine de l'imprint. Higaishi et al. [59] les ont classés en "modèles de piégeage" ("pinning models") [65–68] et "modèle sans piégeage" ("not a pinning model") tel que le modèle de couche graduée ("graded layer model") [65] et le modèle d'injection de charge ("charge injection model"). [69, 70] Les scénarii d'expansion de domaines décrits au paragraphe B - 2)a) conduisent alors à des modèles de "piégeage de paroi de domaine" ("domain wall pinning models") [65, 66] et à un modèle de "piégeage de germe de domaines" ("domain seed pinning model") [67]. Nous reviendrons sur l'imprint au chapitre VII

B - 2)f) Relaxation et Rétention

La rétention correspond au nombre d'années où la polarisation peut être conservée, lorsque le matériau n'est soumis à aucune perturbation extérieure (notamment à un champ électrique extérieur). Des phénomènes de relaxation conduisent à la perte de polarisation au bout d'un certain temps. Les standards de la microélectronique imposent qu'un composant ait une durée de vie de 10 ans à 85 °C. Comme il est impossible d'attendre 10 ans pour mesurer à nouveau les paramètres caractéristiques de notre matériau, en général on mesure la polarisation, la charge ou le courant de retournement de la polarisation de notre matériau par intervalle de temps régulier, et l'on extrapole les données afin d'estimer la durée de vie du matériau.

C] Définition succincte de l'antiferroélectricité

L'observation, pour la première fois, d'une double courbe d'hystérésis, caractéristique des matériaux antiferroélectriques, remonte à 1951 par Shirane et al. [16]

Nous avons vu que dans un cristal ferroélectrique, il existe une polarisation spontanée. Dans un matériau antiferroélectrique, on peut définir des sous-réseaux qui possèdent eux aussi une polarisation spontanée, mais la polarisation de chaque sous-réseau voisin se fait dans des directions antiparallèles. La polarisation spontanée de chaque sous-réseau est donc différente de zéro mais la somme des polarisations spontanées du réseau aboutit à une polarisation nulle en moyenne. Lorsque l'on augmente le champ électrique appliqué (en valeur absolue), les moments vont commencer à s'aligner suivant ce champ à partir d'une certaine valeur et on va obtenir un cycle d'hystérésis. A partir d'un certain champ, le matériau se comporte donc comme un ferroélectrique.

C'est ce que l'on peut voir sur la figure I.9.

Tout comme les ferroélectriques, les antiferroélectriques possèdent une température de Curie, T_C , à partir de laquelle ils cessent d'être antiferroélectriques.

Dans les cas les plus simples, le réseau cristalin possède un centre de symétrie et une absence d'effet piézoélectrique.

L'exemple le plus souvent utilisé comme archétype de matériau antiferroélectrique est sans conteste PbZrO_3 (PZO) [23, 323]. Cependant, beaucoup de théoriciens ne le considèrent pas comme un matériau obéissant aux définitions strictes de l'antiferroélectricité, et d'autres matériaux mériteraient peut-être d'être cités à titre d'exemple de matériaux antiferroélectriques correspondant parfaitement à la théorie. Il est souvent bien compliqué d'avoir une définition unique de matériaux antiferroélectriques et leur théorisation semble moins avancée que celle des ferroélectriques.

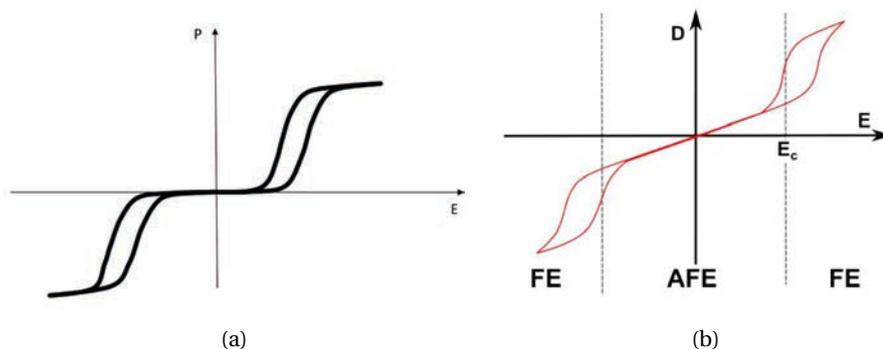


FIGURE I.9 – Courbes caractéristiques de (a) la polarisation (b) le déplacement électrique en fonction du champ électrique appliqué pour un matériau antiferroélectrique à $T < T_C$. (a) [332] et (b) [16].

On peut noter sur la courbe I.9 que c'est la courbe (b) qui est observée si l'on ne retire pas la contribution due au courant displacif (ou partie diélectrique) dans le matériau. Nous reviendrons sur ces considérations au chapitre II section D - 5].

D] Applications

J'ai défini la plupart des termes, concernant la ferroélectricité, qui vont m'être utiles dans ce manuscrit. Dans cette section, je vais donc donner un certain nombre d'éléments de contexte qui seront complétés aux chapitres suivants. J'expliquerai le fonctionnement des applications visées par les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 . La liste se voulant la plus exhaustive possible, je décrirai les applications de nos recherches avec précision (en particulier les FRAM), tandis que la description d'autres applications sera simplifiée.

D - 1] Contexte au début du XXI^e siècle

D - 1)a] Histoire "brève" des diodes à vide jusqu'à la fin de la loi de Moore

On fait généralement remonter l'invention des premiers dispositifs de commutation en lien avec la nanoélectronique moderne à l'invention, brevetée en 1904, des diodes à vide par John Ambrose Fleming et en particulier une fois alimentées par une grille amplificatrice inventée en 1906 par Lee De Forest. [30] Cette grille que l'on peut voir dans un dispositif à titre d'exemple figure I.10 donnera d'ailleurs son nom à la grille de contrôle du transistor MOSFET que je présenterai dans les sections suivantes.

Dans les années 1920, la galène (PbS) est utilisée dans des diodes métal/semiconducteur, et en 1942 on utilise le germanium (Ge) dans les premières diodes PN, qui donneront lieu à l'invention du transistor bipolaire à jonction NPN (en Ge), réalisé par Bardeen, Brattain et Shockley. [33] Ils obtiendront le prix Nobel pour cette invention en 1956.

Jusque dans les années 50, les triodes (cf. figure I.12) présentent un défaut majeur. On chauffe

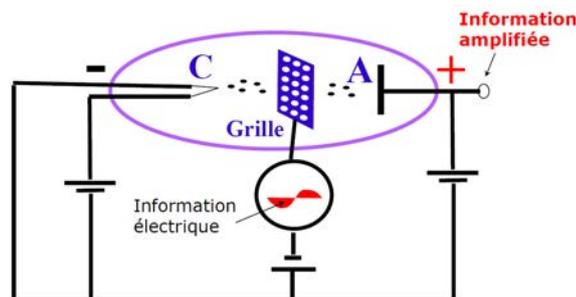


FIGURE I.10 – Triodes : les électrons dans le vide. [3]

pour libérer les électrons dans le vide. Les premiers transistors à apparaître sur le marché sont donc les transistors bipolaires, car ils présentent alors une économie d'énergie certaine puisqu'il n'est plus nécessaire de les chauffer pour libérer les électrons. Cependant la commande (la base) reste en contact avec le flux d'électrons, ce qui semble impliquer une consommation d'énergie trop importante pour les dispositifs modernes tels que nous les utilisons aujourd'hui.

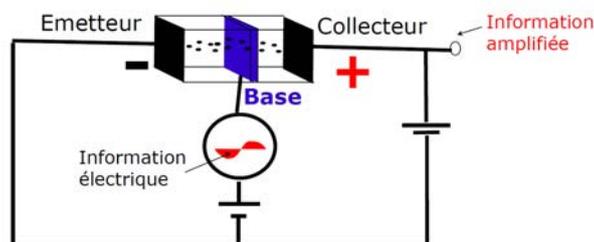


FIGURE I.11 – Transistor bipolaire : principe général. [3]

Entre 1925 et 1930, Julius E. Lilienfeld propose une réponse à la consommation des tubes à triodes. Parmi ses différents brevets, il jette les bases des transistors à effet de champ. [34]

En 1960, D. Kahng et M. Attala réalisent le premier MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) grâce à l'utilisation d'oxyde de silicium thermique. Et enfin, en 1963 l'invention de la technologie CMOS par F. Wanlass, chez Fairchild permet définitivement d'entrer dans "l'âge du silicium". [35]

En 1965, Gordon E. Moore, un des trois fondateurs d'Intel, qui travaille alors lui aussi chez Fairchild Semiconductor constate que la « complexité des semi-conducteurs proposés en entrée de gamme » doublait tous les ans à coût constant depuis 1959. [31] Il postulait la poursuite de cette croissance (en 1965, le circuit le plus performant comportait 64 transistors). Cette augmentation exponentielle fut rapidement nommée « loi de Moore » ou, compte tenu de l'ajustement ultérieur, « première loi de Moore ».

En 1974, Dennard, dont nous reparlerons dans la partie D - 1)b.γ], sur le modèle de Moore, crée une loi empirique qui portera plus tard son nom, la loi de Dennard. [37] Il remarque que la taille des transistors diminue de 30% à chaque nouvelle génération technologique. Cela a d'autres implications que Dennard détaille dans son article [37] mais qui ne vont pas nous intéresser plus ici.

En 1975, Moore réévalua sa prédiction [32] en posant que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium double tous les deux ans. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une loi physique mais seulement d'une extrapolation empirique, cette prédiction s'est révélée étonnamment exacte. Entre 1971 et 2001, la densité des transistors a doublé chaque 1,96 année. Cela a conduit à diviser la taille de la grille par environ 1,3 toutes les 1,96 année. On est passé d'une taille de grille dans les années 1970 d'environ 1 μm à des technologies à taille de grille qui tendent vers le sub-28 nm de nos jours. Aujourd'hui, les microprocesseurs ont plus d'un milliard de transistors sur une puce d'environ 1,5 cm de côté.



FIGURE I.12 – Nombre de transistors en fonction de l'année. On remarque que l'évolution suit la loi de Moore.

Cette diminution de la taille de grille ne s'est pas faite sans l'augmentation d'effets préjudiciables aux applications électroniques. Ces aspects vont être discutés dans la partie suivante qui décrit le fonctionnement du MOSFET et de l'inverseur CMOS.

D - 1)b] Inverseur CMOS, DRAM et mémoires flash

D - 1)b.α] Inverseur CMOS

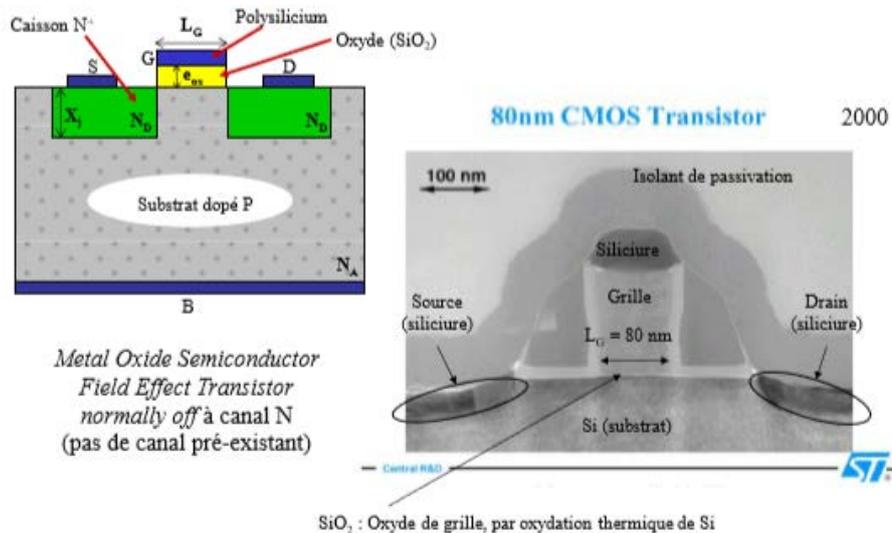


FIGURE I.13 – MOSFET 2D datant de l'an 2000 de chez STMicroelectronics illustrant les principes de bases. [4]

Le transistor est majoritairement utilisé en tant qu'interrupteur commandé. Il permet à un signal électrique de faible puissance de contrôler un signal de forte puissance. Il peut fonctionner en analogique (en tant qu'amplificateur par exemple) ou en numérique (interrupteur ON / OFF).

L'architecture du transistor MOSFET dans le cas du NMOS est présentée figure I.13. Notons alors les paramètres suivants :

- L_G la longueur de grille
- C_{Ox} la capacité de l'oxyde
- V_G ou V_{GS} la tension appliquée entre la grille et la source
- V_T la tension de seuil

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

- V_D ou V_{DS} la tension appliquée sur la source et le drain
- V_{Dsat} la tension de saturation de V_D

On définit généralement trois régimes de fonctionnement du MOSFET :

- $V_{GS} < V_T$: le régime bloqué, $I_D \approx 0$
- $V_{GS} > V_T$ et $0 < V_{DS} < V_{Dsat}$: régime "ohmique" ou "linéaire"
- $V_{GS} > V_T$ et $V_{DS} > V_{Dsat}$: régime source de courant ou saturé

On peut aussi définir un cas supplémentaire qui correspond à un pincement lorsque $V_{DS} = V_{GS} - V_T = V_{Dsat}$ (cf. figure I.14).

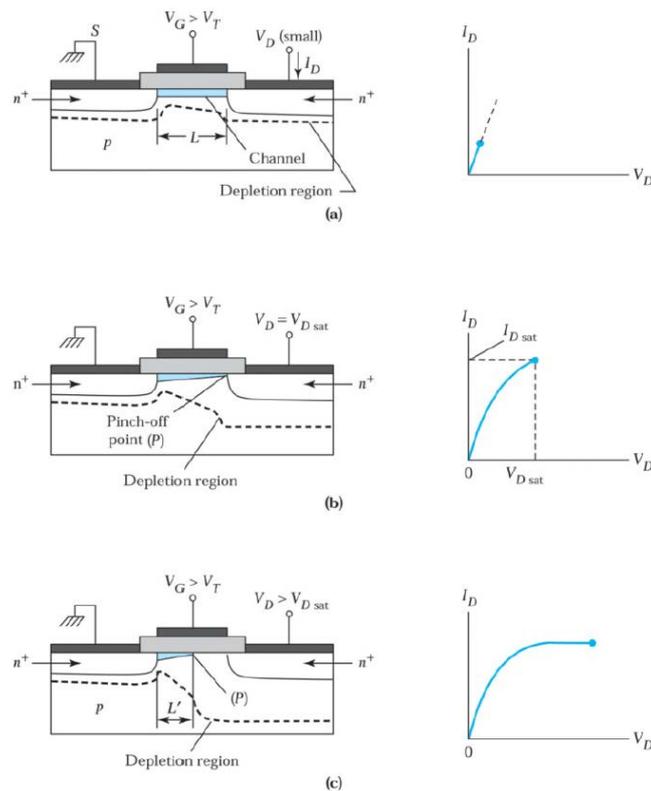


FIGURE I.14 – Opérations du MOSFET et caractéristique de sortie $I_D(V_D)$: (a) basse tension V_D ; (b) début de la saturation. Le point P indique le point de pincement ; (c) après saturation. [13]

La figure I.15 présente le circuit d'un inverseur CMOS.

Remarque : une Static Random Access Memory ou SRAM est en général constituée de deux inverseurs CMOS auquel on ajoute encore deux transistors. Donc de six transistors au total. Il existe aussi des SRAM avec quatre transistors et deux résistances.

Dans le cas général, rappelons que la constante de temps d'un circuit RC est :

$$\tau = RC = \frac{U}{I} C \quad (I.8)$$

On note V_{DD} la tension d'alimentation de l'inverseur CMOS, C_L la capacitance du condensateur sur la figure I.15 et I_{ON} l'intensité du courant à saturation du transistor NMOS. La rapidité du système est reliée à la décharge du condensateur et donc à sa constante de temps. Ainsi, la rapidité d'un inverseur CMOS est déterminée par son temps caractéristique :

$$t_p = C_L \frac{V_{DD}}{I_{ON}} \quad (I.9)$$

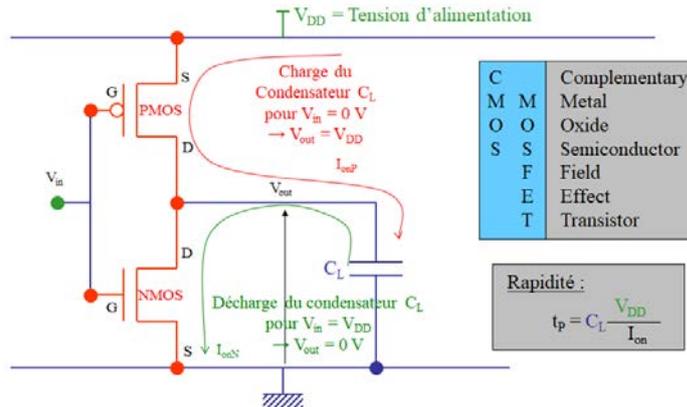


FIGURE I.15 – Fonctionnement de l'inverseur CMOS et rapidité de celui-ci. [4]

Par conséquent, si l'on désire augmenter la rapidité du système, il faut jouer sur les trois paramètres : C_L , V_{DD} et I_{on} .

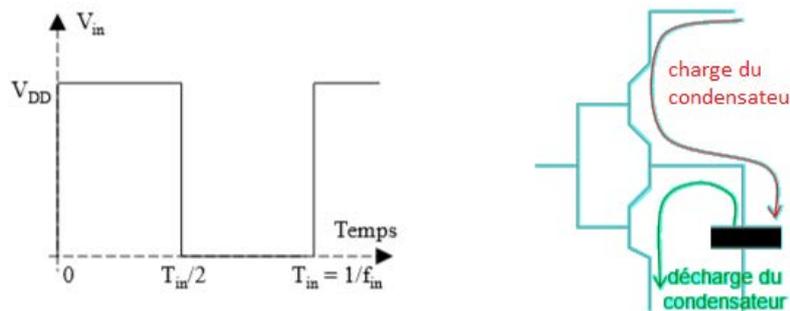


FIGURE I.16 – Paramètres permettant de calculer la puissance dissipée en dynamique. [4]

On peut montrer que la puissance dissipée en dynamique vaut :

$$P_{dyn} = C_L V_{DD}^2 f_{in} \quad (I.10)$$

Cela implique que si l'on cherche à augmenter la rapidité en augmentant C_L ou V_{DD} , cela revient à consommer plus d'énergie. De plus, modifier C_L modifie la fréquence de travail. L'idée à la base de la loi de Moore consiste donc à diminuer la longueur de grille L_G afin d'augmenter I_{ON} sans toucher à C_L et V_{DD} , et donc d'augmenter ainsi la rapidité du système.

Un autre point important est que la consommation d'énergie est surtout due à une consommation dite "vampire" du courant à l'état OFF (aussi appelée consommation statique). Elle représentait, en 2014, selon [71], 90% de la consommation du système de capteur d'un microcontrôleur (équivalent d'un microprocesseur des domaines tels que l'instrumentation, l'internet des objets, ...). Cette puissance statique a, de plus, tendance à augmenter avec la diminution du nœud technologique. Dans le cas d'un inverseur CMOS, elle s'écrit :

$$P_{stat} = V_{DD} I_{off} \quad (I.11)$$

Or, diminuer L_G génère le risque d'augmenter I_{OFF} par augmentation des courants de fuites. Différents mécanismes d'origine quantique sont possibles. Nous y reviendrons à la section suivante, au chapitre IV, section A], ainsi qu'en conclusion, section I]. En diminuant L_G , la loi de Moore se heurte donc à un premier problème.

Optimiser un inverseur CMOS consiste donc à augmenter I_{ON} (augmente la rapidité du CMOS), diminuer I_{OFF} (diminue la consommation à l'état OFF) et diminuer V_{DD} (diminue la

consommation d'énergie dans les états ON et OFF).

D - 1)b.β] Fin de la course au "high performance"

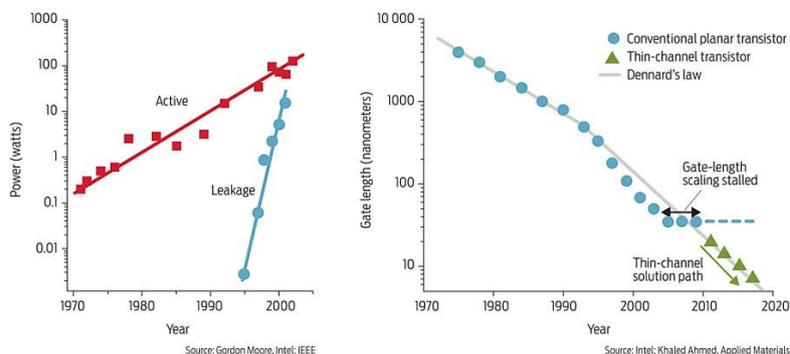


FIGURE I.17 – Augmentation des fuites avec l'augmentation de la puissance active à gauche. Diminution de la taille de la grille des transistors à droite. [36]

La figure I.17 montre l'augmentation des fuites avec l'augmentation de la puissance active à gauche. Ceci est à comparer avec la diminution de la taille de grille des transistors à droite. En effet, comme expliqué au paragraphe précédent, les courants de fuites n'ont cessé d'augmenter avec la diminution de la taille des transistors jusqu'à atteindre une limite entre 2005 et 2007. Ainsi comme le montre la figure I.18, la vitesse des processeurs a cessé d'augmenter à cette date et d'autres stratégies ont été adoptées pour y remédier.

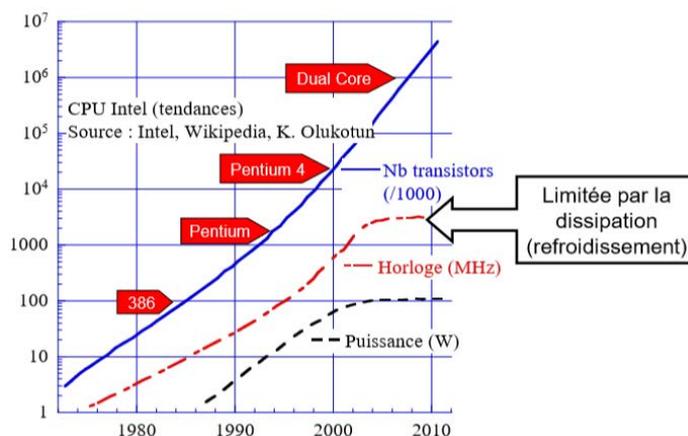


FIGURE I.18 – Performance des processeurs INTEL jusqu'en 2010. [4]

Aux environs de l'année 2005, c'est donc la fin de la course à la haute performance (HP) qui consiste à faire diminuer la grandeur $C_L V_{DD}^2 / I_{ON}$. C'est dans ce cadre que les premiers transistors ayant pour oxyde de grille du HfO_2 apparaissent. Mais nous y reviendrons dans le chapitre IV, section A]. A cette date on va se mettre à privilégier plutôt les approches :

- Low Operating Power (LOP) : $C_L V_{DD}^2 f_n$ diminue
- Low Standby Power (LSTP) : $V_{DD} I_{OFF}$ diminue

On ne s'en rendait pas forcément compte au début du XXI^e siècle, mais ces approches s'inscrivent dans des problématiques de gestion de l'énergie, de gestion des ressources et d'enjeux environnementaux à l'échelle planétaire.

On classe aussi parfois les approches visant à en finir avec la loi de Moore en approche "More than Moore" et "Beyond CMOS". Selon [334], la démarche More than More propose de partir des besoins de l'application puis de trouver les solutions techniques pour les satisfaire. Il n'y a pas nécessairement de miniaturisation. Des exemples de pistes explorées sont : changer de matériaux,

d'architecture de circuit, de méthode de conception, ajout de nouvelles fonctionnalités etc. La démarche beyond CMOS consiste, quant à elle, à continuer de diminuer la taille mais en changeant de paradigme physique. Les transistors à jonction tunnel ou de nombreux dispositifs de spintronique font, à titre d'exemple, partis de cette seconde catégorie.

D - 1)b.γ] DRAM

En 1968, Dennard invente la mémoire Dynamic Random Access Memory ou DRAM. [38] L'architecture actuelle et son schéma électrique équivalent sont représentés sur la figure I.19. L'architecture DRAM est donc une architecture 1 Transistor - 1 Condensateur ou 1T-1C.

Sur le schéma électrique I.19, I_f représente les courants de fuites. La miniaturisation des composants a entraîné des fuites importantes au niveau du condensateur, ce qui implique un rafraîchissement régulier. Le transistor va autoriser l'écriture ou la lecture dans notre condensateur.

Une DRAM peut stocker plus de bits pour la même surface qu'une SRAM : un transistor couplé à un condensateur prend moins de place que 6 transistors. Cette mémoire est volatile puisque le condensateur ne conserve pas l'information sans tension appliquée.

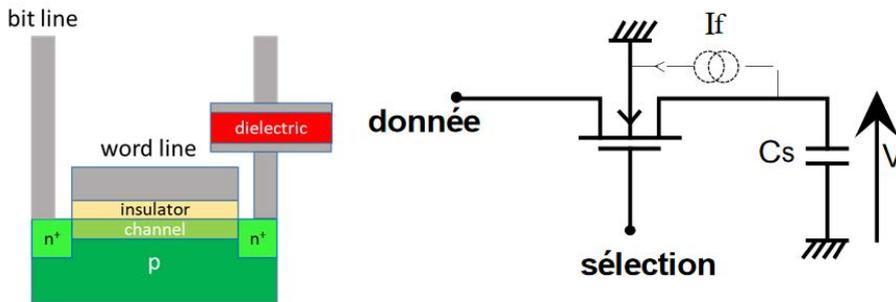


FIGURE I.19 – Architecture d'une DRAM à gauche et schéma électrique équivalent à droite

D - 1)b.δ] Mémoires flash

La figure I.20 présente une classification des différents types de mémoires à semi-conducteurs. On vient de voir que SRAM et DRAM sont, toutes deux, des mémoires volatiles. La mémoire flash est, quant à elle, une mémoire non-volatile. Elle a été inventée par Fujio Masuoka lorsqu'il travaillait chez Toshiba en 1980, bien que le brevet de la mémoire date de 1985. [41] D'après Toshiba, le nom "flash" a été suggéré par le collègue de Masuoka, Shōji Ariizumi, car le processus d'effacement de la mémoire lui rappelait le flash d'un appareil photo. Masuoka présenta la première NOR flash en 1984 [39] et la première NAND flash en 1987. [40]

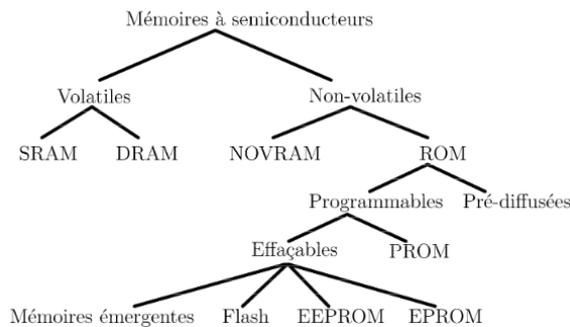


FIGURE I.20 – Classification des différents types de mémoires à semi-conducteurs.

L'architecture de la mémoire flash repose sur l'introduction d'une grille flottante au milieu de l'oxyde de grille d'un MOSFET (figure I.21). On a alors deux couches d'oxydes : un oxyde d'interpoly et un oxyde tunnel.

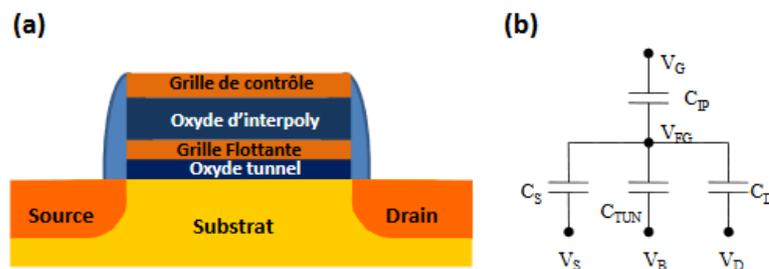


FIGURE I.21 – (a) Structure d'une cellule mémoire flash. (b) Schéma électrique associé. [42]

Le principe de fonctionnement de cette mémoire consiste soit à injecter, soit à retirer des électrons de la grille flottante. Si on charge la grille, on écrit un "1" logique et si on décharge ou plutôt on "efface" la grille, on écrit un "0" logique. Les mécanismes de charge ou d'écriture de la mémoire sont présentés figure I.22 et les mécanismes de décharge ou d'effacement de la mémoire sont présentés figure I.23.

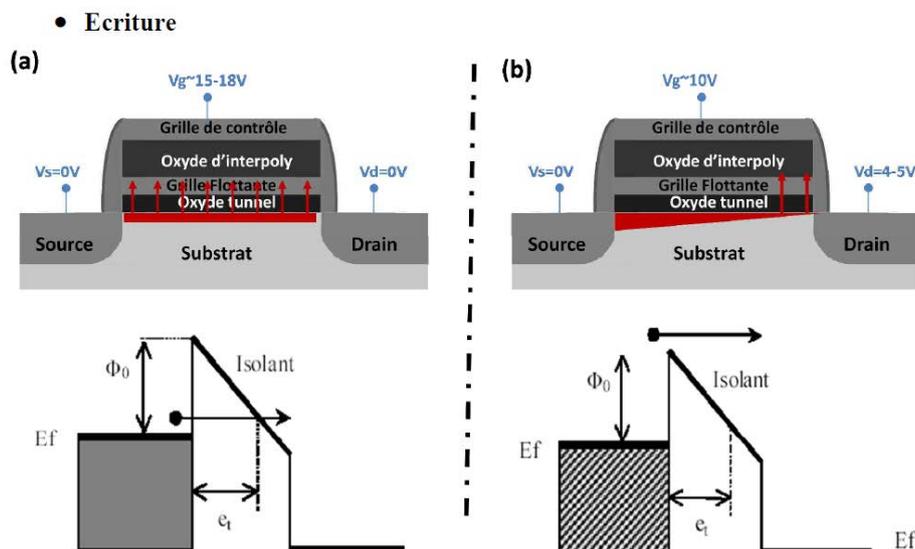


FIGURE I.22 – Les deux mécanismes d'écriture d'une mémoire Flash: (a) par effet tunnel Fowler-Nordheim (b) par injection d'électrons chauds. [42]

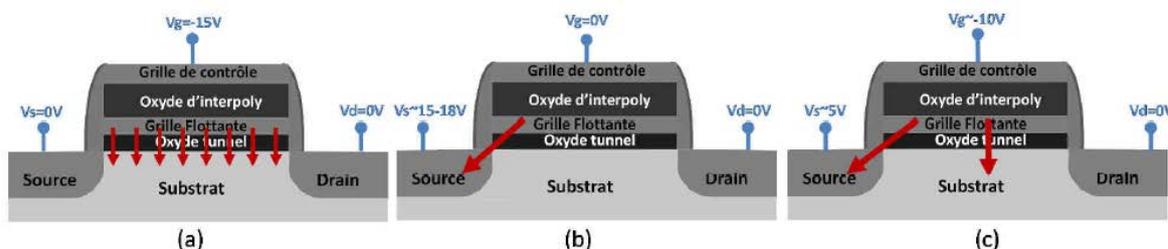


FIGURE I.23 – Différents mécanismes d'effacement d'une mémoire FLASH : (a) par le canal ; (b) par la source ; (c) mixte grille-source. [42]

Ensuite, la lecture est effectuée en appliquant une tension comprise entre la tension de seuil de la cellule non chargée et de la cellule chargée. Le transistor est alors soit dans l'état conducteur, soit dans l'état bloqué, selon la charge présente dans la grille flottante. Si il y a des charges dans la grille flottante, elles écrantent le potentiel appliqué sur la grille de contrôle lors de la lecture et provoquent un décalage de la tension de seuil vers les tensions positives (figure I.24).

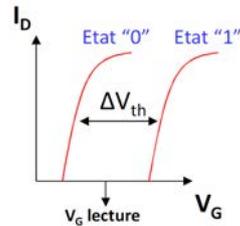


FIGURE I.24 – Caractéristique I_D - V_G d'une cellule mémoire selon son état écrit ou effacé. [42]

D - 2] Applications mémoires : fonctionnement

D - 2)a] Introduction

En 1952, dans sa thèse de master au MIT, Dudley Allen Buck imagine la première mémoire ferroélectrique, [43] à peine 5 ans après l'invention du premier transistor bipolaire et onze ans avant l'invention de la technologie CMOS. Mais un large développement ne s'opère pas avant les années 80, qui aboutit à un important travail en 1991 effectuée par la NASA [44] avec des mémoires adressées optiquement. Ce n'est qu'en 1998 que Hyundai Electronics (aujourd'hui SK Hynix) développera enfin des FRAM à des fins commerciales. [333]

De nos jours, de très nombreux fabricants de semiconducteurs travaillent sur les mémoires ferroélectriques. On peut citer par exemple : Ramtron dont les produits sont en fait en majeure partie fabriqués par Fujitsu, Texas Instrument et IBM, Seiko-Epson, Samsung, Matsushita, Oki, Toshiba, Infineon, Hynix, Symetrix, etc. De plus, des projets sur HfO_2 ferroélectrique sont actuellement en cours chez presque tous les grands fabricants de semiconducteurs. Nous savons que nos partenaires européens ont travaillé ou travaillent avec GlobalFoundries, et j'ai moi-même travaillé en collaboration, au cours de ma thèse, avec un projet financé par l'Union Européenne, dont STMicroelectronics fait partie. [337]

D - 2)b] Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)

Nous allons ici détailler le fonctionnement des FRAM. Nous nous concentrerons sur une architecture de FRAM utilisant des cellules 1 Transistor - 1 Condensateur (1T-1C) compte tenu du fait que nos réalisations, comme on le verra à partir du chapitre V, sont des condensateurs métal/isolant ferroélectrique/métal (MFM).

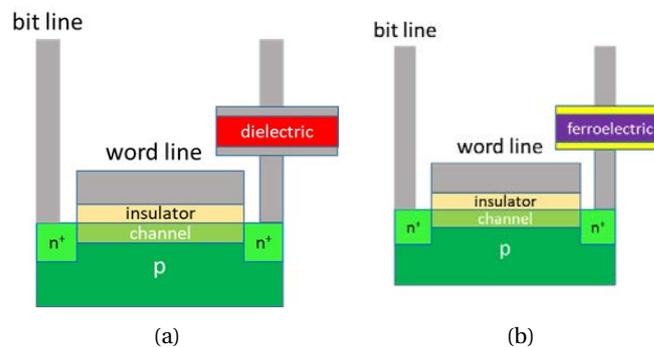


FIGURE I.25 – Architecture d'une cellule 1T-1C : comparaison entre l'architecture (a) DRAM et (b) FRAM.

Comme on peut le voir sur la figure I.25(a), une mémoire vive dynamique en français ou Dynamic Random Access Memory (DRAM) fonctionne dans son architecture la plus simple avec un transistor et un condensateur (1T-1C) métal/isolant diélectrique/métal (MIM). Lorsque le transistor est à l'état ON, le condensateur se charge et lorsque le transistor passe à l'état OFF, la décharge du condensateur génère un courant qui sera réinjecté dans le système global. A l'état ON, la polarisation aux bornes du condensateur est donc induite et disparaît à l'état OFF. Une FRAM copie cette

architecture mais on remplace la partie condensateur MIM par un condensateur MFM, comme on peut le voir sur la figure I.25(b). Le ferroélectrique va alors conserver la polarisation à l'état OFF.

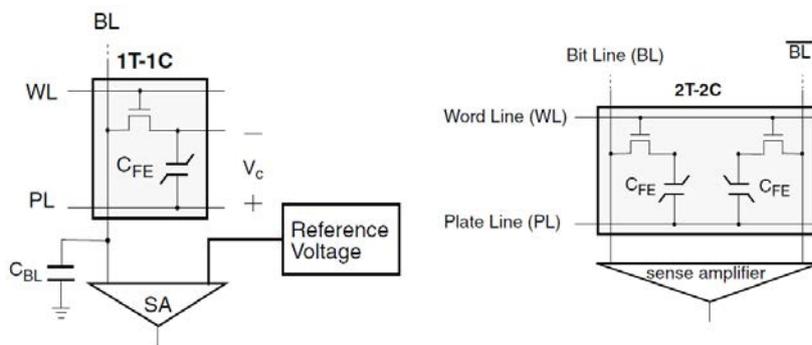


FIGURE I.26 – Cellule mémoire 1T-1C à gauche et 2T-2C à droite reliées au système d'écriture et de lecture. [28]

La figure I.26 correspond au schéma électronique de cellules FRAM 1T-1C et 2T-2C.

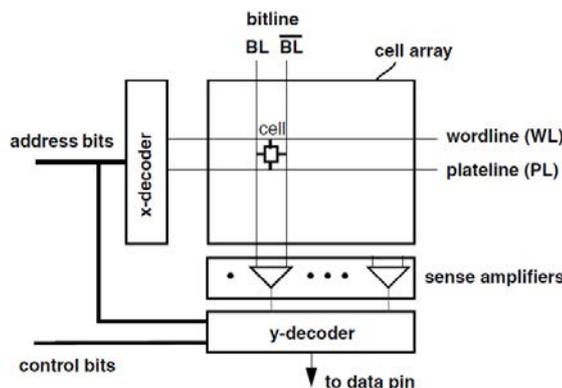


FIGURE I.27 – Diagramme en bloc d'une architecture générale FRAM. [28]

La figure I.27 présente le diagramme en bloc pour une FRAM. Cette architecture est en fait la même pour toutes les mémoires à semiconducteurs tels que les SRAM, DRAM, les "Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory" (EEPROM), et les mémoires flash. La seule distinction est l'utilisation d'une "plateline" dans l'architecture. Les termes "wordline" (WL) et "plate-line" (PL) désignent en fait des sources de tension. L'information est récupérée le long de la bitline (BL) et analysée par l'électronique de décodage (les "sense amplifiers" et "y-decoder" de la figure I.27).

Le système de transmission de l'information fonctionne, de façon schématique, grâce à un tableau de cellules (ou "cell array") tel que celui de la figure I.28. Ce tableau est constitué de cellules ayant des coordonnées (x,y), les cases mémoires. On cherche alors à écrire et lire dans ces cases mémoires.

L'information est tout d'abord envoyée par un bit d'adresse. Ce bit d'adresse va être traduit par un premier décodeur qui donne la coordonnée en x. Dans notre exemple, le décodeur en x traduit le bit d'adresse par la coordonnée : 0011 (soit $x=3$, i.e. la 4^{ème} ligne de cases mémoires en base 10). La sélection de l'adresse 0011 se fait par l'intermédiaire d'une paire : WL et PL parmi 2r paires de lignes dans le tableau. La WL et la PL envoient un signal sur toute la ligne indiquée, pendant que les autres lignes restent inactives. Toutes les cellules de la ligne active envoient alors leurs signaux verticalement le long des BL.

Sur les figures I.27 et I.28 la ligne \overline{BL} ne sert en réalité que dans une architecture 2T-2C. Cette architecture est deux fois moins dense que la 1T-1C mais permet un système de détection plus simple, comme on le voit sur la figure I.26.

Le signal disponible sur les BL est dirigé sur un ensemble d'amplificateurs de détection ("sense amplifiers") en parallèle. Ceux-ci estiment avec précision l'état d'une case mémoire. L'adresse de la colonne est alors utilisée pour sélectionner un sous-ensemble d'amplificateurs de détection qui, si possible, peut être aussi petit que un, parmi $2c$ colonnes afin de diriger le signal hors du système mémoire.

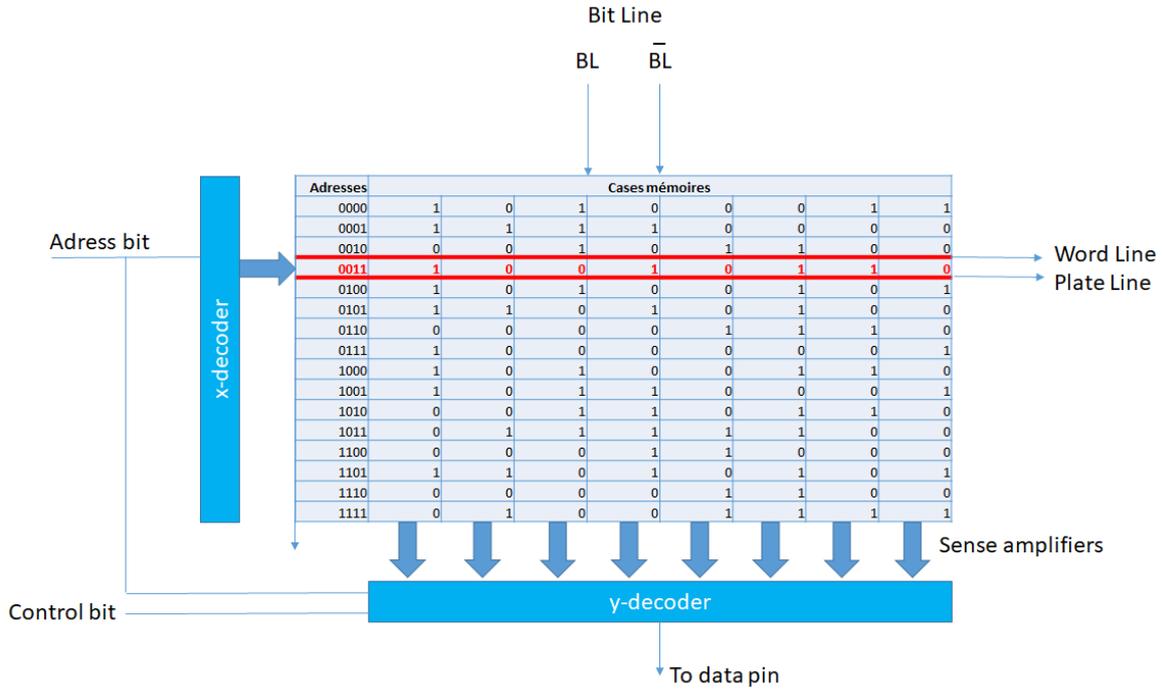


FIGURE I.28 – Représentation schématique du diagramme en bloc avec un exemple de ligne adressée par la WL et la PL concernant la ligne 0001 constituée de 8 cellules mémoire contenant chacune 1 bit d'information.

Une opération d'écriture est identique à l'opération de lecture, à ceci près qu'aucune donnée n'est fournie depuis l'extérieur du système pour conduire les bitlines sélectionnées. En d'autres termes, on ne veut pas récupérer d'information depuis les bitlines lors de l'opération d'écriture.

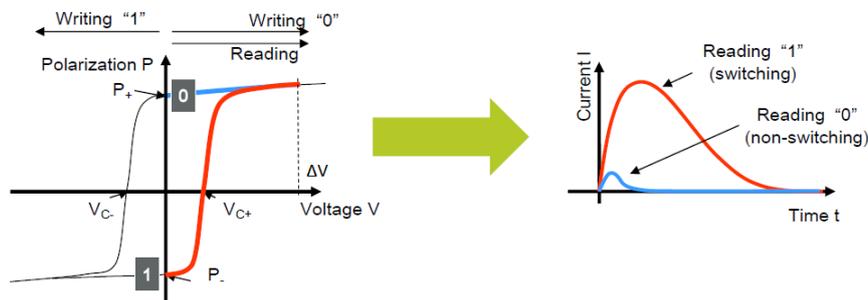


FIGURE I.29 – Description du fonctionnement d'une FRAM. [18]

A partir de cette description dégageons maintenant les paramètres mathématiques et physiques qui vont nous intéresser.

On écrit un "1" ou un "0" en envoyant une impulsion ΔV sur le ferroélectrique (cf. figure I.29):

- Si $\Delta V \stackrel{\text{def}}{=} V_+$, où $V_+ > V_{c+}$, $P = P_{s+}$, on écrit un "0"
- Si $\Delta V \stackrel{\text{def}}{=} V_-$, où $V_- < V_{c-}$, $P = P_{s-}$ on écrit un "1"

Pour la lecture, on envoie une impulsion positive $\Delta V = V_+$ quel que soit l'état dans lequel se trouve le ferroélectrique. On récupère alors l'information ΔV_{BL} (BL = "bit line").

1. Supposons tout d'abord que l'on est dans l'état "0". $\Delta V = V_+$ est non-switch. Donc :

$$\Delta V_{BL}("0") = \frac{1}{C_{\acute{e}q}} \int_{t=0}^{t=t(\Delta V)} i dt \quad (I.12)$$

où $C_{\acute{e}q} = C_{BL} + C_{FE}$ (cf. figure 1.27) où la valeur de C_{FE} ne change pas, que l'on soit dans l'état « 0 » ou « 1 » au départ.

2. Supposons maintenant que l'on est dans l'état "1". $\Delta V = V_+$ est switch. Donc :

$$\Delta V_{BL}("1") = \frac{1}{C_{\acute{e}q}} \left[\underbrace{\int_{t=0}^{t=t(\Delta V)} i dt}_{\text{Partie diélectrique} \approx 0} + \underbrace{\int_{t=0}^{t=t(\Delta V)} i dt}_{\text{Partie ferroélectrique}} \right] \quad (I.13)$$

On rappelle alors les formules :

$$Q = \int i dt = \int \vec{D} \cdot \vec{dS} \quad (I.14)$$

où :

— \vec{D} est le vecteur de déplacement défini par l'équation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (I.15)$$

— \vec{dS} est la surface élémentaire traversée par le courant i durant un temps élémentaire dt .

On a alors :

$$\Delta V_{BL}("1") \approx \frac{1}{C_{\acute{e}q}} \int \vec{D} \cdot \vec{dS} \quad (I.16)$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta V_{BL}("1") \approx \frac{1}{C_{\acute{e}q}} (|D_{s+}| + |D_{r-}|) S \quad (I.17)$$

avec :

— D_s le vecteur de déplacement à saturation.

— D_r le vecteur de déplacement rémanent, i.e. la valeur de $||\vec{D}||$ lorsque le champ électrique appliqué $\vec{E} = \vec{0}$.

Notons qu'il n'y a pas ici de confusion entre D_s et D_r . Sur une courbe d'hystérésis $D(E)$, la valeur de départ, pour la lecture d'un "1" logique, est bien D_{r-} tandis que la valeur d'arrivée correspond à D_{s+} . Le schéma de la figure 1.29 correspond à une version simplifiée de l'opération de lecture que l'on va détailler ci-dessous.

On va donc utiliser quelques hypothèses simplificatrices pour retrouver les données de la littérature.

(a)

$$D_s \approx D_r \quad (I.18)$$

(b)

$$\vec{D} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \quad (I.19)$$

Or, $\epsilon_0 \approx 8,85.10^{-12}$ F/m et, dans le cas du $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ (HZO), P est de l'ordre de $1,5 \times 10^{-1}$ C/m² et E est de l'ordre de 1×10^8 V/m. Ce qui conduit à :

$$\vec{D} \approx \vec{P} \quad (I.20)$$

(c)

$$P_{r+} = P_{r-} \text{ si la courbe d'hystérésis est parfaitement symétrique.} \quad (I.21)$$

Dans la littérature, on retrouvera donc :

$$\begin{aligned} \Delta V_{BL}("0") &<< \Delta V_{BL}("1") \\ \Delta V_{BL}("1") &\approx \frac{2P_r S}{C_{\acute{e}q}} \end{aligned} \quad (I.22)$$

On comprend alors pourquoi, dans une FRAM modèle 1T-1C, on dit souvent que le paramètre d'importance cruciale est la valeur de P_r . Celle-ci va en effet donner les performances principales de la FRAM.

Cependant, notons que dans notre cas, l'hypothèse (I.21) semble trop souvent approximative. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta V_{BL}("0") &<< \Delta V_{BL}("1") \\ \Delta V_{BL}("1") &\approx \frac{(|P_{r+}| + |P_{r-}|)S}{C_{\acute{e}q}} \end{aligned} \quad (I.23)$$

C'est la raison pour laquelle la plupart de nos axes dans la suite du manuscrit (chapitre V, VI et VII) reprendront la valeur $|P_{r+}| + |P_{r-}|$ qui semblent plus pertinente dans le cas d'une application FRAM compte tenu de nos données.

Les opérations de lecture et d'écriture qui conduisent à appliquer $\Delta V = V_{\pm}$ sur le condensateur MFM et, dans le cas de la lecture, à en récupérer l'information sur la bitline, sont en réalité assez complexes. Pour plus de détails, on se référera à l'ouvrage [28] qui donne les chronogrammes suivants : figure I.30 pour l'écriture et figure I.31 pour la lecture.

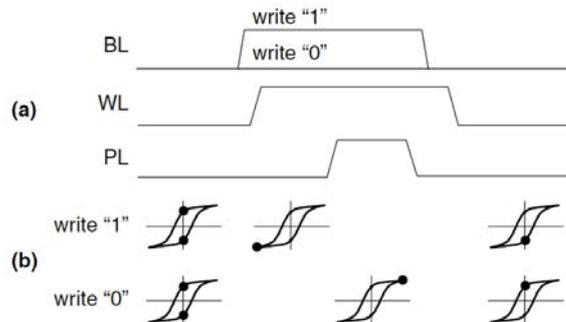


FIGURE I.30 – Opération d'écriture d'une FRAM : (a) chronogramme (b) états de polarisation correspondants. L'état initial n'affecte pas les états suivants lors de la séquence d'écriture. [28]

Enfin, notons qu'Ishiwara et al. [28] distinguent deux modes de détection nommés "step sensing" et "pulse sensing". Les figures I.30 et I.31 correspondent à un mode "step sensing". Le "step sensing" consiste à envoyer un pas de tension sur la PL puis à activer les amplificateurs de détection avant la fin de l'impulsion sur PL, tandis que le "pulse sensing" n'active les amplificateurs

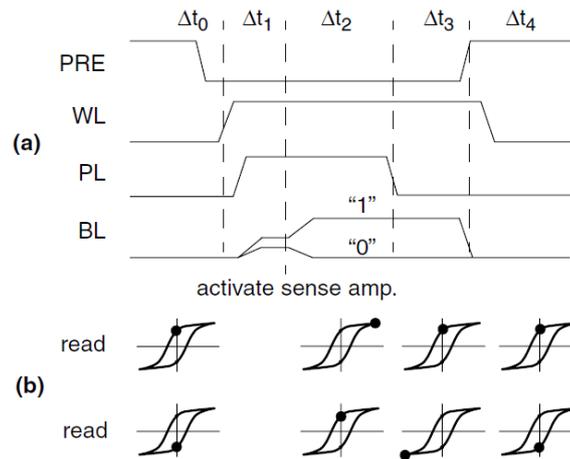


FIGURE I.31 – Opération de lecture d'une FRAM : (a) chronogramme (b) états de polarisation correspondants pour, en haut la lecture d'un "0" logique et en bas, la lecture d'un "1" logique. [28]

qu'une fois PL retourné à 0 V. L'approche "step sensing" modifie légèrement nos équations précédentes, mais cette approche permet une augmentation de la rapidité du système de lecture, une meilleure détection du signal par les amplificateurs et un meilleur "renforcement" du "0" logique lors de la lecture, ce qui n'est pas le cas de l'approche "pulse sensing".

D - 2)c] Ferroelectric Field Effect Transistor (FeFET)

Nous allons présenter un modèle de fonctionnement 2D du FeFET. Il s'agit là du modèle le plus simple. Son fonctionnement est proche de celui d'une mémoire flash.

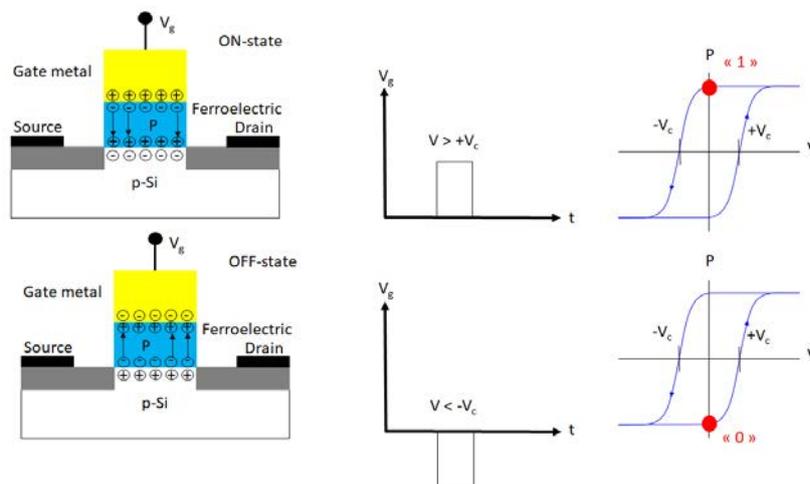


FIGURE I.32 – Opération d'écriture avec un FeFET.

Comme présenté sur la figure I.32, pour écrire un "1" ou un "0" logique, on applique une tension de grille supérieure à V_C (la tension coercitive) en valeur absolue, pour être plus précis :

- $V_G > V_C$, on écrit un "1"
- $V_G < -V_C$, on écrit un "0"

Afin de lire ensuite le bit, on applique une tension $-V_C < V_G < V_C$ pour ne pas écrire en même temps que l'on lit. Le courant dépend alors de la résistance du canal. Cette résistance augmente ou diminue en fonction de la valeur (positive ou négative) de la polarisation du ferroélectrique. On note généralement $R_{DS_{ON}}$ et $R_{DS_{OFF}}$ ces deux états de résistance.

Les performances d'un FeFET sont généralement données en fonction de ce que l'on appelle

la fenêtre de programmation mémoire, "memory window" (MW), et explicitées par la figure I.33. Il s'agit lorsque l'on lit la polarisation, donc à $-V_C < V_G < V_C$, de la différence de tension seuil associée à une polarisation dans un sens ou dans l'autre. Par définition, la MW est donc :

$$MW = |V_{TH}("1")| - |V_{TH-}("0")| \quad (I.24)$$

Lue et al. [19], ont démontré à partir du modèle de Miller que :

$$MW \approx 2d_{FE}E_C \quad (I.25)$$

où :

- d_{FE} est l'épaisseur d'oxyde ferroélectrique
- E_C est son champ électrique coercitif.

Mais on peut aussi le voir d'une autre manière. En considérant une fine couche d'isolant diélectrique (noté indice "ins") entre le semiconducteur et le ferroélectrique, on a alors :

$$V_G = \psi_S + \frac{Q_S(\psi_S, V)}{\frac{\epsilon_{ins}\epsilon_0}{EOT}} + E_{FE}d_{FE} \quad (I.26)$$

où :

- EOT : "equivalent oxide thickness" correspond à l'épaisseur du ferroélectrique multipliée par le rapport de la constante diélectrique de l'isolant diélectrique sur celle du ferroélectrique.

Pour des bandes plates, on a alors :

$$V_{FB} = E_{FE}(P = 0)d_{FE} \quad (I.27)$$

Et comme : $MW = |V_{TH}("1")| - |V_{TH-}("0")| = V_{FB+} - V_{FB-}$ on retrouve bien le même résultat. Cette seconde façon de voir les choses est généralement trop simpliste pour décrire un système réel. Notamment, on suppose que la courbe d'hystérésis est symétrique et donc que : $|E_{C+}| = |E_{C-}|$. Cette façon de raisonner permet, cependant, d'expliquer simplement l'idée générale du calcul de [19].

On peut alors en conclure que le paramètre le plus important pour un FeFET est E_C .

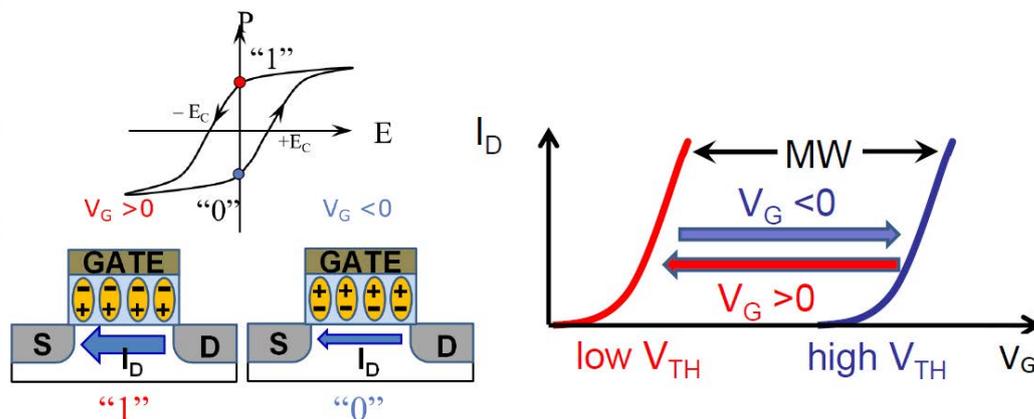


FIGURE I.33 – Architecture et opération de lecture pour un FeFET. [338]

Notons enfin que le dépôt d'oxyde de grille ferroélectrique directement sur le substrat de silicium est souvent problématique. D'autres alternatives ont souvent été proposées comme, à titre d'exemple, le MFIS (cf. figure I.34a), MFMIS (cf. figure I.34b), ou encore le métal quantique (cf. figure I.35). [20]

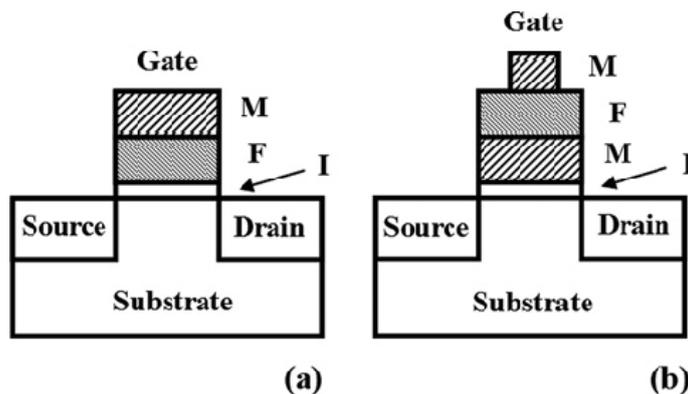


FIGURE I.34 – Structure (a) Métal/Isolant Ferroélectrique/Isolant diélectrique/Métal (MFIS) et (a) MFMIS

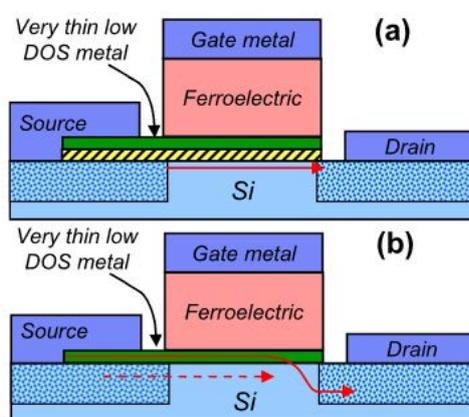


FIGURE I.35 – Structure des dispositifs FeFET avec une couche de "métal quantique". Les flèches indiquent les chemins que prend le courant. (a) Avec, et (b) sans une couche d'isolant diélectrique entre le "métal quantique" et le semiconducteur.

D - 2)d] Negative Capacitance Field Effect Transistor (NCFET)

Le modèle d'origine a été développé par Salahuddin et Datta. [9] Il suppose l'existence d'une capacitance négative dans un ferroélectrique. Ce modèle permet de dépasser la limite thermodynamique imposée par la tyrannie de Boltzmann [46, 47].

L'intérêt d'avoir une capacitance négative est d'obtenir un swing S , i.e. l'inverse de la pente sous le seuil (cf. figure I.14 pour le régime sous le seuil) qui passerait en-dessous de la limite thermodynamique comme le montre la figure I.36. Cela permet une économie d'énergie. L'objectif est de réussir à obtenir une courbe d'hystérésis très particulière, "en forme de S", comme celle décrite à l'origine dans l'article de Salahuddin et al. [9] L'objectif n'est pas d'obtenir un effet mémoire, contrairement au FeFET.

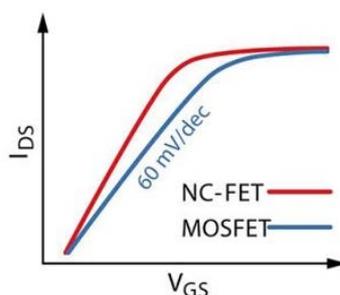


FIGURE I.36 – Caractéristiques $I_{DS}(V_G)$ d'un transistor NC-FET. [27]

D - 2)e] Ferroelectric Tunnel Junctions (FTJ)

L'effet tunnel a été pour la première fois considéré par Frenkel et al. [50] en 1930. Un électron peut traverser une barrière de potentiel qui dépasse l'énergie de cet électron.

Les FTJ ont été imaginées en 1971 par Esaki et al. [45], mais leur existence n'a été prouvée qu'en 2005 par Tsymbal et al. [48] La structure d'une FTJ est un condensateur qui peut être MFM mais aussi MFS. L'idée est que le renversement de la polarisation permet de moduler la barrière tunnel. En effet, suivant l'état de polarisation la barrière tunnel est modifiée comme le montre la figure I.37. Cet effet s'appelle "tunneling electroresistance effect" (TER).

L'écriture se fait par l'application d'un fort champ qui vient retourner la polarisation ($E_{app} > E_C$). La lecture se fait par l'application d'un courant à bas champ qui ne change pas l'état de polarisation ($E_{app} < E_C$). L'objectif est donc d'avoir deux états avec une fenêtre de courant la plus distincte possible. L'idée est d'avoir bien sûr le plus fort contraste entre l'état ON et l'état OFF et que la lecture soit non-destructive.

Les FTJ sont incluses dans une plus large famille appelé Memristor (ou parfois dispoitifs à commutation résistive). Elles sont pensées pour être utilisées dans des technologies crossbar.

Il existe aussi des jonctions tunnel multiferroïques (MFTJ). [51] Dans ces jonctions les propriétés de transport dépendent à la fois de la polarisation mais aussi de l'orientation de l'aimantation de l'électrode. Dans ces jonctions la TER coexiste avec la "tunneling magnetoresistance" (TMR), permettant aux MFTJ d'avoir quatre états de résistances au lieu de deux.

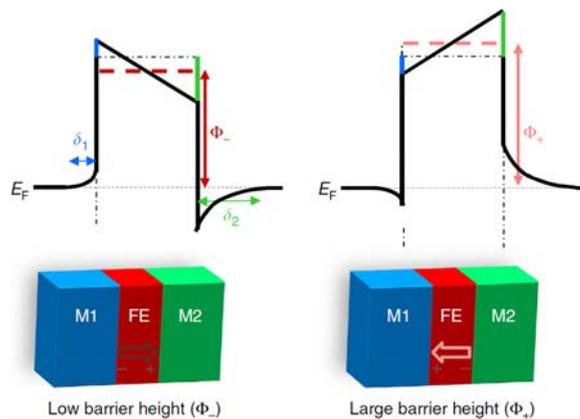


FIGURE I.37 – Variation de la hauteur de la barrière tunnel en fonction de la polarisation dans les FTJ. [49]

D - 2)f] Dispositifs synaptiques

D - 2)f.α] Neurone biologique

Un neurone est composé de dendrites (ou épines dendritiques), d'un corps cellulaire, d'un axone et de terminaisons nerveuses (ou terminaisons axonales) comme on peut le voir sur la figure I.38. La membrane plasmique délimite le contour de tout le neurone, des épines dendritiques jusqu'aux terminaisons axonales. Le signal électrique se propage toujours d'une ou plusieurs dendrites en passant par le corps cellulaire vers l'extrémité de l'axone, i.e. les terminaisons nerveuses.

En l'absence de signal, la tension est d'environ -70 mV. En présence d'un signal, la tension est un pic de tension d'environ 100 mV et ce signal a une durée d'environ 1 ms. C'est ce que l'on appelle le potentiel d'action. Le long du neurone, la nature du signal est donc d'origine électrique.

Au delà de ces terminaisons nerveuses se trouvent une zone appelée fente synaptique et au-delà de cette fente synaptique se trouve les dendrites d'un nouveau neurone comme le montre la figure I.39. Un synapse biologique est donc la jonction entre les terminaisons nerveuses d'un neurone dit présynaptique et les dendrites d'un neurone dit postsynaptique. L'arrivée d'un potentiel d'action dans le neurone pré-synaptique entraîne la migration et la fusion de vésicules contenant des neurotransmetteurs avec la membrane plasmique du neurone postsynaptique. La fusion

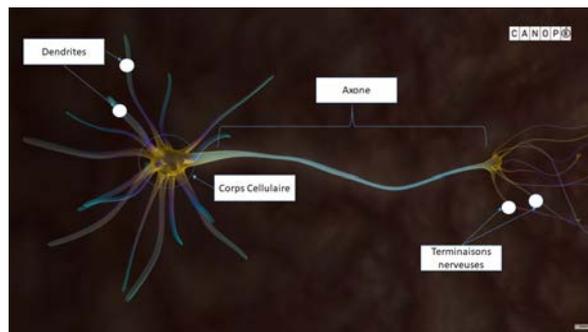


FIGURE I.38 – Neurone Biologique. [335]

des vésicules libèrent les neurotransmetteurs, qui viennent se fixer sur ce que l'on appelle des récepteurs membranaires situés au niveau des dendrites du neurone postsynaptique. Cette fixation déclenche une réponse électrique dans le neurone postsynaptique. Tout cela est représenté sur la figure I.40

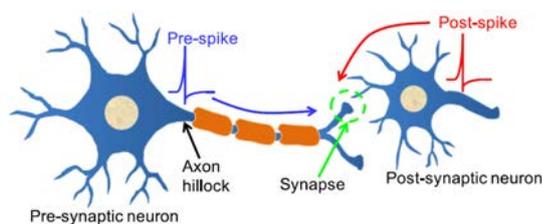


FIGURE I.39 – 2 neurones biologiques reliés. [52]

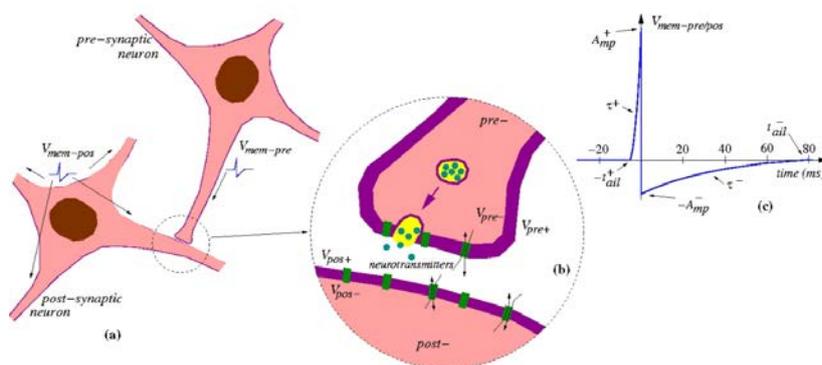


FIGURE I.40 – Synapse biologique et fonctionnement.

Les neurones et les synapses sont donc les deux éléments à la base de l'unité de calcul du cerveau. Le calcul neuronal se fait par l'intégration des signaux d'entrée (arrivant depuis d'autres neurones) au niveau du corps cellulaire (cf. figure I.39). L'intégration conduit à la génération d'un pic de tension le long du neurone. Les synapses, quant à elles, contribuent au calcul en modifiant la force de leur connexion en fonction de l'activité neuronale, ce que l'on appelle la plasticité synaptique. Il est fortement suspecté que ce mécanisme soit à la base de la mémoire biologique du cerveau. [56]

D - 2)f.β] Synapses artificielles

Les ingénieurs en informatique sont à la recherche de dispositifs pouvant reproduire le comportement d'une synapse. Ce comportement peut être vu comme le changement de conductance dû à un stimulus. De plus, ce changement de conductance en fonction du stimulus doit pouvoir être mémorisé. A cause de leurs conductances variables, les différents dispositifs que nous venons de voir sont des candidats potentiels à la réalisation de synapses artificielles. Les conductances va-

riables des dispositifs proviennent par exemple de l'effet tunnel modulé par la polarisation dans le cas d'un dispositif FTJ.

D - 3] Autres Applications

Comme nous le verrons plus en détail au chapitre IV, il se trouve que dans certaines conditions les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 peuvent devenir "antiferroélectrique" (AFE) ou, en tout cas, posséder un comportement similaire à celui d'un AFE.

Selon [54], cette composition est généralement atteinte pour $0,6 < x < 0,9$ lorsque x désigne la composition de $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Nombreuses sont les applications où cette composition est intéressante. Nous allons en citer un certain nombre dans ce qui va suivre.

D - 3)a] Supercondensateurs électrostatiques

Dans le cas général, pour un condensateur, l'énergie stockée sous forme électrostatique vaut :

$$W = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2}CV^2 \quad (\text{I.28})$$

où :

- W : énergie stockée (J)
- C : capacité du condensateur (F)
- V : tension de service (V)
- Q : charge stockée (C)

Dans le cas d'une mesure dynamique, la densité d'énergie stockée peut se calculer de la façon suivante :

$$W = \int_0^{E_{max}} P dE \quad (\text{I.29})$$

où :

- W : densité volumique d'énergie stockée
- P : polarisation électrique
- E : champ électrique appliqué
- E_{max} : champ électrique maximal

Un supercondensateur est un condensateur permettant d'obtenir une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaire entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques.

1. Ils supportent de fortes puissances : 10-20 kW/kg
2. Ils ont de fortes densités d'énergie de stockage (ESD)
3. Ils ont une constante de temps d'environ 5 s

Plus de 90 % des systèmes commerciaux utilisent des systèmes à base de carbone.

Les paramètres à retenir pour les supercondensateurs sont l'ESD et leur efficacité. Cette dernière étant définie par :

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{ESD}}{\text{ESD} + \text{Pertes}} \quad (\text{I.30})$$

D'après [75], l'ESD volumique pour un condensateur diélectrique ou un condensateur AFE peut se calculer de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r(E)^2 \quad [\text{J}/\text{cm}^3] \quad (\text{I.31})$$

où :

- ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide
- ϵ_r : permittivité diélectrique du matériau
- E : champ électrique appliqué

Cette équation est une réécriture des équations 1.28 et 1.29. On en conclut que l'intérêt d'utiliser des matériaux AFE à base de HfO_2 est lié à leur valeur élevée de ϵ_r combiné à un champ de claquage élevé.

Park et al. [73] ont alors tracé un diagramme schématique du calcul de l'ESD et des pertes en fonction de l'hystérésis $P(E)$ et représenté figure 1.41.

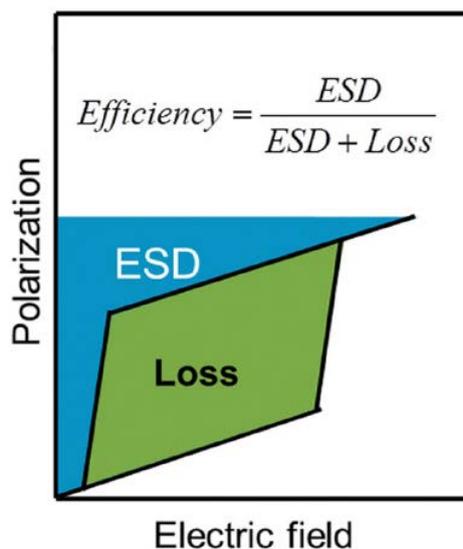


FIGURE I.41 – Diagramme schématique du calcul de l'ESD et des pertes en fonction de l'hystérésis $P(E)$.

En 2014, Park et al. [73] ont démontré que HZO, avec $0,6 < x < 0,9$, et donc AFE, pouvait avoir une ESD supérieure à 30 J.cm^{-3} . En particulier, le maximum d'ESD était atteint pour $x = 0,7$ avec une ESD égale 46 J.cm^{-3} pour un champ électrique de $4,5 \text{ MV/cm}$, et une épaisseur du film de $9,2 \text{ nm}$.

En 2017, Lomenzo et al. [74] ont montré que des couches minces de $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ dopé Si, possédant un comportement AFE, avaient une ESD supérieure à 50 J.cm^{-3} avec une efficacité supérieure à 80%. Selon les auteurs, les films de HZO pouvaient être cyclés jusqu'à 10^9 fois à 125°C et maintenaient toujours une ESD de 35 J.cm^{-3} avec une efficacité supérieure à 80%.

Enfin, sur la figure 1.42, Ali et al. [75] ont comparé des condensateurs AFE composés de couches de 10 nm de Si:HfO_2 entre deux électrodes de TiN de 10 nm . Ces condensateurs ont une ESD maximum de $61,2 \text{ J.cm}^{-3}$ et une efficacité maximale de 65%. Ils possèdent toujours une ESD de 43 J.cm^{-3} et une efficacité de 58% après 10^9 cycles. D'après les auteurs, ces condensateurs sont de bons candidats pour remplacer les supercondensateurs 3D nanostructurés et diélectriques à base Al_2O_3 .

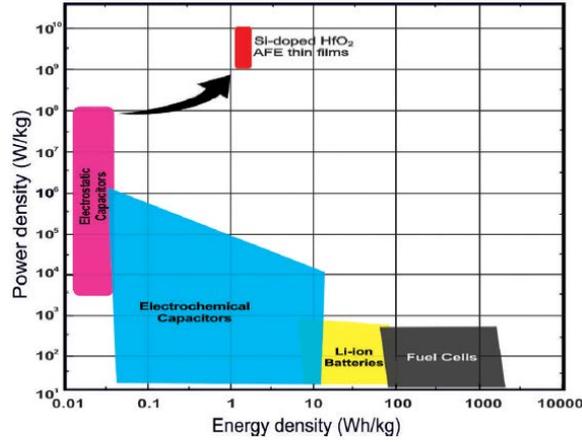


FIGURE I.42 – Densité de puissance en fonction de la densité d'énergie de stockage pour un film fin de Si:HfO₂ AFE, par comparaison avec des condensateurs diélectriques commerciaux, des condensateurs électrochimiques, des batteries Li-ion et des piles à combustible. [75]

D - 3)b) Refroidisseurs électrocaloriques

Selon la notation de [72], on définit p_i le vecteur des coefficients pyroélectriques et p'_i le coefficient pyroélectrique généralisé tel que :

$$p_i = \frac{\partial P_{S,i}}{\partial T} \quad (I.32)$$

$$p'_i = \frac{\partial D_i}{\partial T} \quad (I.33)$$

où :

- P_S est la polarisation spontanée
- p_i et p'_i sont en $C.m^{-2}.K^{-1}$

L'effet électro-calorique (ECE) traduit une variation de température induite par un champ électrique dans des conditions adiabatiques. En 2002, un ECE géant a été rapporté sur PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ par Mischenko et al. [53] Ce qui a entraîné une intensification de la recherche en ce sens. Selon [54], les deux principaux paramètres pour l'ECE sont :

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho C} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (I.34)$$

$$\Delta S = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (I.35)$$

où :

- ρ est la densité
- C est la chaleur spécifique

Là aussi, ce sont les systèmes AFE qui sont intéressants pour l'oxyde de hafnium zirconium. La composition Hf_{1-x}Zr_xO₂ avec $x = 0,8$ permet, selon Park et al., [76] d'obtenir $\Delta T = 13,4$ et $\Delta S = 96$.

D - 3)c) Récupérateur d'énergie pyroélectrique

Une grande quantité d'énergie créée par nos machines est perdue par émission de chaleur, et le problème s'intensifie avec les années. [336] En particulier, les ordinateurs contribuent à une part importante et grandissante de ce gaspillage de chaleur et alors d'énergie.

Les récupérateurs d'énergie pyroélectrique doivent donc permettre de convertir cette énergie thermique en énergie électrique afin de réinjecter l'énergie thermique perdue en énergie électrique dans le système informatique.

Parmi les nombreux mécanismes possibles rapportés par Sebal et al. pour les récupérateurs d'énergie pyroélectrique, [55] il semble que le cycle d'Olsen [80] soit le plus prometteur. Celui-ci possède la plus grande densité d'énergie récupérée (HED pour Harvestable Energy Density) par cycle. Il peut alors être noté que l'HED est l'inverse du cycle de l'ECE cité au paragraphe précédent, paragraphe D - 3)c].

D - 3)d] Capteurs Infra-rouge pour l'imagerie thermique

Les matériaux pyroélectriques peuvent être de bons capteurs infrarouges et donc de bons capteurs pour l'imagerie thermique. Les deux facteurs de mérite généralement donnés pour de tels capteurs sont :

$$F_v = \frac{p}{C\epsilon_r\epsilon_0} \quad (I.36)$$

$$k^2 = \frac{p^2 T}{C\epsilon_r\epsilon_0} \quad (I.37)$$

où :

- p est le coefficient pyroélectrique
- C est la capacité thermique
- T est la température d'opération

Selon Park et al., [76] pour $x = 0,8$, $F_v = 24,4 \times 10^{-3}$ et $k^2 = 32,0 \times 10^{-2} \text{ mC}^2\text{-}^{-1}$.

D - 3)e] Remarques sur les propriétés pyroélectriques

Dans ce manuscrit, nous nous concentrerons sur les mémoires non-volatiles. Si le lecteur souhaite en savoir plus sur les propriétés pyroélectriques des composés à base de HfO_2 , Mart et al. ont publié quelques récents articles, [77–79] en plus des articles que l'on a déjà cité dans les parties précédentes.

D - 3)f] Dispositifs piézoélectriques

Enfin, parmi les dispositifs piezoélectriques, ce sont ceux nécessitant soit une grande densité d'intégration, soit une miniaturisation du composant qui sont principalement concernés par l'utilisation de couches minces de matériau ferroélectrique. On peut citer des transducteurs acoustiques, des résonateurs piézoélectriques, des capteurs de pression ou d'accélération, des actionneurs et moteurs piézoélectriques, des générateurs et transformateurs, des microgénérateurs, des filtres, des récupérateurs d'énergie piézoélectrique etc.

E] Objectifs de cette thèse

E - 1] Choix du matériau ferroélectrique

Un nouveau matériau ferroélectrique a été récemment découvert, permettant de réduire drastiquement l'épaisseur de l'isolant ferroélectrique dans les composants élémentaires constitués d'un condensateur MIM (condensateur, jonction tunnel,...) ou MIS (transistor, jonction tunnel,...). Ce matériau est le HfO_2 dopé. Un état de l'art beaucoup plus détaillé, explicitant les raisons qui nous ont poussées à choisir ce matériau, et expliquant quelles sont les questions qui se posent aujourd'hui concernant les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 , sera réalisé au chapitre IV de ce manuscrit. Et, dans le cadre de cette thèse, plus précisément, nous souhaitons étudier des solutions solides de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ (HZO).

E - 2] Choix de la technique de dépôt

La description de chacune des techniques d'élaboration des matériaux sera réalisée au chapitre II. On va cependant citer, dans le paragraphe suivant, deux d'entre elles : la pulvérisation cathodique magnétron RF ou DC et l'Atomic Layer Deposition (ALD)

Plusieurs centaines d'articles, dont les références seront données au chapitre IV, ont déjà été publiés concernant la fabrication de HZO par ALD. La pulvérisation cathodique a été beaucoup plus rarement utilisée. Cependant, l'élaboration de matériau par pulvérisation cathodique possède différents avantages :

- i) Le temps de dépôt, en pulvérisation, peut être bien plus court qu'en ALD.
- ii) La pulvérisation permet, en théorie, d'éviter la contamination par des atomes de carbone, ce qui ne peut être évité en ALD, à cause de l'utilisation de précurseurs carbonnés.
- iii) Le dépôt peut être effectué à température ambiante.
- iv) En principe, le dépôt de tous les matériaux pour réaliser un condensateur MFM, sous vide, peut être effectué sans jamais ouvrir la chambre.
- v) La pulvérisation est un procédé peu coûteux et reproductible.

De plus, multiplier les techniques d'élaboration pour un même matériau permet souvent de mieux comprendre ses mécanismes de croissance.

Enfin, le faible nombre de publications dédiées à l'élaboration de HZO par pulvérisation est souvent consacré au dépôt par co-pulvérisation, tandis que pour un procédé industriel, le dépôt depuis une cible unique paraît moins coûteux et plus simple à mettre en œuvre.

Par conséquent, l'élaboration de condensateur utilisant HZO comme oxyde ferroélectrique par pulvérisation cathodique magnétron depuis une cible unique pourrait permettre une importante amélioration dans le développement de cette filière industrielle.

E - 3] Application ciblée : FRAM

Afin d'établir un cahier des charges, en général, nous orienterons notre recherche vers les FRAM 1T-1C. En effet, à l'heure actuelle, les FRAM 1T-1C, utilisant des matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 , sont considérées comme l'application ayant le plus de chance d'être commercialisée dans les prochaines années.

Comme la partie transistor est la même que pour une DRAM, il n'est pas nécessaire d'en détailler l'étude. Les nouvelles fonctionnalités pouvant être entièrement décrites par la partie condensateur. On établira à la fin du chapitre II un cahier des charges pour le condensateur d'une FRAM, détaillant les performances à atteindre.

Notons, cependant, que beaucoup des résultats présentés dans ce manuscrit peuvent être utilisés pour réaliser d'autres applications, comme, par exemple, afin de réaliser des composants MFMS. Et, de plus, quelques études peuvent avoir été réalisées avec une autre ambition que celle de réaliser une FRAM. C'est le cas, par exemple, du dépôt de HZO sur Si qui viserait plutôt une application FeFET ou FTJ.

E - 4] Elaboration de condensateur ferroélectrique TiN/HZO/TiN

E - 4)a] TiN

Le tout premier objectif est donc d'arriver à fabriquer un condensateur qui soit ferroélectrique. Cependant, avant même l'élaboration de notre oxyde, il faut maîtriser le dépôt des électrodes. Le chapitre III sera donc consacré à l'élaboration d'électrodes en TiN. Dans ce chapitre, nous réaliserons un état de l'art sur les conditions de croissance du TiN et les liens que l'on peut faire entre ces conditions de croissance et les propriétés optiques et électriques du TiN. Nous expliciterons aussi les raisons pour lesquelles les fabricants de composants électroniques affectionnent particulièrement cette électrode.

E - 4)b] Comprendre et optimiser l'élaboration des condensateurs ferroélectriques

Une fois que nous aurons choisi les paramètres de croissance pour l'élaboration de TiN, nous devrons trouver les conditions de croissance pour fabriquer un condensateur qui soit ferroélectrique. Ceci sera réalisé au chapitre V.

Une fois ce premier objectif atteint, nous effectuerons une optimisation des procédés de fabrication. Nous effectuerons différents tests tels que la modification de l'épaisseur de chacun des matériaux, nous ferons varier la concentration en oxygène dans la chambre lors du dépôt, nous testerons aussi d'autres électrodes ou d'autres substrats afin de savoir, par exemple, si l'on peut construire un condensateur MIS pour la fabrication de transistor FeFET, nous modifierons certaines étapes de fabrication des condensateurs, en modifiant par exemple les techniques de gravure, permettant ainsi d'étudier différentes architectures,... Ceci sera réalisé aux chapitres V et VI. Il s'agit de comprendre les mécanismes de croissance afin d'obtenir les performances spécifiées par le cahier des charges que nous aurons préalablement établi.

E - 5] Mécanismes de défaillance

Certains mécanismes de défaillance sont déjà connus. Nous détaillerons les différents tests : C-V, I-V, tests d'endurance, tests de rétention au chapitre II. Nous souhaitons comparer nos résultats à ceux obtenus dans la littérature. Les résultats de la littérature sont donnés au chapitre IV. Nous ferons le lien entre les paramètres électriques de nos matériaux et les procédés d'élaboration. Ceci sera réalisé aux chapitres V, VI et VII.

En particulier, au chapitre VII, nous réaliserons des caractérisations électriques avancées pour certains échantillons particulièrement intéressants que nous aurons sélectionnés. Une nouvelle défaillance, pour ce matériau, qui semble ne jamais avoir été détaillée auparavant, sera décrite. De nouvelles relations entre différents mécanismes seront établies.

F] Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons commencé par définir de nombreux termes : polarisation, ferroélectricité... auxquels nous avons attribué des origines physiques. Nous avons notamment rappelé qu'il existait des ferroélectriques de type ordre/désordre et des ferroélectriques displacifs.

Nous avons ensuite décrit les mécanismes de défaillance qui existent dans un condensateur ferroélectrique.

Pour les applications mémoires, nous avons expliqué que l'intérêt des condensateurs ferroélectriques réside dans l'absence de transfert de l'information depuis la partie volatile vers la partie non-volatile. En effet, aujourd'hui, les systèmes envisagés pour le stockage de l'information, notamment pour les micro-contrôleurs, dans les systèmes embarqués, et en particulier pour l'internet des objets (IoT pour "Internet of Things"), nécessitent un transfert de l'information depuis la partie DRAM (partie volatile) vers la partie FLASH (non-volatile). Non seulement cela conduit à une consommation d'énergie supplémentaire, mais cela ralentit aussi le système, et ce transfert de l'information crée la possibilité d'une attaque physique du système. Par l'absence du transfert de données, en stockant directement l'information sur les mémoires ferroélectriques, telles que pour les FRAM 1T-1C, par exemple, ces applications présentent de considérables attraits pour la nanoélectronique basse consommation, permettent d'augmenter la vitesse des processus de stockage de l'information, mais aussi améliorent la sécurité face aux attaques physiques des systèmes de stockage de données.

Après cela, nous avons décrit très succinctement la plupart des autres applications pour lesquelles il peut être intéressant d'utiliser des structures avec des matériaux à base de HfO₂ ferroélectriques, pyroélectriques ou piézoélectriques. Nous ne reviendrons pas, dans le reste du manuscrit, sur ces dernières applications. Nous nous concentrerons plutôt sur les applications mémoires non-volatiles ferroélectriques décrites dans la partie D - 2].

Pour ces différentes applications, nous allons maintenant avoir besoin de déterminer un

jeu de paramètres que nous souhaiterions obtenir, afin que les condensateurs ferroélectriques à base de HfO_2 aient le potentiel d'arriver sur le marché des nanodispositifs électroniques. Ces paramètres nous amèneront à définir des protocoles expérimentaux. Dans le chapitre suivant, il sera donc décrit comment nos condensateurs ferroélectriques sont fabriqués, quels matériels et protocoles expérimentaux sont utilisés, et nous définirons les objectifs à atteindre pour une potentielle utilisation de ces mémoires à l'échelle industrielle.

Chapitre II

Méthodes d'élaboration et de caractérisation des matériaux

« I have by no means always been numbered among those who pluck the fruit; I have been repeatedly only one of those who planted or cared for the trees... »

Lenard, Nobel lecture, 1905

A] Elaboration des matériaux

La croissance de matériau, dans les nanotechnologies, se fait forcément de manière physique ou chimique. Parmi les différentes techniques de dépôts, il existe au moins deux grandes familles de techniques permettant la croissance de couches minces :

- les techniques dites PVD pour Physical Vapor Deposition
- les techniques dites CVD pour Chemical Vapor Deposition

Dans cette section, nous allons décrire la techniques de pulvérisation cathodique, qui fait partie de la famille des techniques PVD.

On peut classer les techniques de PVD en trois grandes catégories selon le mode d'obtention de la vapeur métallique :

- par effet thermique, on parle d'évaporation
- par effet mécanique, on parle de pulvérisation
- combinaison des deux effets : le cas de l'arc cathodique sous basse pression

A - 1] Pulvérisation cathodique magnétron

Cette section sur la pulvérisation cathodique magnétron s'inspire en partie de [81].

A - 1)a] Généralités

A - 1)a.α] Principes

Les dépôts par pulvérisation cathodique sont généralement réalisés en atmosphère raréfiée (pression inférieure à 1×10^{-1} mbar). Un bâti de pulvérisation cathodique est au minimum constitué d'une chambre à vide secondaire, d'une cible (matériau à déposer) et d'un porte-substrat. Des détecteurs de débit de gaz et des générateurs sont nécessaires à la création de la décharge électrique. Le dépôt peut concerner des métaux ou des céramiques.

Le principe de la pulvérisation cathodique (cf. figure II.1 pour le cas de la pulvérisation cathodique **magnétron**) consiste à générer un plasma formé principalement d'ions qui vont pulvériser

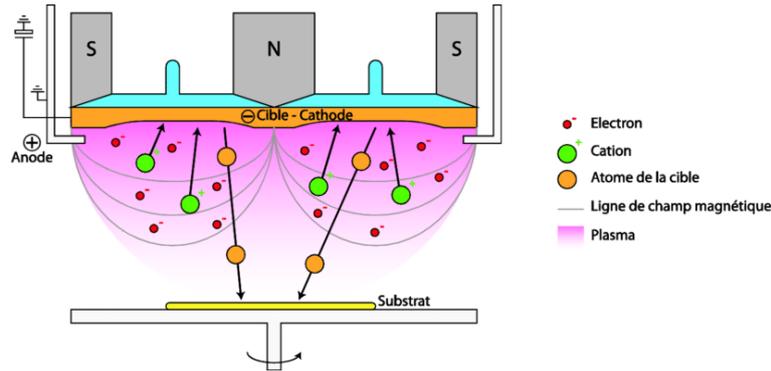


FIGURE II.1 – Principe de la pulvérisation cathodique. [103]

la cible et arracher des atomes de celle-ci. Les atomes et ions créés vont alors se déposer sur le substrat.

La cible sert d'électrode. Elle est, en général, polarisée négativement (cathode). Une décharge électrique de type diode luminescente (ou anormale) entre la cible et les parois du réacteur est établie. Ces dernières sont reliées à la masse et jouent le rôle d'anode. Les ions créés dans la décharge sont alors accélérés, acquérant de l'énergie qu'ils viennent libérer par impact sur la cible. Cela peut entraîner :

- l'éjection d'un atome de la cible par transfert de quantité de mouvement
- l'implantation d'un ion incident dans la cible
- la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge
- l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge

A - 1) a.β] Grandeurs utiles

On peut alors définir les grandeurs physiques différentes :

- **Le taux ou rendement de pulvérisation cathodique**, Y pour Sputtering Yield, est défini comme :

$$Y = \frac{\text{Nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{Nombre d'ions incidents}} \quad (\text{II.1})$$

Ce paramètre est étudié plus en détail dans l'annexe H.

- **Le coefficient d'émission électronique secondaire** γ . Il est défini comme :

$$\gamma = \frac{\text{Nombre d'électrons émis}}{\text{Nombre d'ions incidents}} \quad (\text{II.2})$$

$\gamma \approx 0,1$ pour la plupart des métaux, mais atteint des valeurs très supérieures dans le cas de nombreux oxydes ou nitrures.

- Le rapport :

$$\frac{M_t}{M_i} \quad (\text{II.3})$$

où :

- M_i désigne la masse de l'ion incident
- M_t désigne la masse du matériau de la cible

Ce paramètre est lui aussi discuté plus en détail dans l'annexe H.

A - 1)a.γ] Gaz pulvérisateur non-réactif

Afin d'amorcer le plasma, de l'entretenir, et de pulvériser la cible, on utilise un gaz inerte pour éviter toute réaction chimique avec l'environnement du plasma. Plus les atomes du gaz inerte sont de rayons importants, plus Y va être grand. Ainsi, une pulvérisation au krypton comme gaz non-réactif aurait un Y bien plus important qu'une pulvérisation à l'argon. Cependant l'argon coûte moins cher et est bien moins rare, ce qui en fait le gaz privilégié pour cette technique.

A - 1)b] Matériel du laboratoire

La figure II.2 présente le bâti de pulvérisation que nous possédons au laboratoire. Il comprend un bâti de dépôt, un sas, un générateur RF et un générateur DC, 4 porte-cibles au-dessus du porte substrat, des arrivées de gaz : Ar, O₂, N₂, H₂, Ar/O₂. La distance cible/substrat est de 8 cm.

Le générateur RF peut servir pour le dépôt de céramique (par exemple un oxyde) mais aussi pour les dépôts métalliques. Le générateur DC peut servir pour les dépôts métalliques mais aussi pour polariser le porte substrat.



FIGURE II.2 – Bâti de pulvérisation du laboratoire : AC-450 par Alliance Concept ®

A - 1)c] Distribution spatiale

L'augmentation de l'énergie de l'ion incident et la diminution de la masse molaire de l'élément à pulvériser conduisent à une dispersion angulaire du plasma se traduisant par un gradient d'épaisseur des couches depuis le centre du porte substrat vers ses bords. Ceci est aussi due au fait que sur notre machine il y a une inhomogénéité du plasma dû à la configuration particulière de l'ensemble des portes-cibles.

Sur la figure II.3 est, par exemple, représenté un test de dépôt de HfO₂ à 100 W avec 50 sccm d'Ar à une pression de 5×10^{-3} mbar pendant 30 minutes. Les mesures XRR (cf. C - 1)e]) montrent qu'au centre l'épaisseur n'a varié que d'un nanomètre tandis que sur les bords l'épaisseur a diminué de 17 nm au maximum. En général, sur notre appareil, on considère que le dépôt est homogène sur un cercle de diamètre 3,5 cm (aire : 9,6 cm²) à partir du centre, ce qui permet de mettre environ 9 échantillons d'1 cm² (aire : 9 cm²) à la fois. Cette valeur provient de l'observation d'irrisation liée au phénomène d'interférences lors du dépôt d'oxydes sur le porte-substrat. La première irrisation est homogène sur environ 3,5 cm. On voit sur la figure II.3 que pour les deux échantillons présents dans cette zone, on a une différence d'épaisseur inférieure à 1 %.

Plus le temps de dépôt sera long, plus la différence d'épaisseur va être importante.

Pour des dépôts très courts, il faut néanmoins faire attention car il est aussi possible d'avoir

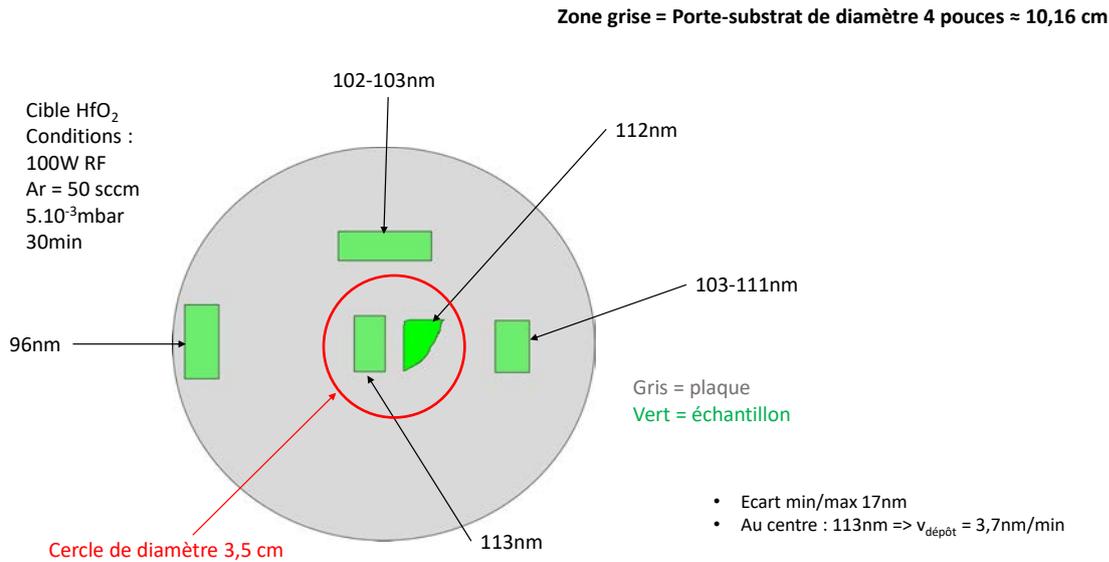


FIGURE II.3 – Test : mesure de l'épaisseur d'une couche mince de HfO_2 déposé sur Si/SiO_2 par XRR (cf. section C - 1)e) en fonction de la position de l'échantillon sur le porte-substrat.

une variation d'épaisseur due à la non stabilisation du plasma (qui peut prendre quelques secondes à quelques minutes suivant les cas).

Lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes de métal pulvérisés subissent des collisions avec les atomes d'argon. Ils sont susceptibles de transférer une partie de leur énergie cinétique. Le nombre de collisions est proportionnel à la distance parcourue par l'atome pulvérisé et à la pression de travail. On cherche alors à connaître l'énergie avec laquelle les atomes d'une cible métallique arrivent lorsqu'ils se déposent sur le substrat afin de connaître la qualité du revêtement déposé sur le substrat.

Des atomes métalliques émis par la surface de la cible possèdent une énergie moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV. [81] Pour une décharge d'argon à 1×10^{-2} mbar, le libre parcours moyen (lpm) des atomes pulvérisés avec l'argon, est d'environ 1 cm. La distance cible/substrat étant de l'ordre de 8 centimètres, la majeure partie des atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des différentes collisions et atteignent le substrat avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV (à une pression de 1×10^{-2} mbar). Si les atomes de la vapeur métallique arrivent avec une énergie relativement faible, l'accroche se fera principalement au niveau des sites d'arrivée. Par contre, si leur énergie est plus importante, les atomes peuvent migrer sur le substrat vers des sites plus stables, améliorant ainsi la compacité du dépôt. Donc une énergie trop faible nuit à l'intégrité physique des revêtements, car la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraîne la synthèse de revêtements poreux.

A - 1)d] Effet magnétron

La décharge d'une diode DC peut être entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet d'un bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement au niveau de la cathode et sont captés par l'anode. Si on superpose au champ électrique, un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. C'est ce que l'on appelle l'effet magnétron.

Pour augmenter la vitesse de dépôt, on équipe généralement la cible d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses (figure II.4).

Un magnétron est donc un dispositif qui transforme l'énergie cinétique en énergie électromagnétique, sous forme de micro-onde. Il s'agit d'un tube à vide sans grille où les électrons émis par une cathode se dirigent vers une anode mais sont déviés par un champ magnétique en une trajectoire en spirale. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'anode produit l'onde électromagnétique.

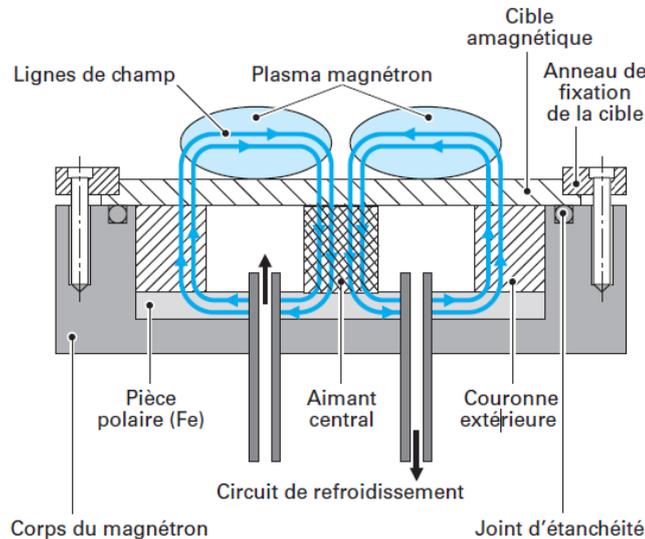


FIGURE II.4 – Schéma de principe du dispositif magnétron. [81]

A - 1)e] Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est une fonction de la vitesse de pulvérisation, de la dispersion de la vapeur métallique pulvérisée et, dans une moindre mesure, de sa diffusion au sein du plasma lorsque la pression est élevée. C'est donc essentiellement, pour un matériau donné, une fonction de la vitesse de pulvérisation et de la distance entre la cible et le substrat. [84, 85]

Autrement dit, cela revient à ce que la vitesse de pulvérisation soit telle que :

$$\text{Vitesse de pulvérisation} \propto J_{Ar^+} \times Y \quad (\text{II.4})$$

où :

- la lettre grec α désigne une relation de proportionnalité.
- J_{Ar^+} est le flux d'ions argon.
- Y est le rendement de pulvérisation cathodique

La vitesse de pulvérisation ne dépend donc que des paramètres électriques de la décharge. En effet, J_{Ar^+} est proportionnel à l'intensité électrique dissipée sur la cible et Y croît linéairement avec la tension de polarisation de la cible. Autrement dit :

$$\text{Vitesse de pulvérisation} \propto \text{Puissance} \quad (\text{II.5})$$

Il est généralement préférable de réguler l'intensité ou la puissance plutôt que la tension de la décharge, selon [82]. En effet, en présence d'un seul gaz inerte, la principale cause de dérive au cours du temps est liée à l'usure de la cible, [83] entraînant une amélioration de l'efficacité de piégeage des électrons par le magnétron. Lors de l'usure de la cible, à cause des caractéristiques courant/tension d'une décharge anormale, le maintien d'une intensité constante entraîne une très légère décroissance de la tension (et donc de Y), tandis que le maintien d'une tension constante conduit à une augmentation plus prononcée de l'intensité (et donc de J_{Ar^+}). [81] Dans

ce travail de thèse, le paramètre d'entrée qui a été utilisé pour permettre de contrôler le plasma est donc la puissance.

A - 1)f] Morphologie - Microstructure

Contrairement à la vitesse de dépôt, la qualité des couches déposées par pulvérisation cathodique magnétron est particulièrement sensible à la pression de travail et à la température du substrat, [86] tandis que les caractéristiques électriques de la décharge ne l'influencent que très partiellement. En dessous de 300 °C, la qualité de la couche dépend donc essentiellement de la pression de travail.

Thornton [87] a montré qu'il existait une pression critique de transition compact-colonnaire (P_{Cr}) qui augmente avec le rapport M_t/M_i . Pour la plupart des métaux pulvérisés avec de l'argon, P_{Cr} s'étend d'environ 1×10^{-3} mbar à 1×10^{-2} mbar. En dessous de la pression critique, les revêtements présentent une morphologie compacte. Au-dessus, ils présentent un aspect colonnaire d'autant plus marqué que la pression est élevée.

L'influence de la distance cible/substrat et l'incidence de la vapeur métallique sur la morphologie des couches restent mineures. En revanche, il est possible d'améliorer sensiblement la qualité des revêtements en appliquant au substrat, généralement isolé électriquement du reste de l'installation, une polarisation négative ("bias voltage") qui aura pour effet d'accélérer des ions du plasma environnant. Ceux-ci, libérant leur énergie lors de leur impact, favorisent la mobilité des adatoms. [88]

A - 1)g] Pulvérisation cathodique réactive

A - 1)g.α] Intérêt du procédé de pulvérisation réactive

La synthèse de revêtements céramiques, oxydes, carbures, nitrures peut s'opérer suivant deux méthodes : la pulvérisation d'une cible du composé céramique en question ou la pulvérisation d'une cible métallique avec apport de gaz réactif.

La première méthode présente quelques inconvénients :

- les composés céramiques étant le plus souvent des isolants électriques, il est alors nécessaire de pulvériser la cible avec un générateur radiofréquence.
- la pulvérisation d'une cible céramique (par exemple un oxyde) se traduit généralement par la synthèse d'un revêtement légèrement sous-stoechiométrique, ce qui implique d'utiliser tout de même un gaz réactif pour rétablir la stoechiométrie.

Dans notre cas, la pulvérisation cathodique magnétron se fait néanmoins majoritairement avec le générateur radiofréquence, car celui-ci permet ainsi de déposer à la fois céramiques et métaux.

A - 1)g.β] Mécanismes d'empoisonnement de la cible

Lorsque l'on introduit dans un réacteur, simultanément à l'argon, un gaz chimiquement actif, une fraction de ce gaz interagit avec les différentes surfaces avec lesquelles il est en contact, la fraction restante étant évacuée par le groupe de pompage. Les espèces ayant réagi avec la cible sont alors pulvérisées simultanément au métal sous l'effet des ions Ar^+ et viennent contribuer à enrichir l'ensemble des surfaces réceptrices du réacteur.

Ensuite, on considère généralement deux types de comportements extrêmes selon l'aptitude qu'ont le gaz et le métal à réagir lors de la formation du film :

- Lorsque le gaz et le métal présentent une faible activité chimique, ce qui est par exemple le cas de la vapeur d'aluminium et de l'azote moléculaire (formation d'AlN), l'enrichissement du métal par le gaz réactif ne se fait que de façon minoritaire, par réaction directe à la surface du substrat.

- Lorsque le gaz et le métal présentent une forte affinité chimique, ce qui est le cas pour l'azote et le titane et, de façon générale, de l'oxygène avec la plupart des métaux, on parlera de système fortement réactif, avec les difficultés inhérentes à la réalisation des céramiques entrant dans cette catégorie. Le comportement est décrit par la figure II.5 qui présente la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de celui-ci. Jusqu'au débit critique D_{E-R} , les espèces réactives sont piégées par effet de piège de gaz (ou effet getter) et occupent les sites d'adsorption vacants des surfaces réceptrices. La pression partielle de gaz réactif est faible et la cible reste essentiellement métallique. On parle de régime de pulvérisation élémentaire (RPE). À D_{E-R} (point 1), les sites d'adsorption des parois du réacteur, qui consomment la plus grande quantité d'espèces réactives, sont saturés. Une légère augmentation du débit au-delà de D_{E-R} conduit alors à une augmentation sensible de la pression, entraînant à son tour une contamination plus importante de la surface de la cible. Cela conduit à une légère diminution de la quantité de métal pulvérisé qui piégera d'autant moins d'espèces réactives par effet getter. La moindre consommation d'espèces réactives par les parois du réacteur entraîne à son tour un accroissement de la pression de gaz réactif. Le phénomène s'emballe jusqu'à l'établissement d'un régime de pulvérisation stable, appelé régime de pulvérisation de composé (RPC) et correspondant à la pulvérisation d'une cible complètement recouverte de composé en présence d'une pression partielle de gaz réactif importante (point 2). L'évolution de la pression partielle de gaz réactif pour des débits de gaz réactif croissants est alors parallèle à la droite « sans décharge ». Lorsque le débit de gaz réactif décroît à partir du RPC, on observe une transition instable suivant le même type de processus dans le sens inverse d'une décontamination de la cible à un débit D_{R-E} (point 3 jusqu'à point 4). En dehors des problèmes inhérents à l'instabilité électrique qui peut résulter de la croissance à la surface de la cible d'un composé céramique, l'instabilité du régime de pulvérisation pose deux types de problèmes : du fait de la répercussion de l'hystérésis pression-débit sur les paramètres de la décharge et les propriétés du dépôt, certaines compositions sous stoechiométriques ne peuvent être atteintes et la synthèse d'un revêtement stoechiométrique ne se fait généralement qu'à partir d'une cible complètement contaminée, c'est-à-dire avec une très faible vitesse de dépôt

Dans notre cas, ce second comportement correspond donc à la fabrication par pulvérisation réactive de TiN et HZO depuis respectivement une cible de Ti et une cible de Hf/Zr avec les gaz réactifs respectifs N_2 et O_2 . Notons que dans ces deux cas, le régime RPC est atteint pour des débits de gaz réactifs très faibles.

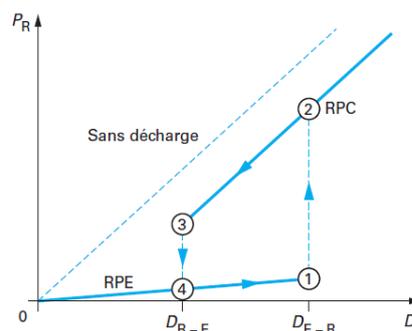


FIGURE II.5 – Courbe caractéristique de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif dans le cas d'un système fortement réactif. Mise en évidence de l'instabilité du régime de pulvérisation par la présence d'une hystérésis. [81]

En annexe H sont détaillés les raisonnements et calculs nous ayant permis de choisir la composition de notre cible métallique de Hf/Zr.

B] Procédés de fabrication de nos composants

B - 1] Photolithographie UV

Pour structurer l'échantillon, il est nécessaire d'avoir recours à la photolithographie UV. La photolithographie UV consiste à déposer une résine que l'on vient insoler par exposition à un faisceau UV. Il existe alors trois types de résine : des résines positives, négatives et inversibles.

Les résines inversibles sont des résines positives qui, à la suite d'un traitement plus complexe incluant une seconde insolation et un recuit supplémentaire, se comportent comme des résines négatives. Ces résines présentent l'avantage d'inverser le profil des motifs de résine afin de permettre un dépôt local de matière par soulèvement ("lift-off"). Les étapes successives du procédé de lithographie avec une résine inversible sont présentées figure II.6. La résine employée est l'AZ5214, le développeur est l'AZ726 MIE, le lift-off est effectué dans de l'acétone. Les éventuels résidus d'acétone sont enlevés juste après le lift-off à l'isopropanol.

Il existe beaucoup d'autres alternatives à la photolithographie UV, dont nous allons parler dans le chapitre suivant, mais celles-ci n'ont pas servi à la fabrication des échantillons présentés dans cette thèse à l'exception de la gravure ionique réactive (ou RIE pour Reactive Ion Etching) qui sera présentée dans la partie B - 4].

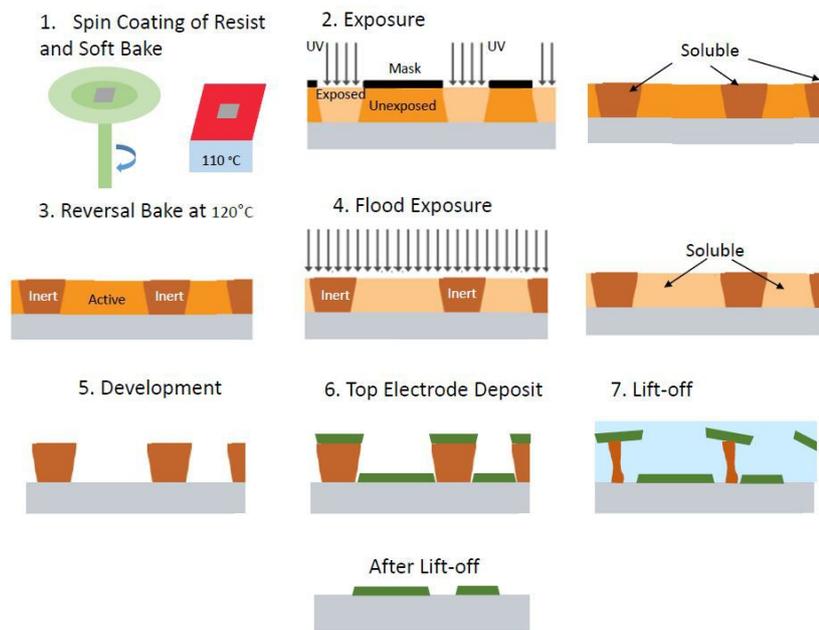


FIGURE II.6 – Procédure d'UV photolithographie utilisant une résine réversible. [89]

B - 2] Recuit Thermique Rapide ou "Rapid Thermal Annealing" (RTA)

Le RTA est un procédé de fabrication dans lequel on chauffe l'échantillon à haute température pendant un temps très court afin de modifier ses propriétés chimiques ou structurales.

Pour chauffer, les fours RTA utilisent, en général, des lampes halogènes.

La figure II.7 décrit un cycle typique pour un RTA réalisé au laboratoire. Ce RTA est réalisé sous atmosphère d'azote pendant 30 s à 450 °C. On peut monter jusqu'à environ 900 °C pour un tel temps et jusqu'à 1000 °C pour un recuit d'1 s. Les autres paramètres du RTA sont décrits sur la figure.

La technique de recuit rapide a d'importantes conséquences sur les propriétés chimiques et structurales des matériaux. Nous discuterons ceci au chapitre IV.

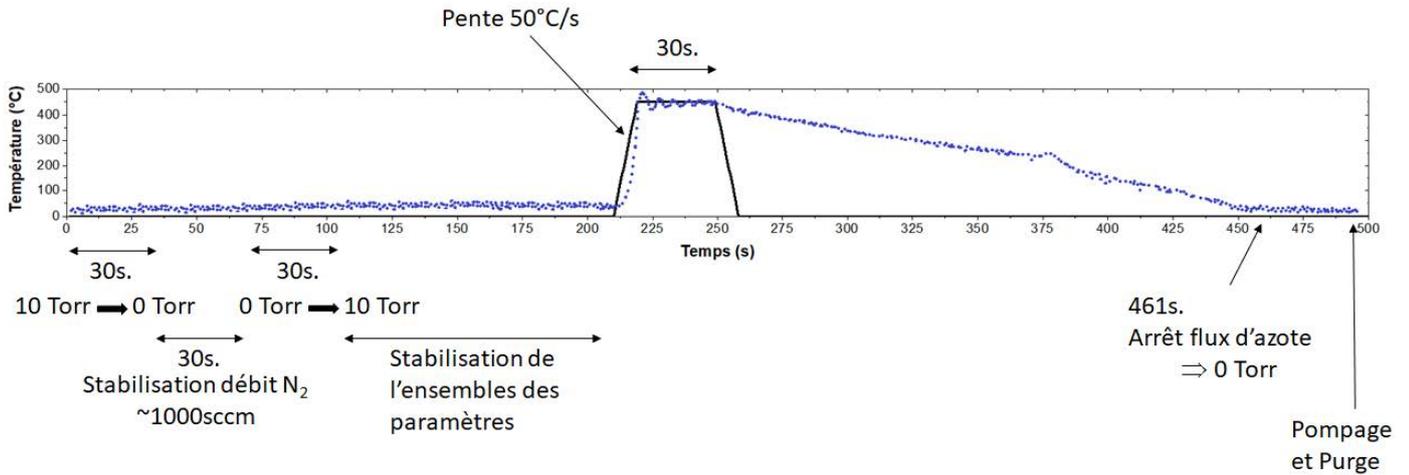


FIGURE II.7 – Étapes et paramètres du RTA. La courbe noire correspond aux paramètres entrés par l'utilisateur, les points bleus fonceés schématisent la température relevée par le capteur. Dans cet exemple, il s'agit d'un RTA de 30 s à 450 °C sous atmosphère N₂. Il s'agit des étapes du procédé de recuit qui a été le plus utilisé dans ce manuscrit.

B - 3] Procédé de fabrication d'un condensateur

La plupart des condensateurs ont été fabriqués selon les mêmes étapes de fabrication : le wafer de silicium est nettoyé sous ultrasons dans un bain d'acétone, puis d'isopropanol. Ensuite, on vient graver l'oxyde natif par la technique de gravure d'oxyde tamponné ou BOE (pour "Buffered Oxide Etch").

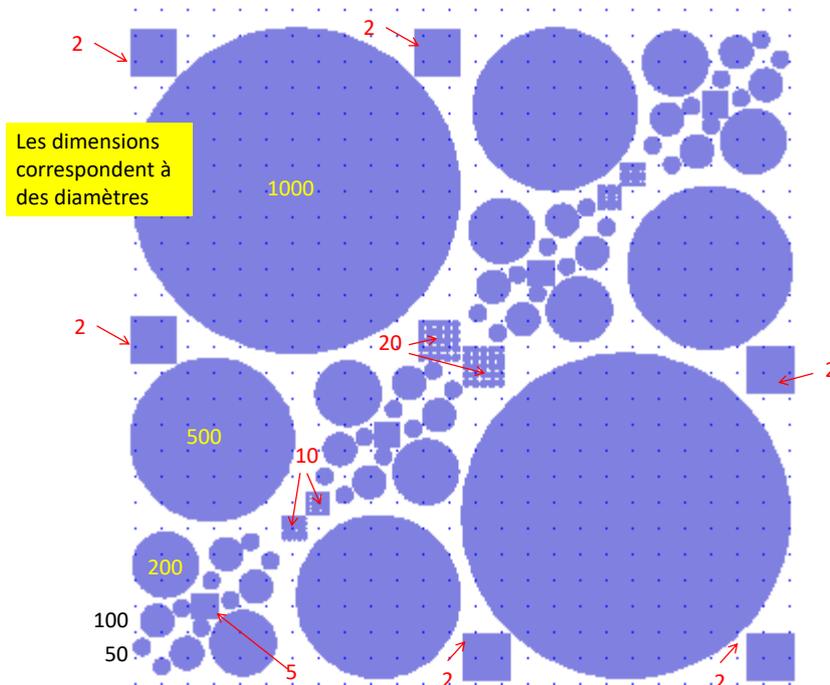


FIGURE II.8 – Masque des électrodes supérieures. Les diamètres sont donnés en µm.

Le TiN et le HZO sont ensuite déposés pleine plaque par pulvérisation cathodique à température ambiante. Une photolithographie UV est ensuite effectuée. Le masque est décrit figure II.8. On dépose ensuite, à nouveau, par pulvérisation cathodique, l'électrode supérieure de TiN/Pt par lift-off. On obtient alors l'échantillon présenté figure II.9.

Le Pt sert aux contacts mécaniques et électriques avec les pointes de caractérisation en W. Le

Pt présente aussi l'avantage d'être ductile (contact mécanique).

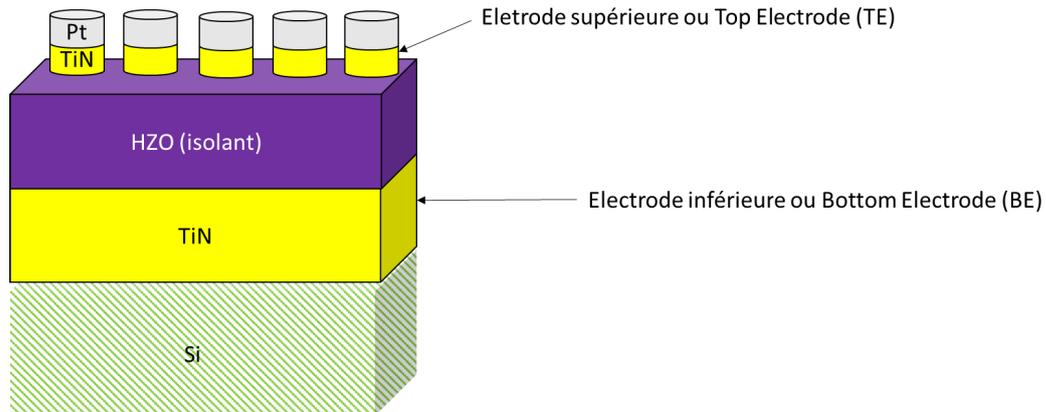


FIGURE II.9 – Echantillon de référence.

B - 4] Gravure ionique réactive (RIE)

La gravure ionique réactive consiste à amorcer un plasma de façon analogue à la pulvérisation cathodique. Cependant, en RIE, le plasma ne vient pas bombarder une cible mais l'échantillon afin de graver les couches supérieures de celui-ci. On peut utiliser un très large panel de gaz.

Dans notre cas, on a utilisé du SF_6 pur comme gaz de gravure. Nous avons utilisé un masque dur de Cr pour protéger l'électrode supérieure de Pt pendant la gravure de l'empilement TiN/HZO/TiN (cf. figure II.10).

Résumons, donc, ci-dessous, les différentes étapes successives de fabrication pour un tel échantillon :

- nettoyage et BOE de l'oxyde natif du substrat de silicium
- dépôt TiN BE ("bottom electrode") pleine plaque
- dépôt HZO pleine plaque
- dépôt TiN TE pleine plaque
- dépôt, insolation et développement de résine
- dépôt Pt
- dépôt Cr
- lift-off
- RTA
- Gravure RIE

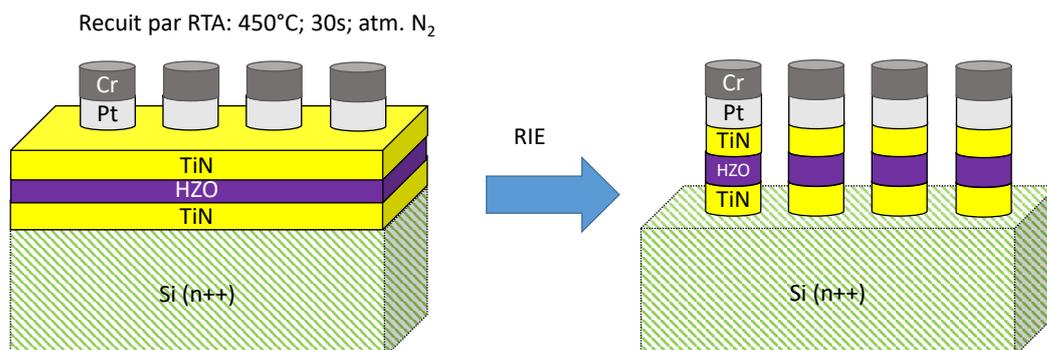


FIGURE II.10 – Echantillon fabriqué par gravure RIE.

B - 5] Résumé

Un résumé des étapes de fabrication, ainsi que les conditions optimales qui ont pu être trouvées lors de ce travail de thèse est présenté dans l'annexe D.

C] Caractérisations chimiques et structurales

C - 1] Diffraction des rayons X (XRD)

C - 1)a] Brefs Rappels

C - 1)a.α] Diffraction par un réseau de façon générale et par un réseau cristallin

Soit un réseau de largeur L, possédant des fentes de taille d et de période p. L'amplitude transmise de l'onde incidente dans l'espace réel ou espace direct (ED) est donc, à la distance à l'origine x :

$$a(x) = \text{enveloppe}(x) \times \left[\text{motif}(x) \otimes \sum_n \delta(x - np) \right] \quad (\text{II.6})$$

où :

- \otimes désigne le produit de convolution.
- l'enveloppe correspond à la largeur finie du faisceau lumineux éclairant les éléments diffractants d'une surface donnée.

Le principe de Huygens nous permet de dire que l'onde diffractée par le réseau est la transformée de Fourier de ce réseau. Il s'agit donc de :

$$\text{TF}(a(x)) = \text{TF}(\text{enveloppe}) \otimes \left[\text{TF}(\text{motif}) \times \frac{2\pi}{p} \sum_m \delta\left(k_x - m \frac{2\pi}{p}\right) \right] \quad (\text{II.7})$$

On parle, pour désigner l'espace de Fourier, d'espace réciproque (ER).

Dans le cadre de la diffraction par un solide cristallin, en négligeant l'enveloppe, on peut donner dans l'ED une représentation spatiale des éléments diffusants sous la forme :

$$A(\vec{r}) = f_{\text{motif}}(\vec{r}) \otimes \sum_{\vec{T} \in \text{RD}} \delta(\vec{r} - \vec{T}) \quad (\text{II.8})$$

où :

- \vec{r} est la distance entre l'origine et la position où l'on observe l'onde
- \vec{T} est vecteur de translation du réseau du réseau direct (RD) tel que :

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{avec } (n_1, n_2, n_3) \text{ entiers} \quad (\text{II.9})$$

Notons alors que la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ désigne la base de la maille élémentaire dans le réseau direct (RD). Le réseau réciproque (RR) peut alors être construit tel que :

$$A(\vec{K}) = \text{TF}(f_{\text{motif}})[\vec{K}] \times \sum_{\vec{G} \in \text{RR}} \delta(\vec{K} - \vec{G}) \quad (\text{II.10})$$

où :

- Le premier terme : $\text{TF}(f_{\text{motif}})[\vec{K}]$ est appelé facteur de structure
- \vec{K} est un vecteur de RR correspondant à \vec{r} dans RD.
- \vec{G} est un vecteur de translation de l'ER défini par :

$$\forall \vec{T} \in \text{RD}, \vec{G} \cdot \vec{T} = 2p\pi \quad \text{avec } p \text{ entier} \quad (\text{II.11})$$

Ceci conduit à introduire une maille de RR de base $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ tel que :

$$\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \text{avec } (h, k, l) \text{ entiers} \quad (\text{II.12})$$

C - 1)a.β] Vecteur de diffusion

Dans le cadre de la diffraction par un solide cristallin, il est crucial de définir le vecteur de diffusion. Soit une onde plane incidente caractérisée par le vecteur incident \vec{k}_i , diffractée avec le vecteur d'onde \vec{k}_f . On suppose la diffusion élastique, i.e. $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$, et on note $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, le vecteur de diffusion.

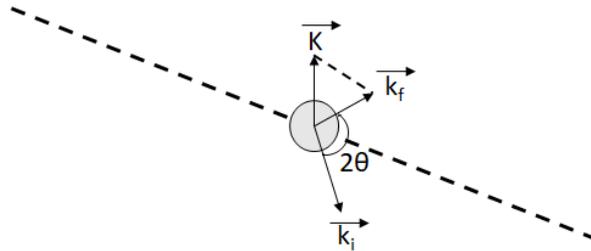


FIGURE II.11 – Représentation du vecteur de diffusion.

Pour une onde incidente de longueur d'onde λ , et un angle entre \vec{k}_i et \vec{k}_f de 2θ , on a :

$$\|\vec{K}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{II.13})$$

On notera que \vec{K} désigne bien le même vecteur que dans le paragraphe précédent.

C - 1)a.γ] Loi de Bragg

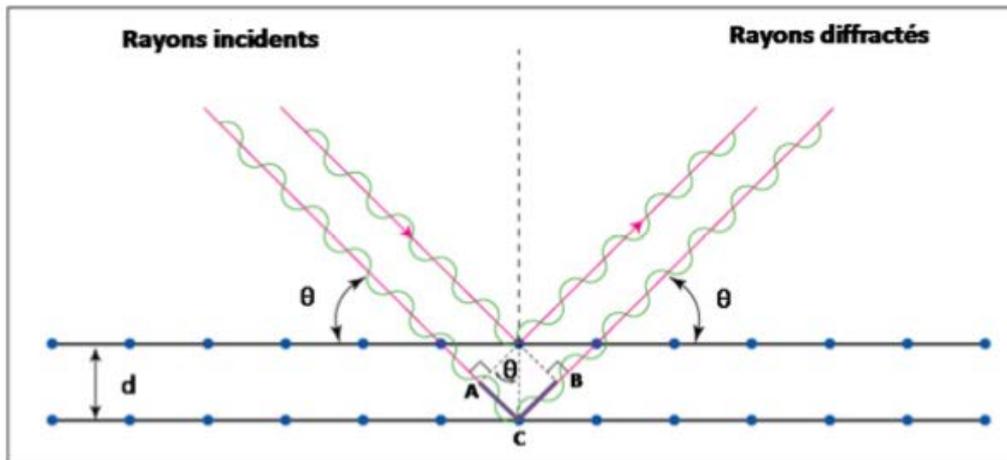


FIGURE II.12 – Illustration de la loi de Bragg. [15]

Les rayons X interagissent et sont diffractés par le réseau cristallin selon la loi de Bragg.

Lorsque des rayons parallèles frappent des plans atomiques, les atomes se comportent comme des sources secondaires fictives. Comme représenté sur la figure II.12, en prenant deux rayons diffractés par deux plans atomiques (qui ne sont pas obligatoirement directement voisins), leurs chemins optiques diffèrent. Le second rayon parcourt une distance supplémentaire ACB tel que :

$$ACB = 2d \sin(\theta)$$

où :

- θ : l'angle de Bragg
- d : la distance entre deux plans atomiques (hkl)

Cependant, on observe des pics de diffraction que si l'interférence est constructive. Donc la différence de phase est un multiple de la longueur d'onde (la différence de chemin introduit un déphasage multiple de 2π) :

$$ACB = n\lambda$$

On obtient donc la loi de Bragg :

$$\boxed{2d \sin(\theta) = n\lambda} \quad (\text{II.14})$$

où :

- n : nombre entier
- λ : la longueur d'onde du rayon

Les paramètres de la maille cristalline élémentaire du RD sont alors définis par la figure II.13. La distance inter-réticulaire d est, quant à elle, définie sur la figure II.12.

Lors de la diffraction par un réseau cristallin, si la couche est polycristalline, différentes familles de réflexions apparaîtront et leur intensité relative (par rapport à un fichier de référence) déterminera le degré de texturation par rapport à certains plans cristallographiques. Si la couche mince est complètement texturée ou épitaxiée, seules les réflexions de même famille $\{hkl\}$ apparaîtront. La nature de la couche mince peut aussi être identifiée grâce aux figures de pôles dont la technique est décrite dans la section B] de l'annexe E.

La position d'un pic renseigne sur la distance inter-réticulaire d entre plans (hkl) via la loi de Bragg et donc renseigne sur le paramètre de maille, selon la normale au plan. La relation entre d , les paramètres de maille et les angles entre les plans est, dans le cas général :

$$\begin{cases} A = 1 - \cos(\alpha)^2 - \cos(\beta)^2 - \cos(\gamma)^2 + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) \\ B = \frac{h^2}{a^2} \sin(\alpha)^2 + \frac{k^2}{b^2} \sin(\beta)^2 + \frac{l^2}{c^2} \sin(\gamma)^2 \\ C = \frac{2kl}{bc} (\cos(\alpha) - \cos(\beta)\cos(\gamma)) + \frac{2lh}{ca} (\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)) + \frac{2hk}{ab} (\cos(\gamma) - \cos(\alpha)\cos(\beta)) \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

$$d = \left(\frac{A}{B - C} \right)^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Dans le cas d'une maille cubique, par exemple, cela se simplifie tel que :

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (\text{II.17})$$

On peut aussi donner le cas orthorhombique (car c'est le cas de la maille théorique du HZO ferroélectrique) où :

$$d = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}} \quad (\text{II.18})$$

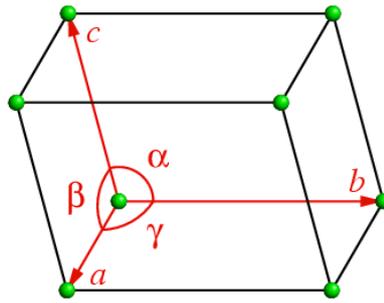


FIGURE II.13 – Paramétrage d'une maille cristalline.

C - 1)b] Diffractomètre

C - 1)b.α] Système général



FIGURE II.14 – Diffractomètre Rigaku Smartlab ®utilisé au laboratoire.

Le diffractomètre du laboratoire est un modèle Smartlab du fabricant Rigaku (figure II.14).

C - 1)c] Configuration $2\theta/\omega$

La configuration $2\theta/\omega$ (parfois aussi appelé $2\theta/\theta$) consiste à faire se déplacer le bras mécanique θ_s , au bout duquel se trouve la source, et le bras mécanique θ_d , où se trouve le détecteur, de tel sorte que $\omega = \theta$ en permanence. Ainsi, le vecteur de diffusion est systématiquement parallèle à la normale de la surface de l'échantillon.

Cette configuration a été employée dans cette thèse à l'aide des fentes de Soller côté incident et récepteur, d'un monochromateur ($Ge(220) \times 2$), d'une sélection en rayons parallèles (fente PB) en optiques incidentes (figure II.15).

En conservant donc un vecteur de diffusion constant on se déplace le long d'un réseau de points particuliers dans le cas d'un monocristal. Par exemple, en étant perpendiculaire à une surface plane dont le réseau est orienté selon (001), on se déplace selon un vecteur de diffusion perpendiculaire à la surface; apparaîtront alors les pics de la famille (00l) (où l est un entier pair).

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

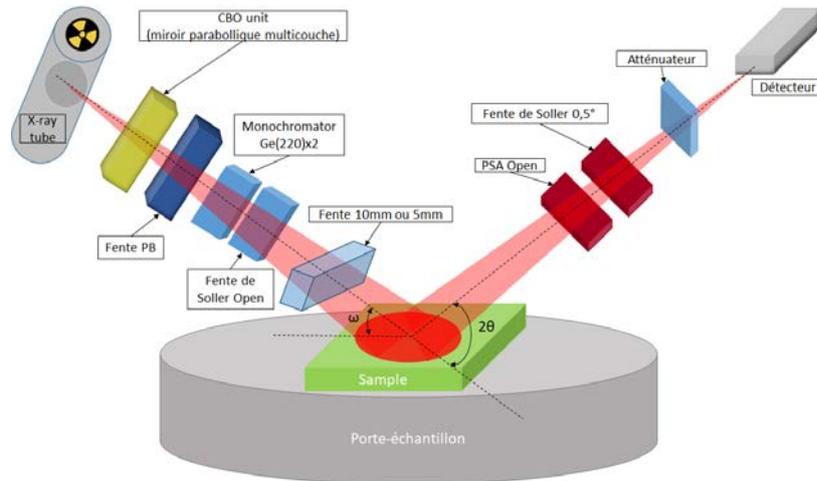


FIGURE II.15 – Configuration $2\theta/\omega$ du Smartalab Rigaku

C - 1)d] GIXRD

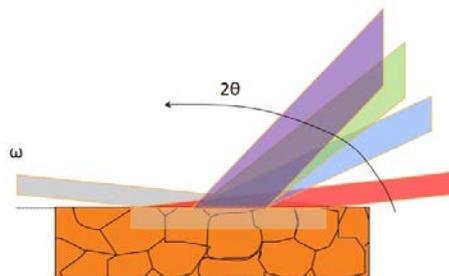


FIGURE II.16 – Illustration de la méthode de GIXRD. [339]

Pour des poudres, plus l'orientation est aléatoire, moins les données sont exploitables.

Pour des épaisseurs très faibles (dans notre cas : environ 10 nm), le signal provenant du substrat masque complètement les pics appartenant à certaines des couches que nous avons déposées, en particulier celle de HZO.

Pour pallier ce problème, on se place à ω très faible. Ainsi, la longueur de pénétration, comme le montre la figure II.17, peut être réduite afin de diminuer au maximum la pénétration des rayons dans le substrat. C'est le principe de l'XRD en incidence rasante ou "grazing incidence XRD" (parfois une distinction est faite avec "glancing") qui donne donc l'acronyme GIXRD.

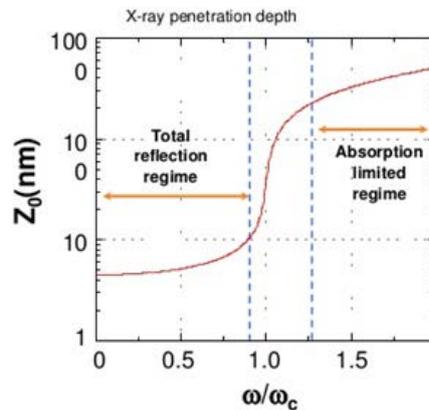


FIGURE II.17 – Longueur de pénétration en fonction de l'angle ω sur l'angle critique ω_c . [339]

On voit sur la figure II.17 que, dans un premier temps, on pénètre à peine à l'intérieur de l'échantillon, il s'agit d'un régime de réflexion totale. A partir de l'angle critique ω_c , il n'y a plus réflexion totale et on pénètre la couche supérieure jusqu'à atteindre le régime d'absorption limitée qui signifie que l'on commence à pénétrer le substrat.

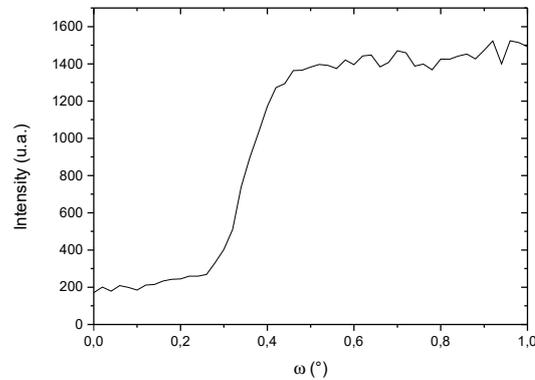


FIGURE II.18 – Exemple de mesure de l'angle ω à 2θ fixé (ici, la réflexion (111) de la phase orthorhombique à $2\theta = 30,5^\circ$).

Il se trouve que les mesures d'intensité en fonction de ω à 2θ fixé et suffisamment faible pour détecter un signal sont proportionnelles à la longueur de pénétration. Ainsi, on peut voir un exemple de mesure d'intensité en fonction de ω , figure II.18, qui nous a servi à calibrer nos mesures GIXRD. Notons qu'un des avantages de travailler avec le hafnium est qu'il possède un numéro atomique, Z , assez élevé. L'intensité diffractée étant majoritairement influencée par Z et croissante avec celui-ci, ceci permet d'avoir une large plage de détection du HZO en ω . Cela est beaucoup plus compliqué avec des matériaux à base de titane comme TiN ou TiO_2 par exemple.

Comme on l'a dit précédemment, les optiques incidentes et réceptrices peuvent grandement diminuer l'intensité reçue par le détecteur. Notamment, le monochromateur divise par 2 l'intensité. [91] On va donc ici retirer celui-ci, la fente de Soler incidente et ouvrir les fentes en grand, i.e. 5 cm pour I_s , R_{s1} et R_{s2} . On conserve PB et on utilise une PSA $0,114^\circ$ en optique réceptrice pour obtenir une assez bonne résolution quitte à perdre un peu d'intensité. Cette configuration est présentée figure II.19

Le retrait du monochromateur conduit à ce que le faisceau incident contienne à nouveau les raies K_{α_2} et K_{β} . On utilise alors un filtre K_{β} . Cependant, compte tenu de la faible intensité reçue, on ne voit presque jamais K_{β} , même sans filtre ($\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \approx 0,12-0,14$ pour le Cu [112]).

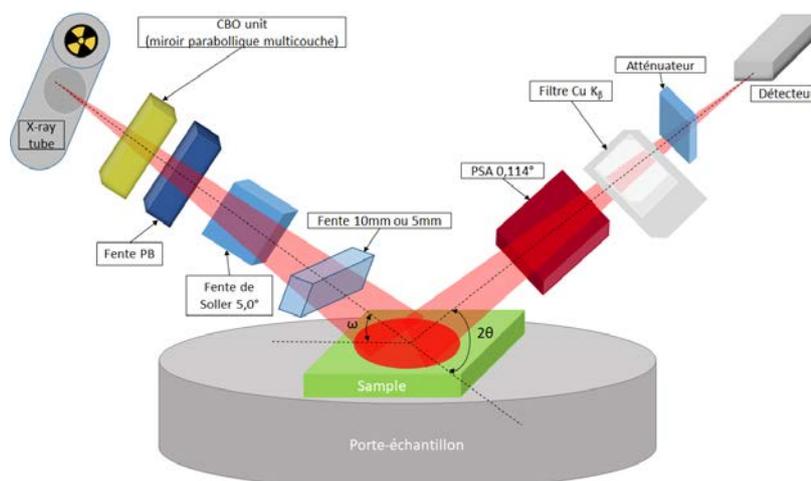


FIGURE II.19 – Configuration GIXRD du Smartalab.

C - 1)e] Réflectométrie des rayons X (XRR)

L'XRR est une méthode qui permet d'effectuer des mesures de l'épaisseur des couches (jusqu'à quelques Å en principe) cristallines ou amorphes. Elle permet aussi d'obtenir un profil de densité ainsi que la rugosité de la surface et des interfaces.

L'XRR s'effectue dans une configuration $2\theta/\omega$. Les rayons X arrivent sous incidence rasante (ω allant de 0° à 10°) et sont entièrement réfléchis pour des $\omega < \omega_c$ (l'angle critique). Pour $\omega > \omega_c$, une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon et l'intensité de la réflexion diminue. Lors de la diminution, comme l'indice optique est toujours proche de 1 pour les RX, [105] on obtient des interférences, appelées franges de Kiessig (qui a découvert le phénomène en 1931 [106]), liées directement à l'épaisseur, la densité et la rugosité (cf. figure II.21). Cette technique de mesure de l'épaisseur est indépendante de la nature du matériau contrairement à d'autres méthodes comme l'ellipsométrie.

Les différentes informations sont extraites de la courbe de réflectivité en utilisant des modèles de simulation, notamment utilisant des transformations de Fourier pour déterminer la fréquence des oscillations dues aux interférences et qui permettent de remonter à l'épaisseur du film.

Pour les multicouches, les réflexions par les interfaces interfèrent avec celles réfléchies à la surface de l'échantillon. Avec l'augmentation du nombre d'interfaces, l'analyse devient de plus en plus difficile et parfois ne peut être réalisée. [105]

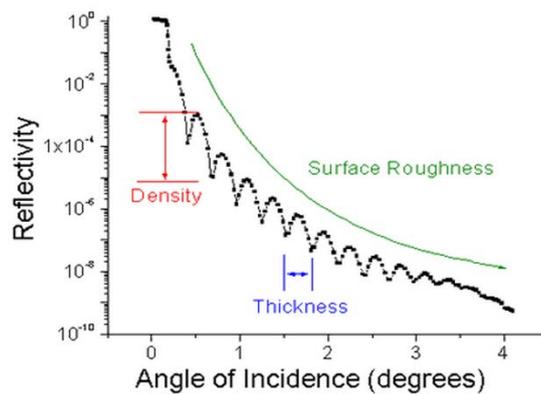


FIGURE II.20 – Principe de la mesure XRR. [341]

C - 2] Spectroscopie de photoémission (XPS)

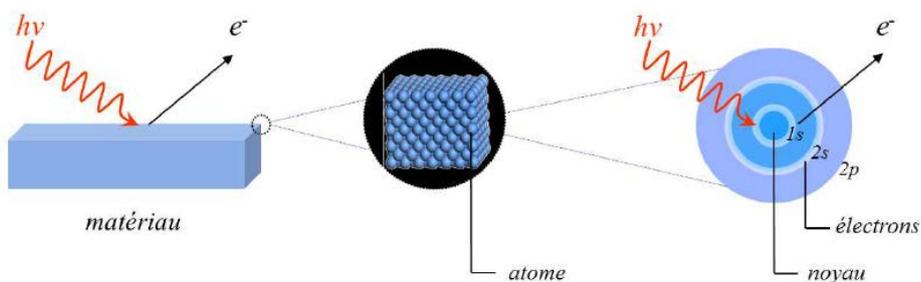


FIGURE II.21 – Spectroscopie de photoémission : l'irradiation d'un matériau par un flux de photons permet d'identifier les atomes qui le composent et leur environnement car les photoélectrons sont identifiables par l'énergie de liaison du niveau de cœur dont ils sont issus. [92]

L'XPS est une technique d'analyse qui est largement utilisée pour l'obtention d'informations d'ordre chimique sur la composition des matériaux, en particulier à leur surface. Elle est basée

sur l'interaction entre les photons et le cortège électronique des atomes. Pour cela, des électrons émis par effet photoélectrique sont détectés et analysés par un spectromètre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Cette technique permet de sonder les premiers nanomètres de la surface d'un solide en raison du libre parcours moyen très court des électrons dans la matière.

Le transfert de l'énergie d'un photon à un électron est appelé effet photoélectrique. Cet effet a été découvert en 1902 par P. Lenard [93] dont la recherche avait été initiée par J.J. Thomson à la fin du XIX^{ème} siècle. Il a été expliqué par A. Einstein en 1905 [94] (figure II.21). Il repose sur la relation de conservation de l'énergie suivante :

$$E_K = h\nu - E_B \quad (II.19)$$

où :

- E_B est l'énergie de liaison (en J)
- E_K est l'énergie cinétique électronique (en J)
- h est la constante de Planck (en J.s)
- ν est la fréquence de radiation (en s^{-1})

L'énergie de liaison est celle de l'électron avant l'ionisation de l'atome selon le vide maintenu dans le système. Par contre, cette équation est souvent écrite selon le niveau de Fermi, i.e. :

$$E_K = h\nu - E_B^F - \phi \quad (II.20)$$

où

- E_B^F est l'énergie de liaison relative au niveau de Fermi (en J)
- ϕ est la constante de la fonction de travail de l'échantillon (en J)

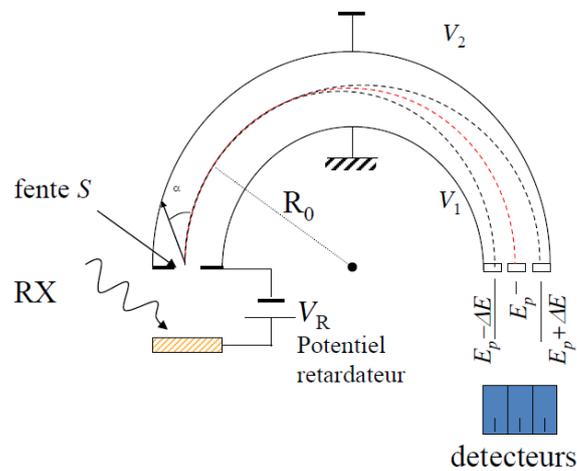


FIGURE II.22 – Analyseur d'électrons hémisphérique. [95]

Le détecteur, en XPS, est un analyseur d'électrons hémisphériques comme celui représenté sur la figure II.22. L'énergie de passage est l'énergie cinétique que doivent avoir les électrons dans l'hémisphère pour avoir une trajectoire idéale. Le potentiel retardateur $V_R < 0$ est alors ajusté pour que les électrons analysés aient une énergie cinétique égale à l'énergie de passage E_p .

Le spectromètre est un VSW équipé d'une source de lumière monochromatique AlK_{α} (1486,6 eV). On travaille généralement à E_p constant en faisant varier V_R (mode FAT pour "Fixed Analyser Transmission"). Les dispositifs possèdent aussi en général une lentille électrostatique qui retarde les électrons mais elle permet aussi de les focaliser pour augmenter le taux de comptage. Ainsi, la mesure est en fait la mesure de l'intensité (nombre de coups ou nombre de coups par seconde) en fonction de V_r .

Les mesures XPS nous ont permis d'étudier la surface du TiN. Les électrons sortant permettent d'étudier les liaisons atomiques à la surface d'un échantillon.

C - 3] Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique consiste à approcher une pointe au bout d'un cantilever le plus proche possible d'un échantillon. Lorsque l'on est suffisamment proche, une interaction de type Van der Waals crée une déflexion du cantilever. On projette alors, sur le dessus du cantilever, un laser qui vient se réfléchir sur un détecteur quatre-quadrants. Un schéma de principe est donné figure II.23. La détection du signal permet de donner des différences de hauteur à la surface et la position du cantilever. On peut ainsi imaginer la surface avec une très grande résolution.

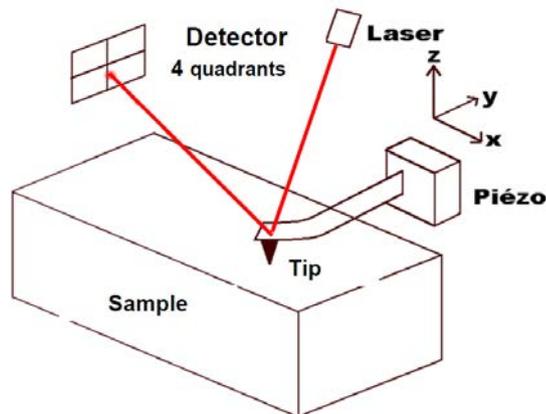


FIGURE II.23 – Principe de l'AFM. Détection optique de la déflexion. [96]

L'image de la surface permet notamment de donner la taille des grains liés à la morphologie de la surface, ainsi que des paramètres de rugosité tels que la rugosité RMS.

L'appareil utilisé est un modèle CP II du fabricant Veeco Digital Instruments.

Notons aussi que c'est sur le principe de base de l'AFM qu'ont été fondées les techniques PFM qui permettent d'imager les domaines ferroélectriques d'un échantillon.

C - 4] Microscopies électroniques : SEM et TEM

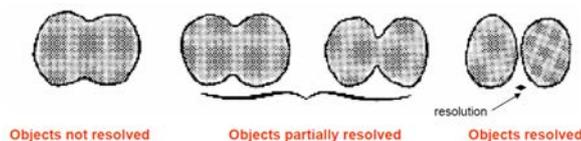


FIGURE II.24 – Illustration du pouvoir de résolution. [90]

La figure II.24 illustre ce que l'on entend par pouvoir de résolution. Quelle que soit la nature de l'onde, la limite théorique de résolution est donnée par la limite de diffraction. Celle-ci peut notamment s'exprimer grâce à la formule d'Airy, qui donne le pouvoir de résolution :

$$\delta = \frac{0,61}{n \sin \alpha} \lambda \quad (\text{II.21})$$

où :

- λ est la longueur d'onde
- n l'indice de réfraction
- α est l'ouverture de l'objectif

On voit immédiatement que le facteur limitant sera surtout λ . Pour réduire λ , on pourrait alors utiliser des rayons X (pour Cu K_{α} , $\lambda \approx 1,541 \text{ \AA}$). En théorie, cette longueur d'onde est suffisamment faible pour observer des atomes. Cependant, on ne sait pas fabriquer des lentilles avec de faibles aberrations à ces longueurs d'onde (la limite est donc instrumentale).

Une solution pour diminuer λ est alors de produire des faisceaux d'électrons de très haute énergie. Ainsi, on peut atteindre des résolutions de l'ordre de la distance interatomique dans un solide ($\approx 0,070 \text{ \AA}$ pour un électron de 30 keV) grâce à un faisceau d'électrons.

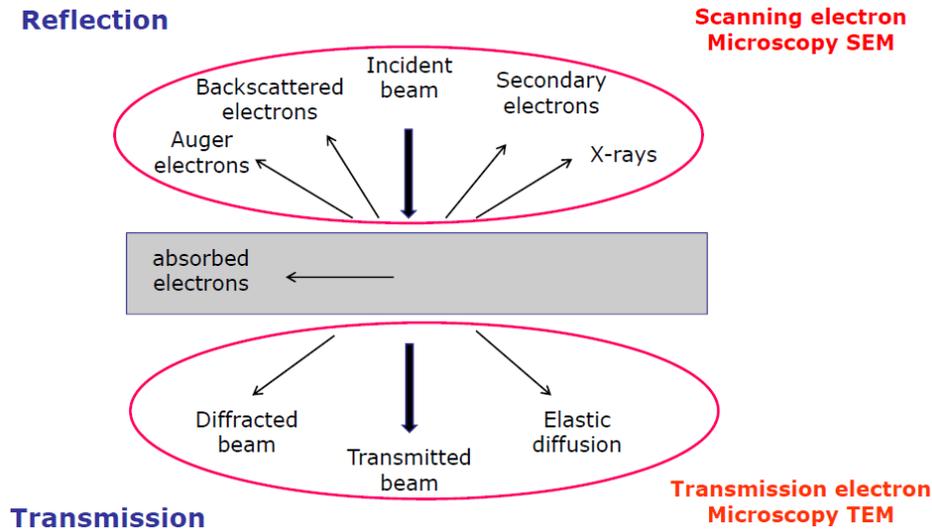


FIGURE II.25 – Modes d'observation en microscopie électronique. [90]

Lorsqu'un électron atteint un échantillon, il peut se produire toute une série d'interactions qui sont représentées sur la figure II.25. Grâce à différents types de détecteurs, on peut récupérer tous les rayonnements émis par l'échantillon.

On peut récupérer ces rayons par réflexion sur l'échantillon, on parle alors de microscopie électronique à balayage (MEB) ou "scanning electron microscopy" (SEM) ou alors récupérer le rayonnement transmis et on parle de de "transmission electron microscopy" (TEM) ou Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Comme pour la diffraction des rayons X, la transformée de Fourier, ou plutôt la FFT ("Fast Fourier Transform"), d'images TEM permet de retrouver la signature des phases cristallines.

C - 5] Analyse dispersive en énergie avec des rayons X (EDX)

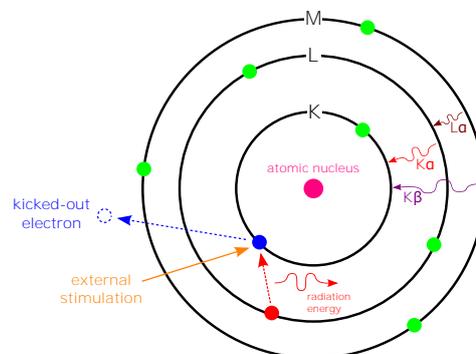


FIGURE II.26 – Principe de l'EDX. [340]

L'EDX pour "energy dispersive X-ray spectrometry" consiste en ce qu'un faisceau incident de particules excite les électrons de cœur. Il s'ensuit qu'un électron de cœur peut être éjecté, créant alors une lacune électronique suivie par un réarrangement du cortège électronique générant un

ou plusieurs photon(s) X. Ceci est illustré par la figure II.26.

L'énergie des photons X ainsi générés est égale à la différence d'énergie entre la couche supérieure et la couche inférieure. Les énergies mesurées sont caractéristiques des éléments chimiques qui constituent l'échantillon à analyser. Le rayonnement X ainsi émis est mesuré par un spectromètre.

Dans notre cas, l'EDX utilise le canon à électrons d'un MEB qui permet d'envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon. On peut alors récupérer les rayons X émis grâce à un détecteur à semiconducteur.

Le MEB utilisé est un ZEISS Supra 55 VP et le détecteur est un Oxford.

D] Caractérisations électriques

D - 1] Mesures de résistivité

D - 1)a] 4 pointes alignées

Le calcul qui va suivre, ci-dessous, est adapté au cas des couches minces.

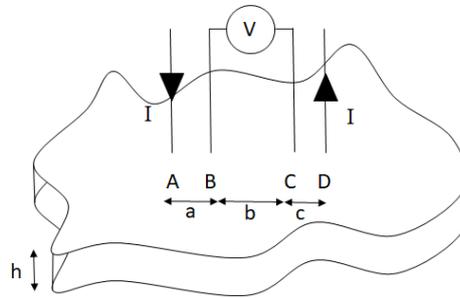


FIGURE II.27 – Mesure quatre pointes alignées de la résistivité.

Les éléments géométriques, le courant passant par A et D et le voltmètre en B et C sont indiqués sur la figure II.27. On considère un matériau de surface infinie, i.e. que a, b, c et d sont très inférieures aux dimensions latérales de l'échantillon. On a alors :

$$V_{CB} = V_C - V_B = \int_C^B \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

La loi d'Ohm locale nous dit que :

$$V_{CB} = \int_C^B \rho_e \vec{J} \cdot d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

On suppose alors que le courant se répartit radialement en A et en D et on rappelle que $I = \int \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$. On a alors en A et D :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{I}{2\pi h r} \vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Comme il n'y a pas de courant en B et en C, on en déduit que :

$$V_{CB} = \int_{a+b}^a \frac{\rho_e I}{2\pi h r} dr + \int_c^{b+c} \frac{\rho_e (-I)}{2\pi h r} dr \Rightarrow V_{CB} = \frac{\rho_e I}{2\pi h} \ln \frac{ac}{(a+b)(b+c)} \quad (\text{II.25})$$

Si $a = b = c$, et en rappelant que $\ln(4) = 2\ln(2)$ alors :

$$\rho_e = \frac{V_{BC}}{I} \frac{\pi h}{\ln(2)} \quad (\text{II.26})$$

Ainsi, avec quatre pointes alignées sur un échantillon de dimensions latérales grandes devant les dimensions des pointes alignées on peut en déduire une mesure de la résistivité.

D - 1)b] 4 points : configuration Van der Pauw

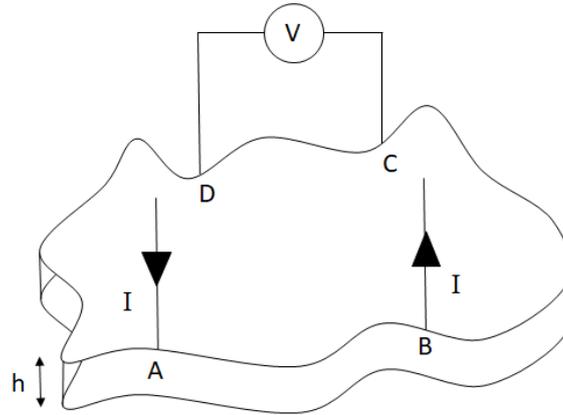


FIGURE II.28 – Méthode de van der Pauw pour la mesure de la résistivité.

Soit $R_{AB,DC}$ la résistance entre C et D lorsque le courant se situe entre A et B. On a donc :

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (\text{II.27})$$

Avec une telle géométrie et en faisant quelques hypothèses mathématiques sur la topologie du système, on peut alors montrer que :

$$V_{DC} = \frac{\rho_e I}{\pi h} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (\text{II.28})$$

Ce qui amène à :

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I} = \frac{\rho_e}{\pi h} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (\text{II.29})$$

On en déduit alors que :

$$\exp\left(-\frac{\pi h}{\rho_e} R_{AB,DC}\right) = \frac{b(a+b+c)}{(a+b)(b+c)} \quad (\text{II.30})$$

De même, si l'on cherche à étudier la résistance $R_{BC,DA}$ qui correspond à la résistance entre B et C pour un courant entre D et A on arrive à :

$$\exp\left(-\frac{\pi h}{\rho_e} R_{BC,DA}\right) = \frac{ca}{(a+b)(b+c)} \quad (\text{II.31})$$

En additionnant ces deux dernières relations on obtient la relation pour un demi-plan infini. Il est possible de relier analytiquement, par une bijection, ce demi-plan infini à n'importe quelle forme de surface convexe (sans « trou ») et avec des contacts ponctuels. Mais de façon mathématiquement plus simple, si (AC) est un axe de symétrie de la surface et que B et D sont images l'un de l'autre par symétrie par rapport à cet axe, alors $R_{AB,CD} = R_{DA,BC}$. Or, comme pour n'importe quel élément à quatre pôles passifs, $R_{DA,BC} = R_{BC,DA}$ d'où ce qui nous intéresse : $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ et ainsi :

$$2 \exp\left(-\frac{\pi h}{\rho_e} R_{AB,CD}\right) = 1 \quad (\text{II.32})$$

On en déduit finalement que :

$$\rho_e = \frac{\pi h}{\ln(2)} R_{AB,CD} \quad (\text{II.33})$$

D - 1)c] 4 pointes : Méthode TLM

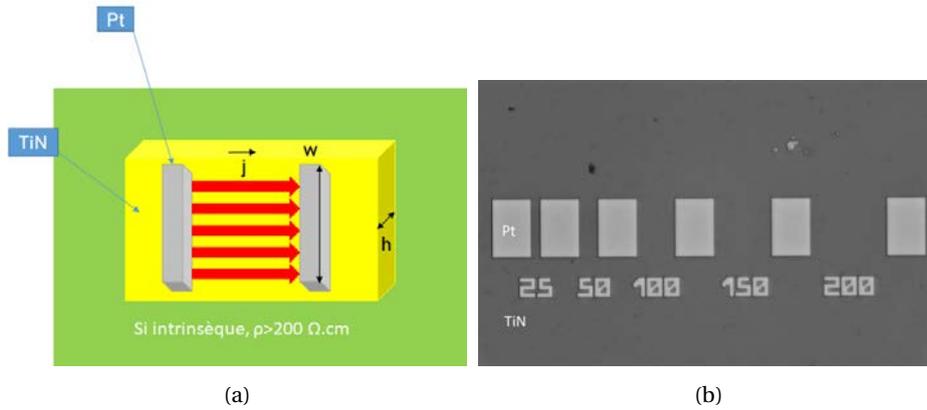


FIGURE II.29 – (a) Lignes de courant entre deux contacts ohmiques. (b) Contacts ohmiques pour la méthode TLM. Il s'agit d'une vue du dessus de l'échantillon. Les distances sont indiquées en dessous des contacts métalliques rectangulaires en Pt.

La méthode TLM pour "Transmission Line Method" est une méthode de mesure de la résistivité où l'on tente de s'affranchir des résistances de contacts.

On dépose des contacts métalliques sur la couche dont on souhaite mesurer la résistivité. Les contacts métalliques sont des équipotentielles. Or, les lignes de courant sont perpendiculaires aux équipotentielles tel que le montre la figure II.29(a).

La figure II.29(b) donne un exemple de TLM. La photo est prise au microscope optique.

Dans notre cas, le système est constitué d'un barreau de TiN déposé sur Si intrinsèque recouvert de contacts de Pt comme représenté de façon schématique sur la figure II.30(a).

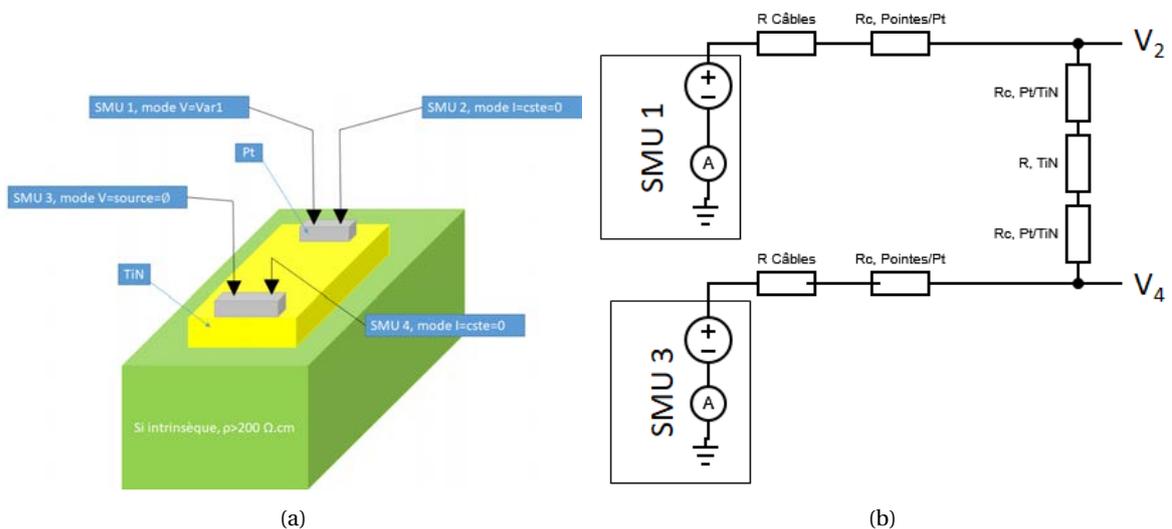


FIGURE II.30 – (a) Schéma du contact 4 pointes. (b) Schéma électrique équivalent du système.

D'après le schéma électrique équivalent, figure II.30(b), on a alors :

$$R_{\text{tot,circuit}} = \underbrace{\frac{V_1 - V_2}{I_1}}_{\text{câble+pointe}} + \underbrace{\frac{V_2 - V_4}{I_1}}_{R_{\text{tot,TLM}}} + \underbrace{\frac{V_4 - V_3}{I_1}}_{\text{câble+pointe}} \quad (\text{II.34})$$

On en déduit que :

$$R_{\text{tot,circuit}} = 2R_{\text{câble+pointes}} + R_{\text{tot,TLM}} \quad (\text{II.35})$$

Ainsi, les mesures de I_1, V_1, V_2, V_3, V_4 permettent de s'affranchir des résistances de contact et des résistances des câbles.

Une fois que l'on a déduit $R_{\text{tot,TLM}}$, on sait que :

$$R_{\text{tot,TLM}} = \frac{\rho L}{h \times w} + 2R_{C,\text{Pt/TiN}} \quad (\text{II.36})$$

où :

- h est l'épaisseur
- w est la largeur
- L est la longueur

d'où :

$$\frac{dR_{\text{tot,TLM}}}{dL} = \frac{\rho}{h \times w} \quad (\text{II.37})$$

Donc en traçant $R_{\text{tot,TLM}}(L)$, la pente de la courbe divisée par $h \times w$ donne ρ . La courbe n'est pas censée passer par 0. Elle passe par $2R_c$ à l'ordonnée. Comme l'on s'est affranchi déjà de la résistance $R_{\text{câble+pointes}}$, on déduit que ce $2R_c$ provient de la résistance des $R_{C,\text{Pt/TiN}}$. $2R_{C,\text{Pt/TiN}}$ est censé être extrêmement faible. On en déduit alors la valeur de ρ du TiN.

D - 2] Caractéristiques expérimentales d'un condensateur plan ferroélectrique : première approche

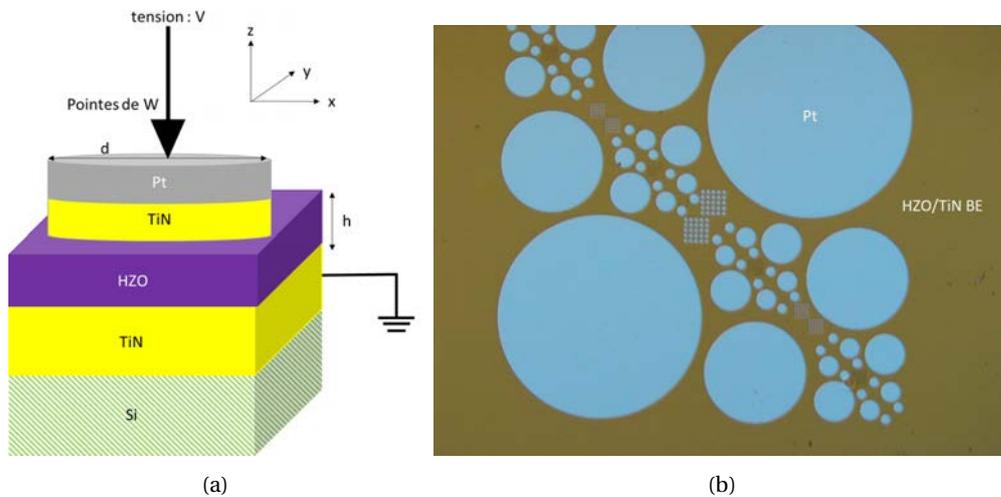


FIGURE II.31 – (a) Schéma du procédé de mesure d'un condensateur. Ce condensateur est considéré comme plan. (b) Vue du dessus d'un échantillon type au microscope optique (grandissement $\times 5$). En gris, on peut observer le Pt et en doré on peut voir le TiN recouvert d'une dizaine de nanomètres de HZO.

Dans toute cette partie, on considère que l'échantillon est un condensateur plan avec les notations de la figure II.31. Les contacts se font sur le Pt TE et le TiN BE. On reprend les équations du chapitre I :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{h} \implies \boxed{\epsilon_r = \frac{Ch}{\epsilon_0 A}} \quad (\text{II.38})$$

avec : $A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$

En notant \vec{E} le champ électrique appliqué à l'échantillon, on a :

$$\vec{E} = E_z \vec{u}_z \quad (\text{II.39})$$

$$E = -E_z = \frac{dV}{dz} \Rightarrow \boxed{E \approx \frac{V}{h}} \quad (\text{II.40})$$

En reprenant l'équation (I.14) du chapitre I :

$$D = \frac{1}{S} \int i dt = \frac{Q}{S} \quad (\text{II.41})$$

Et puisque $dQ = CdV$, il vient que :

$$\boxed{C = S \frac{dD}{dV}} \quad (\text{II.42})$$

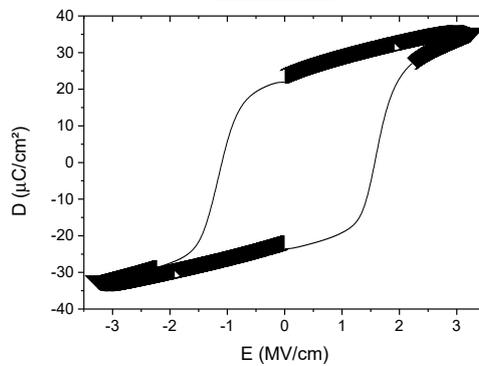


FIGURE II.32 – Exemple d'une courbe expérimentale du vecteur déplacement D en fonction du champ électrique appliqué E.

On définit, **dans un premier temps**, le matériau comme ferroélectrique, si il présente une caractéristique $D(E)$ telle que représentée sur la figure II.32. On affinera nos considérations par la suite.

On peut obtenir la courbe $D(E)$ à partir de $i(t)$ (équation II.41) et de $V(t)$ (équation II.40), par exemple, en envoyant une impulsion triangulaire de tension positive, puis une impulsion triangulaire négative, sur un temps très court. On appelle parfois ce type de mesure : une mesure en mode "grands signaux". C'est à quelques détails près ce qui a été effectué pour réaliser la courbe II.32.

En dérivant la courbe $D(E)$, figure II.32, selon l'équation II.42, on obtient une courbe $C(V)$ telle que celle sur la figure II.33.

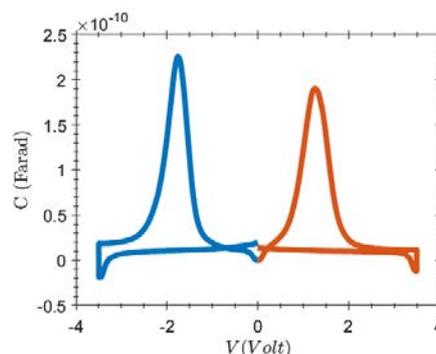


FIGURE II.33 – Capacité en fonction de la tension extérieure appliquée obtenue en dérivant la courbe II.32.

La position du maximum de capacité C (ou ϵ_r) correspond grossièrement à V_c (ou E_c).

Pour un diélectrique idéal, la permittivité diélectrique relative d'un matériau est indépendante de la tension, et donc a fortiori, la capacité diélectrique d'un condensateur l'est aussi. Ainsi, on pourrait penser que la partie ligne "droite" et "plate" proche de 0 correspond environ à une constante près à ϵ_r de la composante diélectrique du matériau. Cependant, ce raisonnement comporte plusieurs failles que nous allons détailler.

En omettant les artefacts numériques visibles aux bornes et en 0, il y a des défauts dans la méthode employée :

1. ϵ_r est normalement défini en régime permanent sinusoïdal forcé. Le mode grands signaux ne correspond pas à un tel régime. Donc on ne peut pas définir ϵ_r à partir de la mesure en mode grands signaux.
2. On a négligé jusqu'ici le fait que :

$$i = i_l + i_{switch} \quad (\text{II.43})$$

où i_l est un courant de fuite et i_{switch} est le courant lié au retournement de la polarisation. Ainsi, lorsque l'on intègre i selon l'équation II.41, on prend en compte un terme qui ne nous intéresse pas. Ce terme correspond à des "défauts" du matériau. La conséquence la plus flagrante sur la courbe II.32 est que l'on obtient des valeurs discontinues en 0. Ceci conduit, lorsque l'on trace la figure II.33, à ce que, sur la partie constante, une ouverture empêche de déterminer proprement ϵ_r de la composante diélectrique du matériau.

3. Enfin, d'après l'équation (I.15), lorsque $P = \pm P_s$, la composante D continue d'augmenter si $P = +P_s$ et continue de diminuer si $P = -P_s$ en vertu du terme $\epsilon_0 E$. Or, ce qui nous intéresse c'est uniquement la polarisation.

Il serait donc élégant d'avoir des mesures qui viennent compenser tous ces défauts.

Remarques :

1. La hauteur des pics de ϵ_r peut atteindre des valeurs supérieures à 5000 pour des films ferroélectriques de très grandes qualités. [97] Mais cette hauteur dépend de la fréquence. Plus la fréquence augmente, plus le pic diminue jusqu'à atteindre une valeur limite et constante. Ceci peut être expliqué par le comportement des dipôles. Lorsque l'on augmente la fréquence, la réponse des dipôles face à un changement de champ commence à être en retard par rapport à ce changement et l'accumulation des charges aux interfaces métal/ferroélectrique diminue. [98]
2. On peut aussi noter que lorsque l'on augmente la température, la hauteur des pics diminue [89] (la transition de phase s'opère).

Dans la suite, on emploiera donc le mode grands signaux pour déduire $D(E)$ et $P(E)$, tandis que l'on utilisera le mode petits signaux, décrits paragraphe D - 5a], pour obtenir $C(V)$ et $\epsilon_r(E)$.

D - 3] $C(V)$ d'un diélectrique idéal et d'un diélectrique réel

Dans le cas idéal d'un matériau uniquement diélectrique, et que l'on notera DEO pour "dielectric only" par la suite, la capacité est constante quelle que soit la tension. En pratique, cependant, on observe des paraboles convexes (Al_2O_3 , HZO dans cette thèse, Y_2O_3 , HfO_2 , ...) [111] ou concaves (STO, PZT, BTO,...) [110, 111] dont la variation $\frac{\Delta\epsilon_r}{\epsilon_{r,m}}$, où m désigne le maximum dans le cas concave et le minimum dans le cas convexe, reste néanmoins très proche de 0. Il semble que l'origine du phénomène soit à trouver dans la non-linéarité de ϵ_r . [110, 111] Cela signifie que le moment dipolaire n'est pas exactement proportionnel au champ électrique appliqué. Pour le comprendre plus en détail, on peut trouver une bibliographie plus complète de ces phénomènes dans les deux thèses qui viennent d'être citées. Nous ne nous attarderons pas plus sur les origines de ces phénomènes.

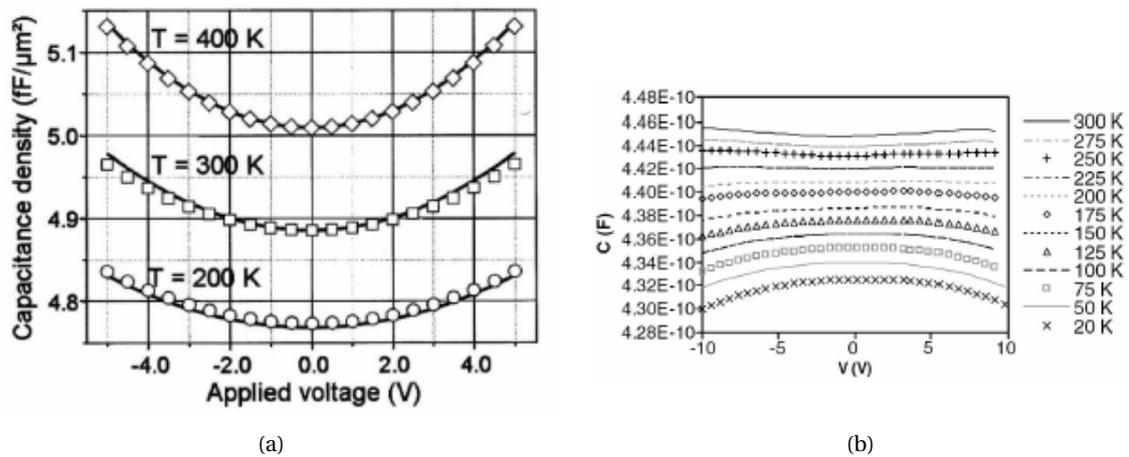


FIGURE II.34 – Evolution de la linéarité en fonction de la température pour une capacité MIM constituée (a) d'Al₂O₃ [108] ou (b) de Ta₂O₅. [109] Dans le cas du Ta₂O₅, le changement de concavité est attribué à des effets parasites. [107]

Idéalement, il faudrait aussi prendre en considération d'autres phénomènes. Les plus importants d'entre eux sont présentés en annexe I où est discuté le cas particulier d'un condensateur Métal/Ferroélectrique/Semiconducteur (MFS).

Ces considérations permettent de comprendre l'origine de la forme des courbes C(V) des échantillons non-ferroélectriques dans les chapitres V et VI.

D - 4] Méthode masse virtuelle pour la mesure de la charge d'un condensateur plan ferroélectrique

Les méthodes les plus répandues sont celles présentées sur la figure II.35. Dans cette thèse, c'est la méthode masse virtuelle qui a été utilisée.

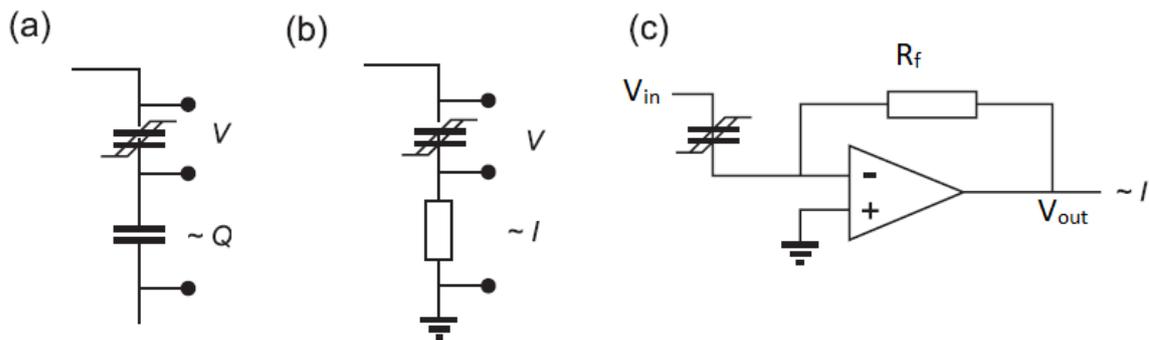


FIGURE II.35 – Schémas comparant les différentes méthodes de mesures d'une hystérésis P-E : (a) Sawyer-Tower (c) Shunt (b) Masse virtuelle. [102]

La méthode dite "virtual ground" (masse virtuelle en français) utilise un convertisseur courant/tension. Ce convertisseur courant/tension consiste en la mesure du courant qui traverse une résistance dite de "feedback" à travers un amplificateur opérationnel (AO). C'est ce que l'on appelle un amplificateur transimpédance.

Pour un AO parfait, on a alors $V_{out} = -R_f I$ où V_{out} est la tension à la sortie de l'AO et R_f la résistance de feedback.

D - 5] Fonctionnement du matériel de caractérisation électrique

L'ensemble des mesures décrites avec le matériel ci-dessous, ainsi que les mesures 4 pointes en configuration Van der Pauw ont été effectuées dans une cage de Faraday et sans pollution lumineuse extérieure.

D - 5)a] Caractéristique Capacité-Tension

Pour effectuer des mesures de capacité, on utilise le *HP 4284A Precision LCR meter* de la figure II.36.



FIGURE II.36 – HP 4284A Precision LCR meter

L'appareil soumet le ferroélectrique à une tension DC selon des paliers de tension successifs comme présenté sur la figure II.37, et une faible tension AC est appliquée afin de mesurer la capacité. t_d est choisi tel que $t_d \approx 0$. [89, 101, 294]

La caractéristique $C(V)$ est constituée d'une partie liée au diélectrique réel tel que décrit dans le paragraphe D - 3] et d'une partie liée au retournement de la polarisation. On parle respectivement de partie "non-switch" et "switch" telle que le montre la figure II.38.

Selon [89], il y a trois contributions à la courbe :

1. une partie constante, indépendante de la fréquence et de la tension, la ligne horizontale qui donne la valeur de C liée à ϵ_r caractéristique du matériau. Elle correspond au DEO idéal.
2. une partie non-linéaire constituée de 2 pics liés au caractère ferroélectrique du matériau.
3. une troisième partie linéaire due aux déplacements des dipôles qui se déplacent sous l'application d'un champ électrique extérieur, mais reviennent à leurs positions initiales en l'absence de champ. Cette contribution est appelée paraélectrique par [89].

Ces trois contributions sont représentées sur la figure II.39

Cependant, je ne trouve pas que la dénomination "paraélectrique" soit claire et évidente compte tenu des phénomènes liés à cette contribution. [110, 111] J'ai donc choisi de ne pas l'adopter. Je parlerais uniquement de partie "switch" et "non-switch".

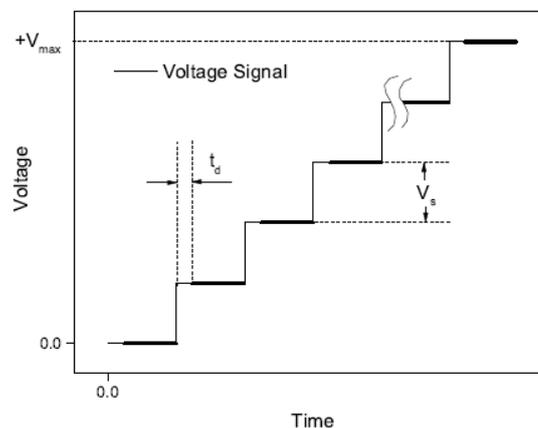


FIGURE II.37 – Tension appliqué lors des mesures C-V et I-V. [89]

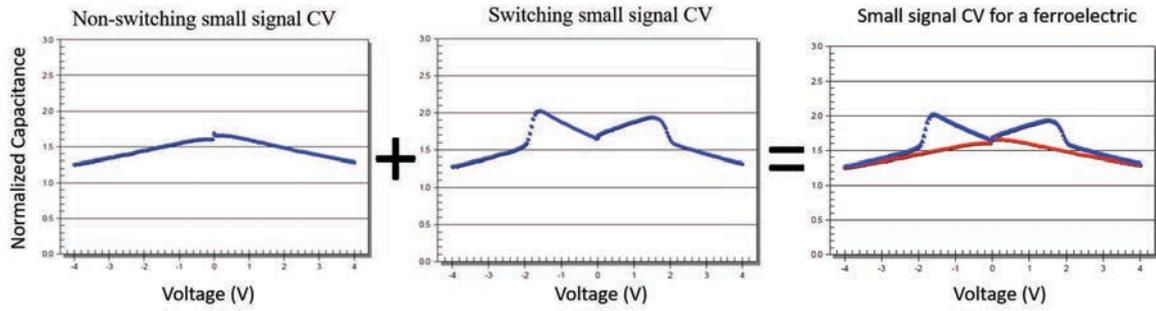


FIGURE II.38 – Différentes contributions de la capacité en fonction de la tension appliquée. [99]

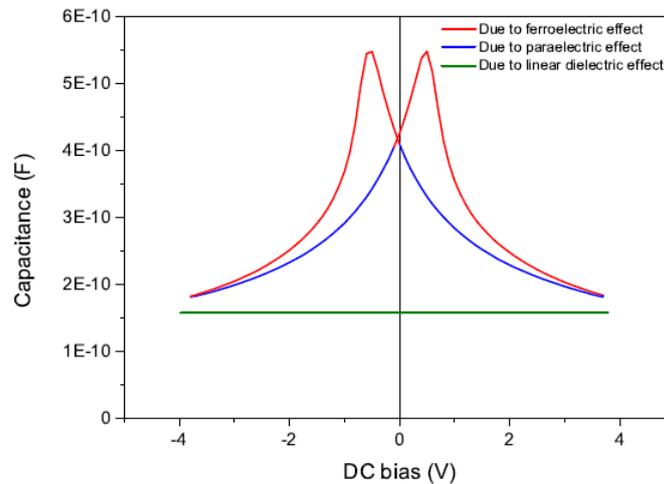


FIGURE II.39 – Différentes contributions de la capacité en fonction de la tension appliquée. [89]

D - 5)b) Caractéristique Courant-Tension

La mesure des courants de fuite se fait à l'aide de l'Agilent 4156B Semiconductor parameter analyzer présenté sur la figure II.40. Celui-ci émet une tension du type de celle présentée sur la figure II.37.



FIGURE II.40 – Agilent 4156B Semiconductor parameter analyzer.

La mesure de courant est enregistrée après avoir appliqué une deuxième tension identique à la première afin d'éviter que le courant ne soit dû à un retournement des domaines ferroélectriques. Autrement dit, on applique une tension "switch" puis "non-switch" et on ne garde que la partie "non-switch". Une courbe typique de la mesure de fuite est donnée figure II.41.

A partir de ces courbes, en comparant à des ajustements théoriques, il est en principe possible de remonter à la nature du courant de fuite.

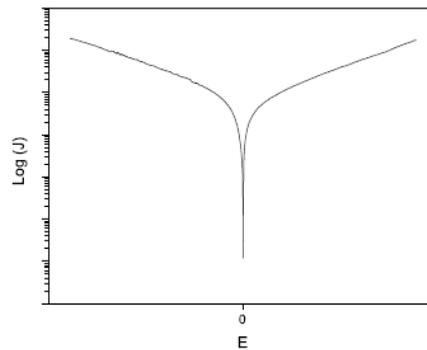


FIGURE II.41 – Caractéristique typique du logarithme de la densité de courant en fonction du champ électrique extérieur appliqué. [89]

D - 5)c] Boucle d'hystérésis : polarisation en fonction du champ électrique

D - 5)c.α] Impulsion électrique

Dans le paragraphe suivant, ainsi que dans le reste du manuscrit, nous allons utiliser le terme : impulsion. Une impulsion peut être définie comme une perturbation unique à travers un milieu de transmission. Le milieu peut être le vide ou la matière et peut être considéré comme fini ou infini. La principale caractéristique d'une impulsion, qui la différencie d'une onde, est de ne présenter qu'une seule perturbation. A ce titre l'impulsion est parfois considérée comme étant une fonction de Dirac. Ici, nous ne définissons pas le terme impulsion comme tel. Nous parlons d'impulsion au sens de celui qui est employé par les fabricants de générateurs d'impulsions électriques. L'impulsion est donc une perturbation du ou des matériaux étudiés pendant un temps très court en comparaison à un régime sinusoïdal, qui est un régime de référence pour l'électronique. L'impulsion électrique est une tension qui peut donc avoir une durée, un signe positif ou négatif et une forme (rectangulaire, triangulaire, trapézoïdale, etc.).

D - 5)c.β] Caractéristique P-E

La mesure de la polarisation en fonction du champ électrique extérieur appliqué, P-E, peut se tracer grâce à l'ensemble du matériel de la figure II.42. Le principe est le suivant : le générateur génère des impulsions. On relève alors le courant une fois amplifié par l'amplificateur et mesuré par l'oscilloscope.

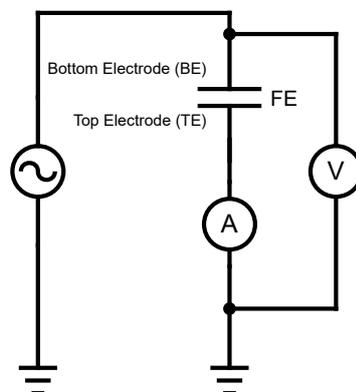


FIGURE II.42 – Circuit de cyclage et de mesures de nos condensateurs. La tension est affichée sur la voie 1 de l'oscilloscope et l'intensité est affichée sur la voie 2 après amplification. Les éléments sont les suivants : Générateur : NF WF1966 2-channel, Oscilloscope : Nicolet INTEGRA-40, Amplificateur : KEITHLEY 428

Le matériel de mesure des boucles d'hystérésis P-E est décrit sur la figure II.42. L'amplificateur est un amplificateur transimpédance, donc c'est la méthode masse virtuelle qui permet d'obtenir le courant. La charge est obtenue par intégration et normalisation du courant a posteriori.

Avec le matériel de la figure II.42, on peut soumettre l'échantillon à de nombreuses formes d'impulsions de tension qui sont présentées sur la figure II.43. Les différents signaux que l'on a utilisé dans ce manuscrit sont décrits par la figure II.43. On note donc : t_{pulse} le temps de la durée de l'impulsion, t_{rise} le temps de montée de l'impulsion, t_{plateau} le temps de durée du plateau d'une impulsion en forme de trapèze et t_{pause} le temps de pause entre deux impulsions.

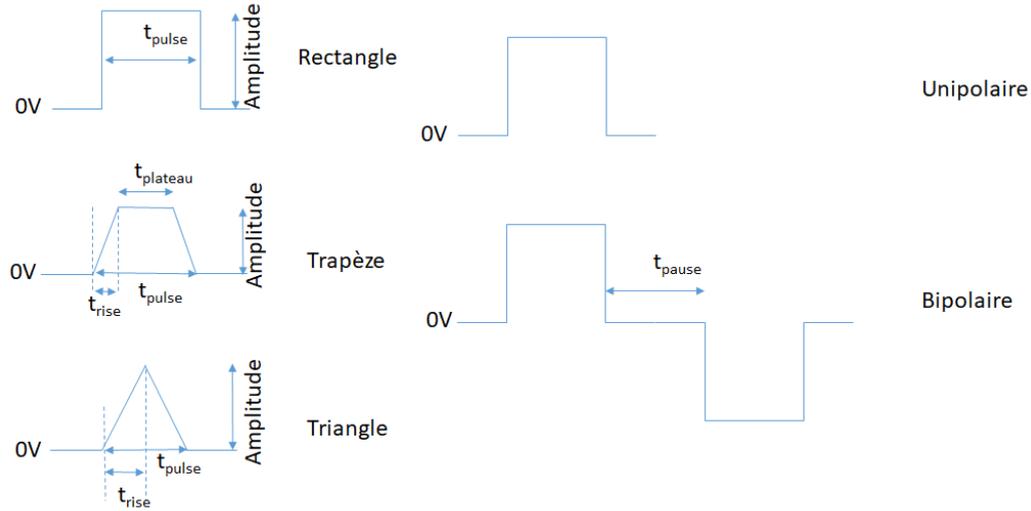


FIGURE II.43 – Définitions des signaux usuels. Pour expliquer ce que sont les impulsions unipolaires et bipolaires, on a ici pris l'exemple d'un rectangle mais la définition reste valable pour les signaux en trapèze ou en triangle.

Le train d'impulsions le plus utilisé dans la littérature est le train DHM pour "Dynamic Hysteresis Measurement". Il s'agit de deux impulsions soit en trapèze, soit en triangle qui ont une amplitude de signe opposé, de t_{pulse} égal et sans pause. Sa fréquence est donc de $1/(2t_{\text{pulse}})$.

Cependant, la méthode qui nous apparaît être la plus efficace pour la mesure de P-E afin, principalement, de résoudre les problèmes décrits à la section D - 2] est la technique "PUND". Dans le cas général, la technique PUND consiste à envoyer 5 signaux en trapèze ou en triangle de même amplitude en valeur absolue, même t_{rise} et même t_{pulse} . On peut mettre ou non une pause entre les signaux. Dans notre cas, nous avons utilisé le train d'impulsions décrit par la figure II.44. La fonction de chacune des impulsions va être décrite ci-dessous.

On suppose que le ferroélectrique à analyser est idéal et que $|V_c| \ll |V_{\text{max}}|$ où $|V_{\text{max}}|$ est la valeur absolue maximale des impulsions de tension. La fonction de chacune des impulsions est donc la suivante :

1. Pre-switch : l'impulsion conduit à retourner tous les domaines dans la même direction.
2. Positive (P) : on mesure le retournement des domaines, le courant de déplacement et les fuites.
3. Up (U) : il n'y a plus de retournement des domaines, puisque le pic est de même polarité. On mesure alors uniquement le courant de déplacement et les fuites.
4. Negative (N) : on mesure le retournement des domaines, le courant de déplacement et les fuites dans le sens opposé.
5. Down (D) : comme pour 3, on mesure uniquement le courant de déplacement et les fuites.

On cherche alors à retrancher U à P et D à N afin de s'affranchir du courant de déplacement et des fuites. Notons alors, à partir de l'équation (II.41) :

$$D_{\text{PU}} = \frac{1}{S} \int_0^{t_{\text{pulse}}} I(\text{P}) - I(\text{U}) dt$$

$$D_{\text{ND}} = \frac{1}{S} \int_0^{t_{\text{pulse}}} I(\text{N}) - I(\text{D}) dt$$
(II.44)

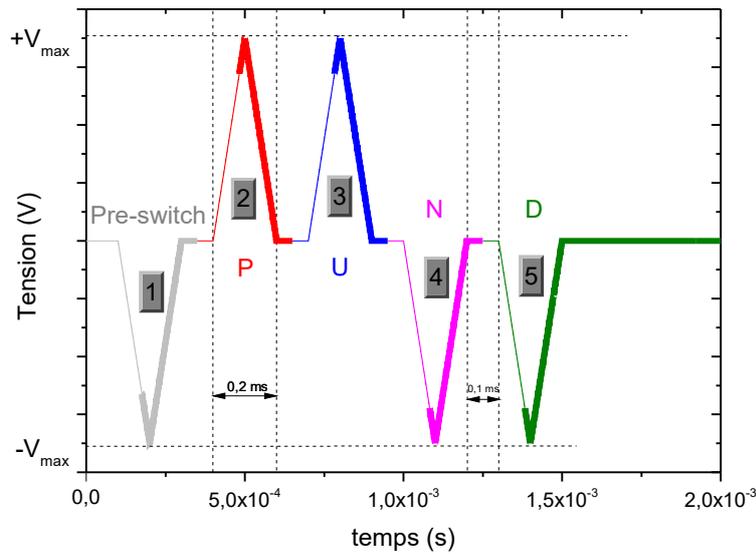


FIGURE II.44 – Impulsions de tension de la méthode PUND.

Si l'on prend l'exemple de P et U, on a alors :

$$\begin{aligned}
 D_{PU} &= \frac{1}{S} \int_0^{t_{\text{pulse}}} (I(P) - I(U)) dt \\
 &= \frac{1}{S} \left[\int_0^{t_{\text{pulse}}} I(P) dt - \int_0^{t_{\text{pulse}}} I(U) dt \right] \\
 &= D_P - D_U \\
 &= P_P + \epsilon_0 E - (P_U + \epsilon_0 E) \\
 &= P_P - P_U
 \end{aligned}
 \tag{II.45}$$

On remarque que l'on a éliminé la composante $\epsilon_0 E$. Ensuite, la partie U comprend les courants de déplacement ("dielectric" et "paraelectric effect") et les courants de fuite. Mais la partie P comprend elle aussi ces courants auxquels on ajoute le courant de retournement de la polarisation ("ferroelectric effect"). Ainsi on peut en déduire que dans le cas idéal :

$$\boxed{D_{PU} = P_{PU, \text{ferroélectrique}}}
 \tag{II.46}$$

Il en va de même pour D_{ND} et ainsi on peut tracer l'hystérésis P-E avec P qui correspond uniquement à la polarisation due aux effets ferroélectriques.

Remarques :

On peut tracer, comme c'est le cas de la figure II.32, une courbe à partir des courants $I(P)$ et $I(N)$ uniquement. Ceci correspond aux mesures DHM sauf que l'on a parfois, comme c'est le cas de la figure II.32, un décrochage en 0. Ceci est dû au fait que les fuites ne sont pas identiques lors de l'application de tensions positives ou négatives. En DHM, ceci n'est visible que sur la deuxième impulsion lorsque la tension revient à 0.

Dans le cas d'un tracé depuis les données $I(P)$ et $I(N)$ uniquement, on notera alors que l'on trace donc bien D, qui comprend tous les courants dont la partie $\epsilon_0 E$ tandis que l'on trace bien P lorsque l'on trace les données à partir des courants $I_{PU} - I_{N,D}$ (cf. équation II.46).

Enfin, en théorie, pour des impulsions triangulaires, l'intégrale du courant de déplacement

ment est en fait nulle, puisque la valeur du courant de déplacement est positive lors de la montée de l'impulsion et négative et de même valeur, lors de la descente. Ainsi, cette composante n'est pas autant préjudiciable pour l'analyse des courbes d'hystérésis de matériaux ferroélectriques que le sont les courants de fuites. La fonction première des mesures PUND est donc de supprimer les fuites comme le montre la figure II.45 afin de ne pas surestimer la polarisation rémanente et le champ coercitif.

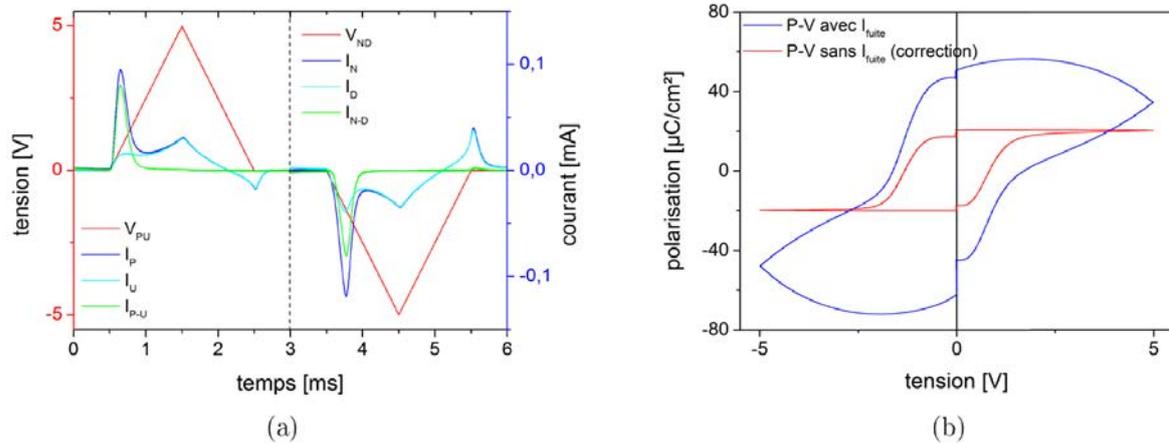


FIGURE II.45 – Exemples de (a) Chronogramme I-t après traitement et (b) cycle P-V avant et après compensation. [294]

D - 5)d] Considérations sur la définition d'un ferroélectrique

Nous avons commencé par définir le ferroélectrique comme un matériau possédant une caractéristique D-E telle que présentée sur la figure II.32. Nous venons de voir que nous pouvons tracer, grâce à la technique PUND, une courbe P-E dont les effets indésirables peuvent, en théorie, être supprimés. En pratique, il faut que :

- $V_c \ll V_{max}$ pour avoir retournement de l'intégralité des domaines ferroélectriques
- les courants de fuites soient suffisamment faibles pour s'annuler par soustraction des courants
- les courants de déplacement soient reproductibles pour s'annuler par soustraction des courants (on verra qu'expérimentalement c'est toujours le cas)

Si les conditions ci-dessus sont remplies, on peut définir un matériau ferroélectrique comme présentant un courant de retournement visible par l'application des impulsions P et N et absent des impulsions U et D. Il s'agit là de la définition la plus basique et on s'en contentera parfois. On peut néanmoins ajouter des conditions supplémentaires pour obtenir un ferroélectrique "parfait". Ces conditions sont :

- Le ferroélectrique présente une caractéristique C-V en "aile de papillon" ("butterfly loop") telle que présentée sur la figure II.39. Cette courbe doit être symétrique en 0.
- Les mesures sont toutes reproductibles.
- La polarisation est conservée au cours du temps en l'absence de champ électrique extérieur appliqué.

Ces conditions supplémentaires, ainsi que l'étude des matériaux en vue de leur industrialisation, conduisent aux tests de la partie suivante.

D - 6] Caractérisation électrique : grandes familles de tests

D - 6)a] Tests de claquage (Statistique de Weibull)

Expérimentalement, la première chose que l'on souhaite connaître est la tension maximale à laquelle nous pouvons soumettre notre échantillon. En d'autres termes, on cherche sa tension de claquage.

Généralement, on commence par des mesures C-V car les mesures statiques (C-V et I-V) provoquent une contrainte électrique plus forte que les mesures dynamiques (PUND). Et de plus, les mesures C-V permettent aussi d'identifier de potentiels échantillons ferroélectriques, ce que ne permettent pas les mesures I-V.

Le claquage apparaît théoriquement toujours à la même tension pour un matériau donné et parfait (effet intrinsèque). Mais en pratique, le claquage est un phénomène local dont on s'attend à ce qu'il intervienne au point le moins résistant de l'échantillon (effet extrinsèque). Les effets extrinsèques peuvent être dus à la fabrication, la mise à l'air, le transport de l'échantillon, etc. Ils provoquent le claquage de l'échantillon à une tension plus basse que la tension de claquage qui serait obtenue uniquement avec des effets intrinsèques. Parmi les défauts, on peut citer l'exemple d'une région de plus faible épaisseur que les autres et qui subit donc un champ électrique plus intense, ou des régions de piégeage où les défauts apparaîtront plus facilement. [100]

Les défauts étant statistiquement plus nombreux sur une large surface, cela implique que plus l'électrode est grande, plus on a de chance de tomber sur un défaut. Ainsi effectuer le claquage de nombreuses électrodes de tailles différentes permet d'établir si le claquage est d'origine intrinsèque ou extrinsèque et d'établir une approximation de la tension de claquage intrinsèque.

Le défaut de la méthode reste cependant que l'utilisation d'électrodes d'un diamètre inférieur à 20 µm devient difficile avec des pointes dont le diamètre peut parfois atteindre 10 µm.

La méthode repose sur la statistique de Weibull. Dans ce modèle statistique, on considère la densité de probabilité f telle que :

$$f = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{E_{bd}}{\eta} \right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{E_{bd}}{\eta} \right)^\beta} \quad (\text{II.47})$$

avec

- f : fonction de densité de probabilité
- β : facteur de forme ("shape factor") ou pente de Weibull ("Weibull slope")
- η : facteur d'échelle ("scale factor")
- E_{bd} : champ ou tension de claquage suivant l'étude

On a alors la fonction de distribution cumulative suivante :

$$F(E_{bd}) = 1 - e^{-\left(\frac{E_{bd}}{\eta} \right)^\beta} \quad (\text{II.48})$$

Ceci implique que :

$$F(\eta) = 63,2\% \quad (\text{II.49})$$

Donc η est la valeur à partir de laquelle 63,2% des tensions de claquage sont contenues.

Un exemple de courbe de statistique de Weibull est présentée sur la figure II.46.

Dans notre cas, plus la pente est importante et η grand, plus les effets vont être de nature intrinsèque. Le facteur de forme peut s'apparenter, de façon simplifiée, à un intervalle de confiance.

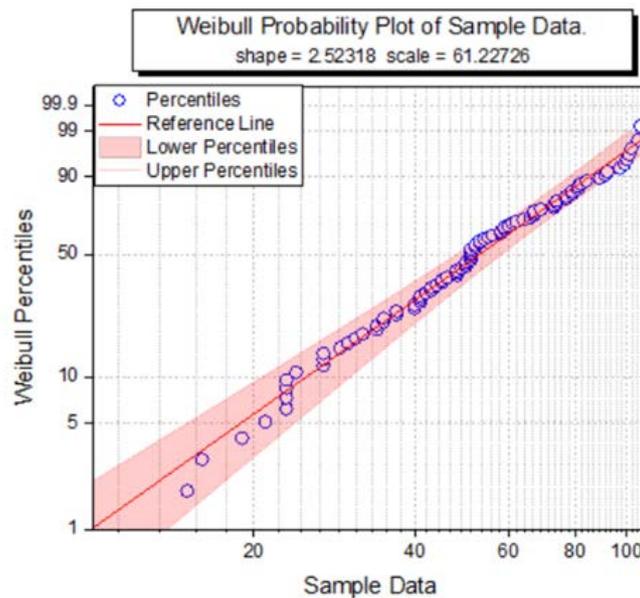


FIGURE II.46 – Exemple d'une courbe de statistique de Weibull.

D - 6)b] Tests d'endurance

Lors de la soumission répétée à une impulsion de tension de l'échantillon, certains mécanismes vont provoquer à long terme son claquage. Il convient alors de pratiquer des tests d'endurance afin de savoir à partir de combien de nombres de cycles l'échantillon va claquer.

L'échantillon est généralement soumis à deux séquences distinctes. Une séquence dite de « cyclage » et une séquence dite de « mesure ». Lors de la séquence de cyclage, on fait évoluer l'échantillon sans connaître ses caractéristiques, tandis que l'objectif de la séquence de mesure est de déduire la courbe d'hystérésis $P(E)$ et d'en extraire des paramètres que nous précisons par la suite. Il est à noter que la mesure peut modifier la caractéristique $P(E)$. Ce point sera discuté tout le long du manuscrit.

Dans notre cas, la séquence de mesure sera toujours la séquence PUND avec des impulsions triangulaires.

Dans la suite de ce manuscrit, on notera : l'amplitude de la tension U et la fréquence f . Les indices de U et f indiquent s'il s'agit des paramètres de cyclage ou de mesure. Autrement dit, on définit :

- f_{cyc} la fréquence du "cyclage", qui ne prend pas en compte les pauses éventuelles entre deux impulsions.
- U_{cyc} la tension de l'impulsion utilisée lors du cyclage.
- f_{mes} la fréquence de la mesure, qui est en général effectuée grâce à un cycle PUND avec pause entre les impulsions triangulaires. La fréquence correspond alors à celle d'un cycle DHM, i.e. que la fréquence indiquée est celle de deux impulsions de signe opposé, donc $4 \times t_{rise}$.
- U_{mes} la tension maximale des impulsions lors de la séquence de mesure.

D - 6)c] Tests de rétention

Lorsque l'échantillon n'est plus soumis à aucune tension, il peut s'opérer, sur le long terme, une perte de la polarisation au cours du temps. Les échantillons finissent par perdre progressivement leur caractère ferroélectrique.

Les tests de rétention consistent alors à mesurer $P(E)$ sur différents intervalles de temps. Entre

chaque mesure, aucun champ extérieur n'est appliqué. La mesure peut s'effectuer avec les différents trains d'impulsions déjà décrits précédemment.

D - 6)d] Paramètres d'études

Dans ce manuscrit, lorsque cela sera possible et pertinent, nous allons adapter nos paramètres d'études au cas d'une FRAM. Nous avons démontré dans la section D - 2)b] du chapitre I que, pour une FRAM :

$$\begin{cases} \Delta V_{BL}("1") \approx \frac{(|P_{r+}| + |P_{r-}|) \times S}{C_{\text{éq}}} \\ \Delta V_{BL}("0") \approx 0 \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

On note alors :

$$P_{sw} \stackrel{\text{def}}{=} |P_r^+| + |P_r^-| \quad (\text{II.51})$$

Le premier paramètre que nous allons étudier est P_{sw} en fonction du nombre de cycles (test d'endurance) ou en fonction du temps (test de rétention). On appelle ce paramètre la polarisation de retournement car elle est caractéristique de celui-ci.

Ensuite, on note, par définition :

$$E_{sw} \stackrel{\text{def}}{=} |E_c^+| + |E_c^-| \quad (\text{II.52})$$

Remarquons, tout d'abord, qu'à l'instar de P_{sw} , E_{sw} est appelé le champ électrique de retournement. Cependant, E_{sw} n'a, a priori, rien à voir avec le retournement de la polarisation et ce nom ne lui est attribué que par pure analogie.

E_{sw} permet de définir la largeur de l'hystérésis même lorsque $|E_c^+| \neq |E_c^-|$.

Dans le cas idéal : $|E_c^+| = |E_c^-| = \frac{E_{sw}}{2}$. Cela permet de définir la tension d'opération à laquelle devrait fonctionner la FRAM. En effet, pour maximiser le rapport des courants $I("1")/I("0")$, la tension d'opération devrait être proportionnelle à n-fois $\frac{E_{sw}}{2}$, avec n un entier permettant alors de saturer le ferroélectrique idéal et d'obtenir alors le maximum de P_{sw} . On a donc :

$$V_{op} = n \times \frac{E_{sw}}{2} \times \text{l'épaisseur du film} \quad (\text{II.53})$$

Le deuxième paramètre que l'on va étudier est donc $E_{sw}/2$ en fonction du nombre de cycles (test d'endurance) ou du temps (test de rétention).

Enfin, en pratique $|E_c^+| \neq |E_c^-|$. Il s'agit, en fait, de la définition de l'imprint. Pour caractériser le phénomène d'imprint, la quantité qui nous a paru la plus pertinente est :

$$\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} \quad (\text{II.54})$$

En effet, selon la figure II.47, ce paramètre nous permet d'avoir des grandeurs caractéristiques dans des cas précis. Il est donc compris entre -1 et 1 dans le cas général, et plus il est proche de 0, plus on se rapproche du cas idéal où il n'y a pas d'imprint. Enfin, comme dans les cas précédents, ce paramètre est étudié en fonction du nombre de cycles dans le cas des tests d'endurance et du temps dans le cas des tests de rétention.

Ce dernier paramètre : $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ n'est pas utilisé dans la littérature. C'est un paramètre que nous proposons d'utiliser car il paraît décrire de façon pertinente la symétrie par rapport à l'axe des ordonnées centrée en 0 des courbes d'hystérésis P(E). Nous verrons, en particulier au chapitre VII, que ce paramètre nous permettra de décrire de façon appropriée certains comportements électriques directement liés au phénomène d'imprint.

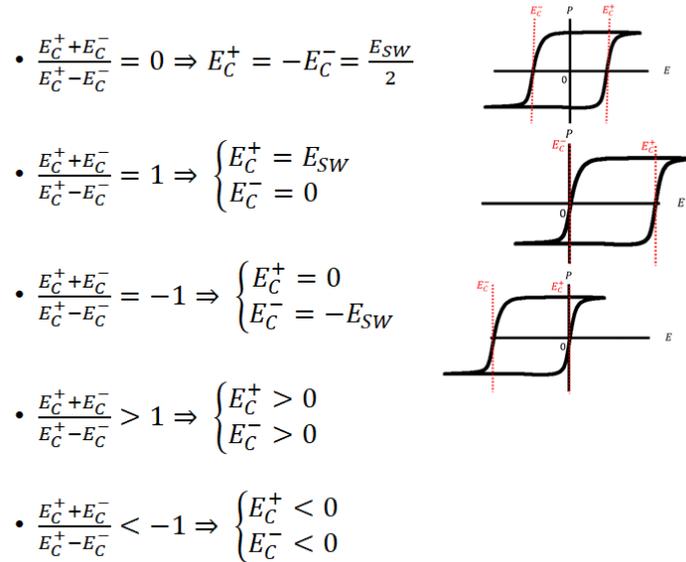


FIGURE II.47 – Valeurs du paramètre caractérisant l'imprint en fonction des cas extrêmes.

D - 6)e] Caractéristiques générales pour l'industrie

Afin que les matériaux à base de HfO_2 puissent être utilisés dans le domaine industriel, on donne ici quelques caractéristiques qui sont les objectifs à atteindre pour différentes applications. On comparera nos échantillons à ces données, mais notons néanmoins que ces caractéristiques sont là à titre indicatif et que des modifications des architectures à différents niveaux peuvent entraîner des modifications drastiques de ces données. On considérera alors que si la caractéristique de notre matériau est meilleure que ce qui est indiqué dans le tableau II.1, alors le matériau remplit son objectif, mais que si ce n'est pas le cas, cela n'indique pas forcément que le paramètre est rédhibitoire pour une production industrielle.

Polarisation rémanente	$> 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1T-1C) ; $> 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1T)
Épaisseur	entre 4 nm et 12 nm
Champ coercitif	$0,5 \text{ MV}/\text{cm} < E_c < 1,5 \text{ MV}/\text{cm}$
Température de Curie	$> 300^\circ\text{C}$
Endurance	$> 10^9$ cycles à 1 MHz et 85°C
Début de la fatigue	$> 10^7$ cycles à 1 MHz et 85°C
Rétention	10 ans à 85°C
Effet Wake-up	modification de $P_r < 20\%$ depuis le premier cycle jusqu'au claquage
Imprint	décalage de $E_c < 20\%$ sur 10^8 cycles à 85°C
Courant de fuite	$< 1 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$
Densité d'état aux interfaces	$< 5 \times 10^{12} \text{ cm}^2\text{eV}^{-1}$
Diamètre des condensateurs	Entre 300 nm et $1 \mu\text{m}$
Tension d'opération	$\leq 3 \text{ V}$

TABLEAU II.1 – Caractéristiques que l'on souhaiterait atteindre en vue d'une industrialisation. Les données proviennent du projet européen 3e-Ferro. [337]

E] Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu les principales méthodes d'élaboration des matériaux et de fabrication des composants qui seront utilisées dans cette thèse : la pulvérisation cathodique magnétron RF et DC, la photolithographie UV, le RTA et la RIE. Nous souhaitons utiliser la pulvérisation cathodique pour réaliser nos films minces de HZO, car l'ALD a longtemps été

l'unique méthode employée. Or, la plupart du temps, il est nécessaire de diversifier les méthodes d'élaboration pour comprendre les mécanismes d'un phénomène physique en nanotechnologie. De plus, la pulvérisation présente un certain nombre d'avantages que nous venons de décrire dans ce chapitre. Cette technique était disponible à l'INL et déjà utilisée pour les dépôts de films ferroélectriques de PZT et BTO.

Nous avons ensuite exposé les méthodes de caractérisation cristallochimique. J'ai notamment mis en place la méthode de GIXRD pour analyser les films de HZO et HfO_2 . Nous avons aussi décrit les techniques XPS, AFM, MEB, et EDX, qui seront principalement utilisées pour étudier les propriétés du TiN. La technique TEM sera employée pour corroborer nos résultats GIXRD, mais surtout pour observer les interfaces de nos condensateurs.

Puis, nous avons décrit les caractérisations électriques qui seront employées dans ce travail. Les mesures de résistivité sont là pour étudier les propriétés du TiN, tandis que toutes les autres techniques permettent de caractériser nos condensateurs ferroélectriques. Ces analyses permettent de définir les propriétés que nous souhaitons obtenir pour qu'un condensateur puisse être intégré dans un dispositif mémoire, soit 1T-1C pour une FRAM, soit 1T FeFET, dans le but que le dispositif complet soit produit de façon industrielle.

La première étape de fabrication des condensateurs ferroélectriques est l'élaboration de l'électrode inférieure. Dans l'industrie de la microélectronique, le TiN est un des matériaux les plus employés pour fabriquer des électrodes. Le chapitre suivant est entièrement consacré à l'élaboration d'électrodes en TiN.

Chapitre III

Nitrure de titane : état de l'art, élaboration et caractérisation

« [...] the intrinsic value of the book is so great, that it should be read by all electircians who care for more than superficial knowledge »

Préface des éditeurs en traduction anglaise à "The Galvanic Circuit Investigated Mathematically" par Georg Simon Ohm

A] Le Groupe IV

	Groupe IV
4 ^e période	Titanium
5 ^e période	Zirconium
6 ^e période	Hafnium

Les éléments titane, élément de numéro atomique 22, zirconium de numéro atomique 40 et hafnium de numéro atomique 72 forment les trois seuls éléments stables de la colonne 4. Ils ont donc le même nombre d'électrons sur leurs couches externes :

- Ti : $(Ar)3d^24s^2$ manquent 8 électrons sur la sous-couche 3d,
- Zr : $(Kr)4d^25s^2$ manquent 8 électrons sur la sous-couche 4d,
- Hf : $4f^{14}5d^26s^2$ manquent 8 électrons sur la sous-couche 5d.

Ces 3 éléments sont les principaux éléments avec lesquels nous avons travaillé.

B] Propriétés du TiN

B - 1] Intérêts du TiN

Dans cette sous-section, nous allons détailler les intérêts qu'il y a à utiliser des électrodes en TiN plutôt qu'un autre matériau.

B - 1)a] Abondance

L'azote est l'élément le plus présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Le titane sous forme solide est le neuvième élément le plus présent dans la croûte terrestre. [118] Cela en fait des matériaux faciles d'accès et peu coûteux.

La figure III.1 est issue d'un rapport de l'Union Européenne sur la criticité des matériaux. [119]

Ils sont classés selon, en abscisse, leur importance économique et selon les risques en approvisionnement en ordonnée. Les auteurs ont défini un seuil de tolérance pour chacun des axes. Ils ont alors classé tous les matériaux selon ses seuils. Les matériaux en rouge sont considérés comme des matières premières critiques (dont les réserves s'épuisent) tandis que les matériaux en bleu ne présentent pas de risque. Ainsi, il est difficile de s'approvisionner pour certains matériaux mais ils présentent peu d'intérêt économique, ils ne sont donc pas critiques, tandis que d'autres ont de forts intérêts économiques mais sont assez abondants. C'est le cas du titane, dont l'usage n'est donc a priori pas critique.

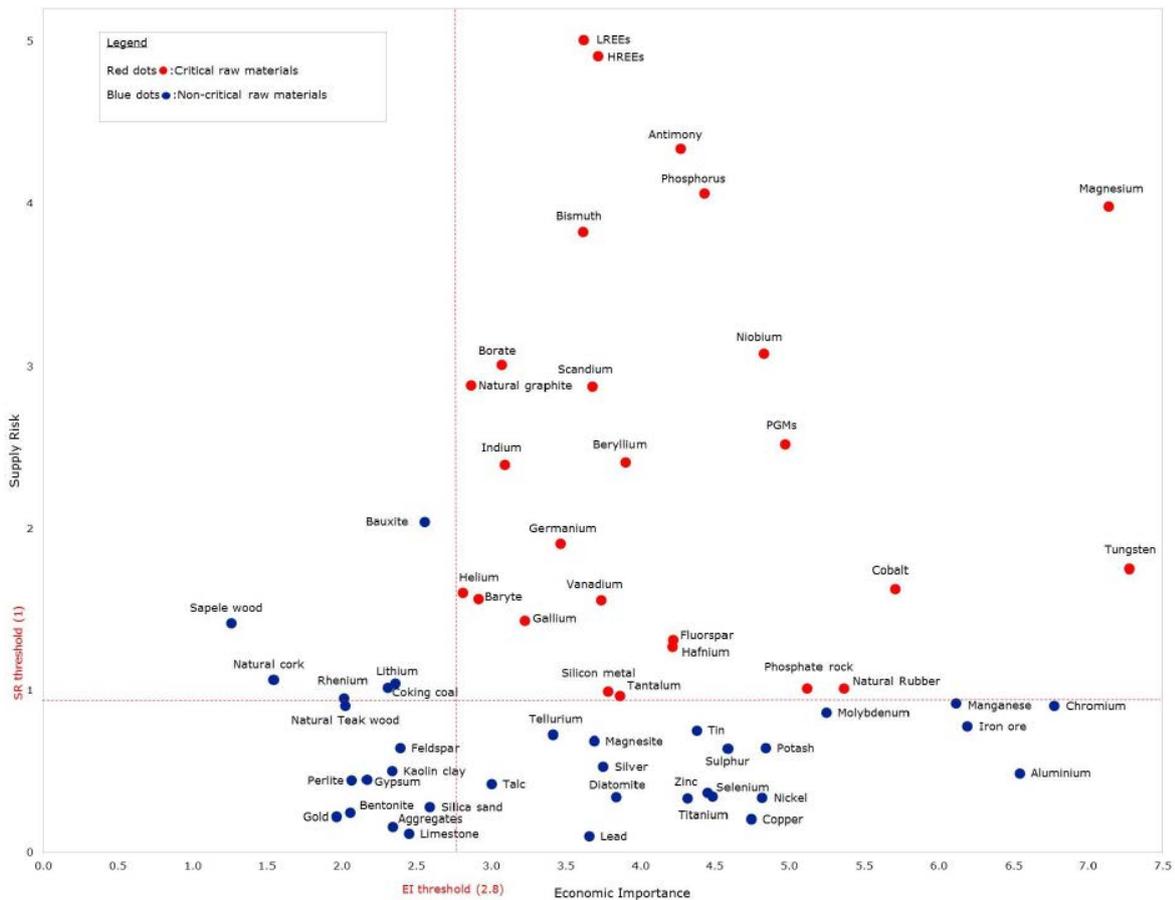


FIGURE III.1 – Résultats sur l'importance économique et le risque d'approvisionnement de 2017. [119]

On remarquera cependant que le hafnium présente un risque. Ceci est discuté dans l'annexe G.

B - 1)b) Conduction

La résistivité du TiN massif est comprise entre $10 \times 10^{-8} \Omega.m$ et $30 \times 10^{-8} \Omega.m$ selon [115] et à température ambiante. Cela en fait un très bon conducteur, possédant une résistivité de l'ordre de grandeur du platine (cf. tableau III.1).

Metal	Conductivité ($\Omega.m$)
Au	$2,20 \times 10^{-8}$
Ag	$1,58 \times 10^{-8}$
Pt	$10,6 \times 10^{-8}$
W	$5,6 \times 10^{-8}$
Cu	$1,68 \times 10^{-8}$
Al	$2,65 \times 10^{-8}$
Fe	$9,71 \times 10^{-8}$
Pb	$22,0 \times 10^{-8}$

TABLEAU III.1 – Résistivités en fonction des métaux à température ambiante.

B - 1)c] Dureté

Les matériaux possédant une dureté élevée ont été classés par Holleck et al. [114] en fonction de la nature de leur liaison chimique comme le montre la figure III.2

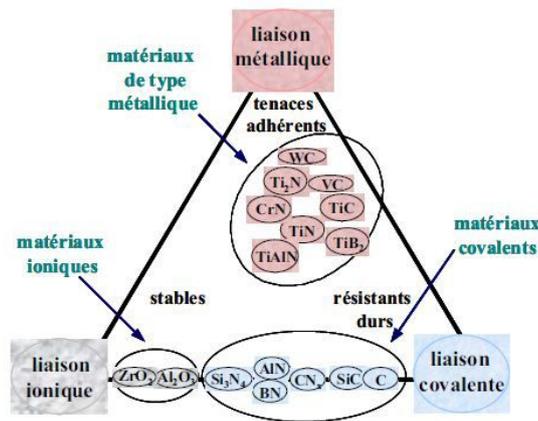


FIGURE III.2 – Classification des matériaux durs. [114, 149]

Sur cette figure, les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité (capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure) et une bonne adhérence.

Notons aussi que la maille cristalline du TiN est cubique face centrée -cfc- (cf. figure III.3).

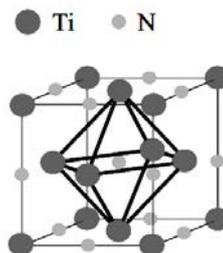


FIGURE III.3 – Structure cristalline d'une maille de TiN (cfc)

B - 1)d] Barrière d'interdiffusion

Dans les dispositifs semiconducteurs, l'usage du TiN est particulièrement connu en tant que barrières de diffusion entre le Si et les composés à base d'Al [120, 121, 154]. Le TiN empêche l'intercontamination des couches de Si et des composés à base d'Al.

B - 1)e] Propriétés du TiN

Les propriétés du TiN sont résumés dans le tableau III.2.

Structure et paramètre de maille : cfc B1 (NaCl), a = 0,424 nm
Groupe d'espace : Fm3m
Symbole de Pearson : cF8
Masse moléculaire : 64,95
Couleur : dorée
Densité (rayons X) : 5,40 g.cm ⁻³
Point de fusion : 2950 °C
Température de Debye : 636K
Energie de liaison : 12,34 eV
Chaleur spécifique (C _p) : 33,74 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Chaleur de formation (-ΔH _f) à 298 K : 338 kJ.g ⁻¹ .(atome de métal) ⁻¹
Conductivité thermique (K) : 19,2 W.m ⁻¹ .°C ⁻¹
Coefficient d'expansion thermique : 9,35 × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Résistivité électrique : 20 ± 10 μΩ.cm
Température de transition superconductrice : 5,6 K
Constante de Hall : -0,7 ± 0,2.10 ⁻⁴ cm ³ .A ⁻¹ .s ⁻¹
Susceptibilité magnétique : 38 × 10 ⁻⁶ emu.mol ⁻¹
Dureté de Vickers : 18-21 GPa
Module d'élasticité : 251 GPa
Coefficient de Poisson : 0,191
Résistance chimique : stable chimiquement à température ambiante. Légère attaque par des solutions acides concentrées avec l'élévation de la température.

TABLEAU III.2 – Caractéristiques et propriétés du TiN. Les caractéristiques et propriétés sont données à 20 °C sinon la température est précisée. [115]

B - 2] Etat de l'art : pulvérisation cathodique réactive et non-réactive DC ou RF pour la croissance de TiN

Dans cette partie, le choix a été fait de ne parler que de pulvérisation cathodique magnétron pour la croissance de TiN. Ceci est motivé par le fait que Polakowski et al. [155] ont montré que les méthodes PVD (pulvérisation, EBPVD,...) semblent plus efficaces pour rendre l'oxyde ferroélectrique lorsque le dépôt des électrodes est effectué par PVD. De nombreux laboratoires ont d'ailleurs modifié leurs méthodes de dépôts de TiN après la publication de cet article. On peut citer quelques exemples d'articles où les électrodes de TiN sont alors déposées par pulvérisation cathodique : [156–162].

Cette section vise à déterminer les paramètres qu'il semble important de calibrer et de tester afin de faire croître un TiN de la meilleure qualité possible, selon la littérature sur la pulvérisation cathodique réactive et non-réactive DC ou RF pour la croissance de TiN.

Dans les sections suivantes, nous allons lister les paramètres expérimentaux principaux utilisés par les auteurs dans leurs articles afin de mettre quelques bémols par rapport à nos propres résultats lorsque les expériences diffèrent des nôtres (e.g. pulvérisation DC, substrat différent, pulvérisation non-réactive, etc.). Notons que si la pulvérisation est réactive, les auteurs utilisent une cible de Ti, tandis que si elle est non-réactive, les auteurs utilisent une cible de TiN. On finira

chacune des sections par un résumé des résultats obtenus.

B - 2)a] Calibration des dépôts

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Saringer et al. [150]	réactive DC	Si(100)/SiO ₂
Sundgreen et al. [113]	réactive RF	acier polis, lamelle de Cu, SiO ₂ , Al ₂ O ₃

TABLEAU III.3 – Etudes concernant la calibration des dépôts : conditions expérimentales.

B - 2)a.α] Empoisonnement de la cible

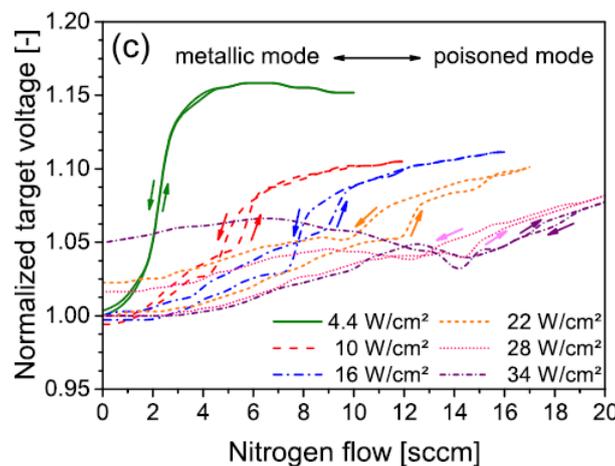


FIGURE III.4 – Tension normalisée de la cible en fonction du débit d'azote pour différentes puissances. [150]

Dans ce paragraphe, la croissance de TiN est décrite uniquement pour la pulvérisation réactive. On y décrit l’empoisonnement de la cible.

Le paramètre qu’il semble être le plus judicieux de calibrer en premier est la tension d’autopolarisation de la cible. D’après le chapitre précédent, section A - 1)g], la tension d’autopolarisation permet de donner une gamme de valeur où l’on passe d’un régime où la cible est peu polluée par les composés du gaz réactif à un régime où elle en est complètement recouverte. Ceci a été étudié en profondeur par Saringer et al. [150] en 2016 ; les auteurs ont identifié les deux régimes distincts comme le montre la figure III.4.

La figure III.4 montre que la transition entre les deux régimes est abrupte pour de faibles puissances, tandis qu’elle s’aplanit pour de fortes puissances. La gamme de débit d’azote nécessaire pour obtenir chacun des régimes est alors très dépendante de la puissance, comme indiqué sur la figure III.4.

Les travaux de [129] sont en accord ceux de Saringer et al. [150] mais les auteurs ne présentent qu’un nombre de points réduits en comparaison des travaux de Saringer et al.

B - 2)a.β] Vitesse de dépôt

On cherche à connaître la cinétique du dépôt en fonction de la concentration d’azote. Celle-ci va influencer sur la qualité des dépôts et la cinétique.

Les travaux de Sundgreen et al. [122] sont une compilation de résultats obtenus après dépôt par pulvérisation cathodique magnétron RF réactive sur différents substrats. Ces travaux ont montré que la vitesse de dépôt diminue avec l’augmentation du débit d’azote, tandis que la quantité d’azote présent dans l’échantillon augmente (figure III.5).

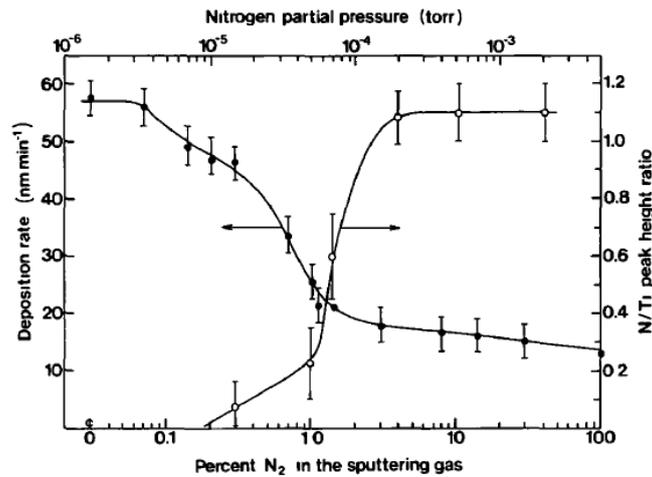


FIGURE III.5 – Vitesse de dépôt et rapport N/Ti en fonction de la concentration d’azote dans la chambre. [122]

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Saringer et al. [150], figure III.6. En effet, la conséquence des résultats de Sundgreen est bien qu’en mode métallique, la vitesse de dépôt est très supérieure à la vitesse de dépôt en mode empoisonné. L’augmentation de la puissance provoque une faible augmentation de la vitesse de dépôt en mode empoisonné tandis qu’elle provoque une forte augmentation de cette même vitesse de dépôt en mode métallique.

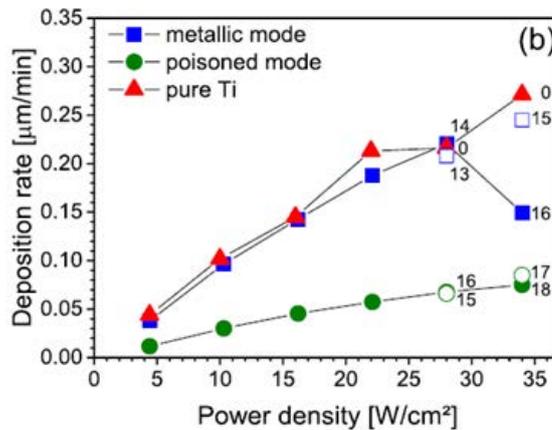


FIGURE III.6 – Vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance appliquée à la cible. [150]

B - 2)b) Résistivité

L'objectif est d'obtenir le matériau le plus conducteur possible. Nous allons alors étudier l'incidence des paramètres que nous pouvons modifier lors du dépôt ou après dépôt, i.e. la concentration d'azote, la température, le recuit post-dépôt et la tension de polarisation sur le porte-substrat.

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Khojier et al. [125]	réactive DC	n-Si(100)
Ponon et al. [128]	réactive DC	Si(100)/ SiO ₂
Aronson et al. [130]	reactive et pulsée	NS
Sundgren et al. [123]	réactive RF	acier poli, lamelles de Cu, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Liang et al. [131]	réactive DC	p-Si(100)
Kawamura et al. [132]	réactive et non-réactive RF	verre
Jaim et al. [134]	réactive DC	Si(100)
Ohya et al. [135]	réactive DC	Si(100)
Hann et al. [133]	réactive	bronze avec support phosphore, sel de roche et p-Si(100)
Meng et al. [129]	réactive DC	verre
Kim et al. [127]	réactive DC	verre

TABLEAU III.4 – Etudes de la résistivité : conditions expérimentales. NS = "non spécifié".

B - 2)b.α) Evolution de la résistivité avec la concentration d'azote

Sundgren et al. [123] ont étudié et compilé leurs résultats pour obtenir la figure III.7. Sur cette figure, on voit que lorsque l'on a du titane pur, la résistivité est plutôt faible (inférieure à 100 μΩ.cm). Le minimum se trouve néanmoins en $\frac{N}{Ti} = 1,0$.

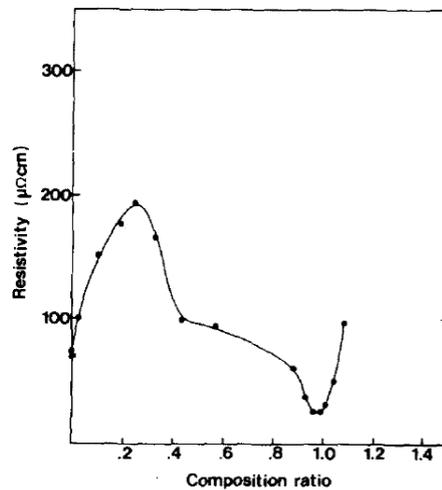


FIGURE III.7 – Résistivité en fonction du rapport N/Ti. [123]

Un point important à retenir pour la suite est donc que l'on veut éviter que le rapport N/Ti soit supérieur à 1 car, comme le montre la figure III.7, si ce rapport est dépassé, la résistivité remonte très rapidement et dépasse les 100 μΩ.cm. On cherche donc un rapport N/Ti le plus proche de 1 possible, en essayant de le conserver légèrement inférieur à 1,0.

La figure III.8 montre la résistivité en fonction de la concentration d'azote de la chambre ou sur l'échantillon, les deux étant bien évidemment corrélés. Les figures sont issues de différents articles. Les figures III.8 (a) et (b) montrent uniquement une diminution de la résistivité lorsque la quantité d'azote augmente dans la chambre, (a) utilisant l'augmentation du débit d'argon pour diminuer la quantité d'azote (en pourcentage) dans la chambre. On peut donc supposer que sur

la courbe de Sundgren et al. (figure III.7), on se rapproche d'un rapport 1,0, contrairement à la courbe III.8 (c) où l'on est probablement en train de s'en éloigner.

La figure III.8(d) montre en fait que suivant la pression, on peut décaler la variation d'azote présent dans l'échantillon et obtenir un minimum de résistivité (donc a priori un rapport N/Ti de 1,0) qui dépend fortement de la pression dans la chambre. Cependant c'est pour un minimum de pression que l'on retrouve une résistivité proche du matériau massif, indiquant peut-être qu'un autre paramètre que la concentration d'azote de l'échantillon joue sur la résistivité.

Les figures III.8 (e) et (f) montrent une rupture de pente. La résistivité augmente tout d'abord lorsque l'on augmente le débit d'azote, puis chute brutalement avant de remonter à nouveau. C'est probablement ce qu'il se passe dans notre cas aussi. Au départ, on forme en fait une couche Ti_xN_y avec $x > 1,0$ et $y < 1,0$ avant d'atteindre brutalement $x = y = 1,0$ puis $x < 1,0$ et $y > 1,0$ ce qui correspond respectivement aux trois évolutions de la courbe.

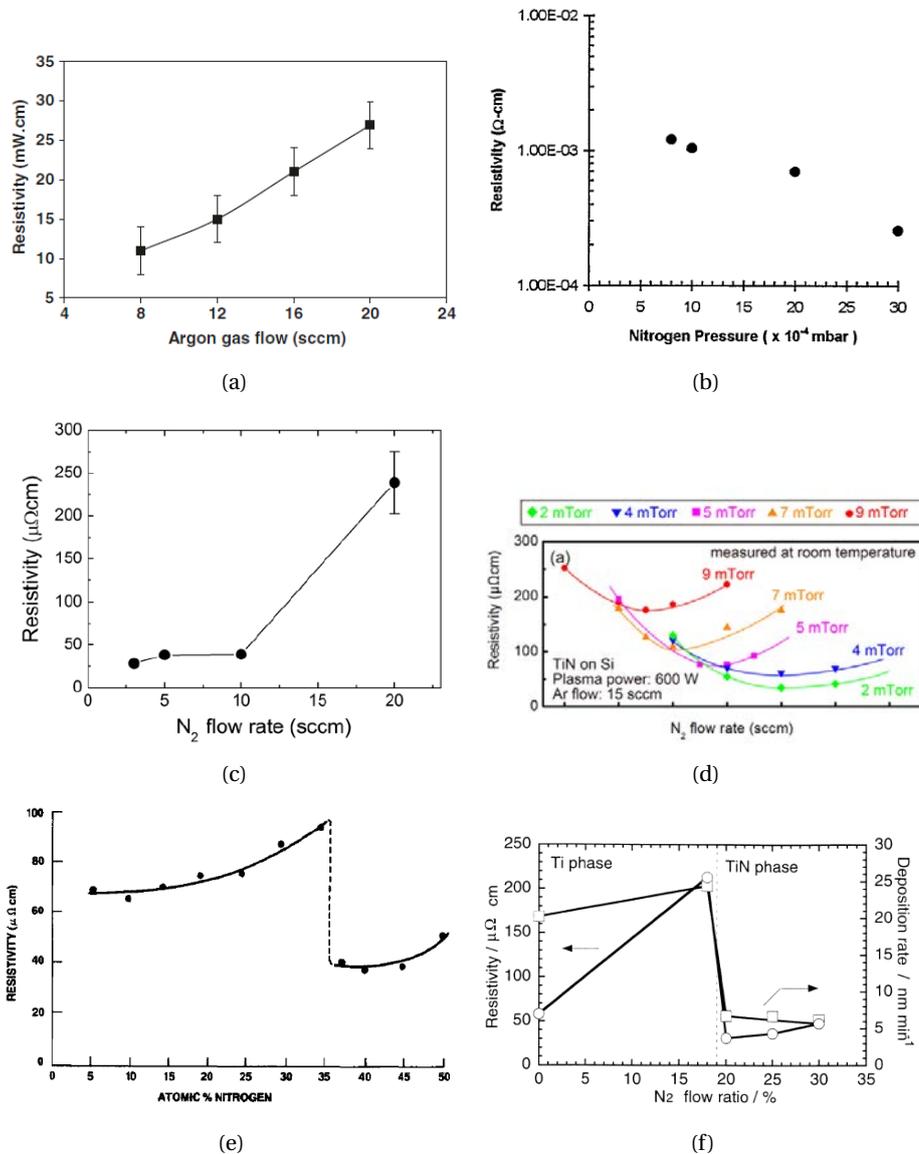


FIGURE III.8 – (a) Résistivité en fonction du débit d'argon. La figure est issue de l'article original où il y a une erreur de typographie : la résistivité est bien en mΩ.cm et non pas en mW. [125] (b) Résistivité en fonction de la pression partielle d'azote dans la chambre. [129] (c) et (d) Résistivité en fonction du débit d'azote. [127, 135] (e), (f) Résistivité en fonction du pourcentage d'azote dans la chambre. [130, 132]

B - 2)b.β] Evolution de la résistivité en fonction de la température post-dépôt

Ponon et al. [128] ont déposé du TiN avec 95% d'azote dans la chambre, puis ils ont recuit leurs échantillons a posteriori à $1,3 \times 10^{-4}$ Pa et pour différentes valeurs de débit d'azote et d'argon, différentes températures et différents temps de recuits. Les résultats sont présentés figure III.9 et III.10.

Une diminution de la résistivité en fonction du pourcentage d'azote est toujours observée, laissant penser que le rapport N/Ti se rapproche continuellement de 1,0 sans jamais le dépasser. La résistivité diminue lorsque la température de recuit augmente et augmenter le temps de recuit semble diminuer la résistance, à part à 900 °C pour des temps longs.

Ceci indique donc que dans nos procédés, si le rapport N/Ti est inférieur à 1, le recuit du TiN, pourrait améliorer les propriétés de conduction.

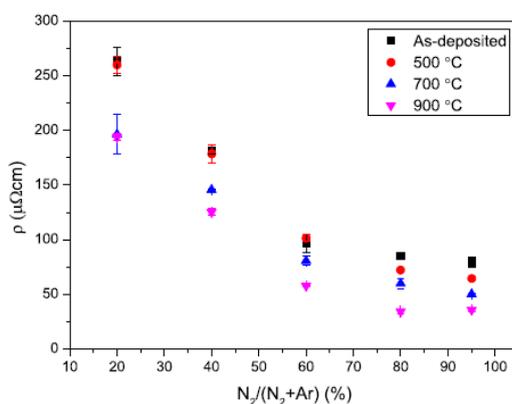


FIGURE III.9 – Résistivité en fonction du débit d'azote lors du recuit post-dépôt à différentes températures. [128]

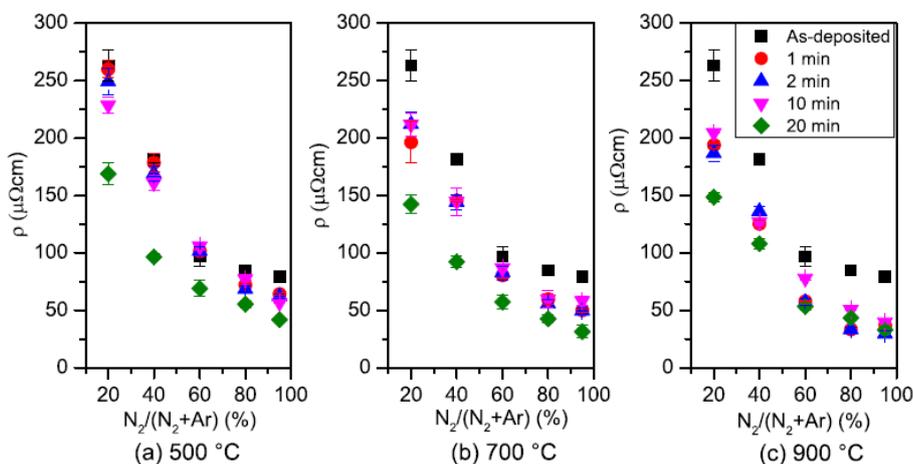


FIGURE III.10 – Résistivité en fonction du débit d'azote lors du recuit post-dépôt pour 3 températures à différents temps de recuits. [128]

B - 2)b.γ] Evolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur

Liang et al. [131] ont étudié la résistivité en fonction de l'épaisseur de TiN. Leurs résultats sont présentés sur la figure III.11. On peut voir que la résistance semble diminuer jusqu'à environ 150 nm avant de ré-augmenter jusqu'à 250 nm.

L'explication n'est pas simple. En effet, selon la conclusion de l'article, pour les auteurs, plus l'épaisseur augmente, plus la densité du film et la taille des grains sont améliorés, i.e. augmentent dans les deux cas (la densité se rapprochant ainsi de la densité théorique du TiN massif). Le com-

portement de la rugosité de surface, quant à lui, peut être divisé en deux étapes. Lors de la première, la rugosité de surface décroît lorsque l'épaisseur du film augmente, à cause de la diffusion des particules à la surface ainsi que du "lissage" du Si de surface. Puis, lors de la seconde étape, la rugosité de surface augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Ceci pourrait être causé par un effet dit d'ombrage, selon les auteurs, ainsi que par le changement des morphologies de surface, qui sont liées aux changements de l'orientation cristalline des films de TiN lorsque l'épaisseur augmente. L'évolution de la résistivité des films serait donc liée à l'ensemble de ces changements.

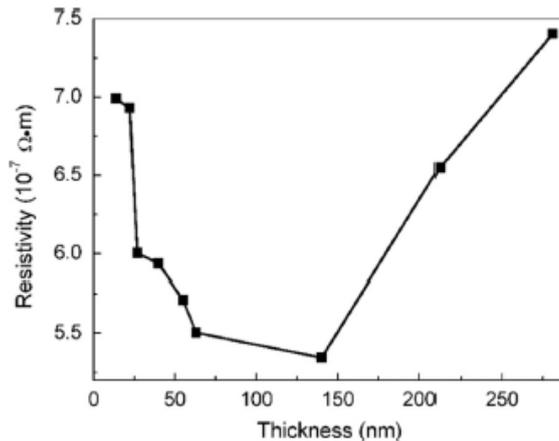


FIGURE III.11 – Résistivité en fonction de l'épaisseur du film de TiN. [131]

B - 2)b.δ] Evolution de la résistivité en fonction de la tension sur le porte-substrat et de l'orientation cristalline

Hann et al. [133] ont étudié la résistivité en fonction de la tension sur le porte-substrat et l'orientation cristalline. Les résultats sont présentés figure III.12. D'après leurs courbes, la résistivité diminue avec la tension sur le porte-substrat avant de remonter et plus l'échantillon semble orienté (200), plus la résistivité semble diminuer.

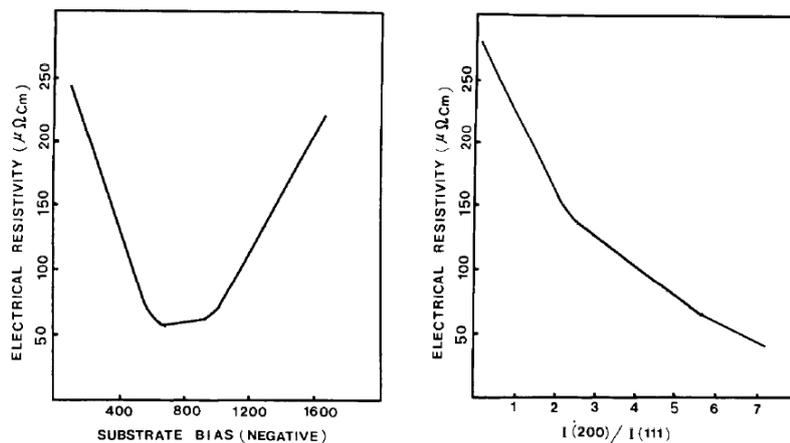


FIGURE III.12 – A gauche : résistivité en fonction de la tension du porte-substrat. A droite : résistivité en fonction du rapport de l'intensités du pic de diffraction du plan (200) sur l'intensité du plan (111). [133]

B - 2)b.ε] Evolution de la résistivité en fonction de la concentration d'oxygène

Jaim et al. [134] ont étudié la résistivité en fonction de l'inclusion d'oxygène. La courbe présentée figure III.13a montre que la résistivité diminue avec la diminution de l'oxygène dans la couche. Ces résultats sont aussi confirmés par les résultats d'Ohya et al., [135] figure III.13b où la résistivité augmente avec l'augmentation du rapport O/(Ti + N).

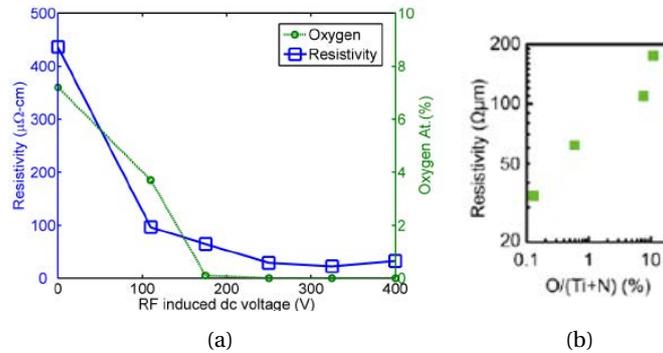


FIGURE III.13 – Résistivité en fonction de la concentration d'oxygène de l'échantillon. (a) [134] (b) [135]

B - 2)b.ζ] Résumé

Paramètres	Evolution de la résistivité
Débit d'azote dans la chambre	diminue la résistivité lorsque $0,5 < N/Ti \leq 1$.
Température post-dépôt en atmosphère azote	Augmenter la température diminue la résistivité. Si on augmente la quantité d'azote pendant le recuit, la résistivité diminue. Si on augmente le temps de recuit, la résistivité diminue sauf au-delà de 700 °C où l'on dégrade probablement la structure du matériau.
Epaisseur	La résistivité diminue jusqu'à 150 nm puis augmente jusqu'à 250 nm.
Tension sur le porte-substrat	La résistivité diminue puis augmente avec l'augmentation de la tension sur le porte-substrat.
Orientation cristalline	La phase (200) semble diminuer la résistivité.
Inclusion d'oxygène	Augmenter la concentration d'oxygène diminue la résistivité.

TABLEAU III.5 – Résumé des variations de la résistivité en fonction de différents paramètres.

B - 2)c] Concentration d'azote

Nous allons étudier, dans cette partie, la concentration d'azote de l'échantillon et plus particulièrement son évolution en fonction du rapport N/Ti.

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Ponon et al. [128]	réactive DC	Si(100)/ SiO ₂
Saringer et al. [150]	réactive DC	Si(100)/SiO ₂
Saoula et al. [136]	réactive RF	Si(100)
Sundgreen et al. [137]	réactive RF	acier poli, lamelles de Cu, SiO ₂ , Al ₂ O ₃

TABLEAU III.6 – Variation des paramètres en fonction de la concentration d'azote : conditions expérimentales.

B - 2)c.α] Concentration d'azote en fonction du débit d'azote

Selon Sundgren et al. [137] et Saoula et al. [136], l'augmentation du débit d'azote (ou de la pression partielle) dans la chambre conduit à une première augmentation de la quantité d'azote dans l'échantillon selon une pente abrupte jusqu'aux environs d'un rapport N/Ti proche de 1,0. Ensuite, on a rupture de pente et l'augmentation du rapport se fait selon une pente très faible jusqu'à la limite de solubilité.

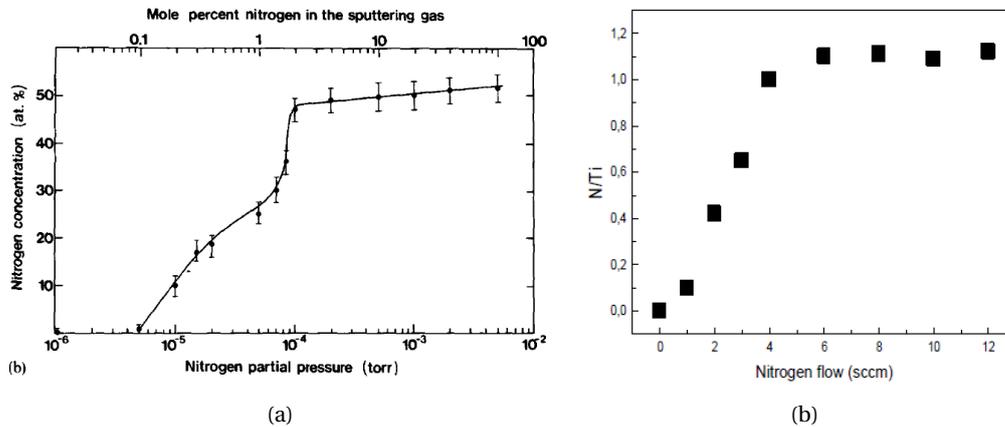


FIGURE III.14 – (a) Concentration d'azote en fonction de la pression partielle d'azote introduit dans la chambre. [137] (b) Rapport N/Ti en fonction du débit d'azote introduit dans la chambre. [136] Les deux mesures sont effectuées à pression globale constante.

Notre objectif est d'atteindre $\frac{N}{Ti} = 1,0$ compte tenu des sections précédentes. Lors de la croissance de TiN, il faudra donc se placer au début de la saturation de ces deux courbes.

B - 2)c.β] Concentration d'azote de l'échantillon en fonction de la puissance

Saringer et al. [150] ont montré par des mesures EDX que le mode empoisonné permet de déposer une couche stœchiométrique quelque soit la puissance utilisée tandis que le mode métallique conduit à des modifications drastiques de la stœchiométrie en fonction de la puissance (figure III.15). Néanmoins, notons que le mode empoisonné conduit bien souvent à un rapport N/Ti > 1, ce que l'on souhaite éviter. Donc que l'on soit en mode empoisonné ou en mode métallique, il semble que les fortes puissances soient à privilégier selon la figure III.15.

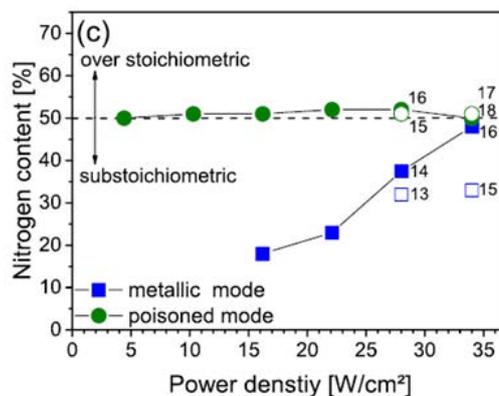


FIGURE III.15 – Pourcentage d'azote de l'échantillon en fonction de la puissance appliquée sur la cible. [150].

B - 2)c.γ] Concentration d'azote en fonction de la tension du porte-substrat et de la pression

Il n'est pas forcément nécessaire d'appliquer une tension sur le porte-substrat pour réussir à déposer du nitrure de titane par pulvérisation. Cependant, cela peut fortement aider à accélérer ou ralentir le dépôt, ce qui permet d'obtenir une bonne stœchiométrie, d'améliorer la qualité du

revêtement et d'éviter les pollutions.

Selon Sundgren et al. [137] et Saoula et al. [136], lorsque l'on augmente la tension sur le porte-substrat, cela semble augmenter de façon linéaire le rapport N/Ti jusqu'à la limite de solubilité. Notons cependant, que l'expérience de Sundgren a été réalisée à deux pressions différentes : les points noirs correspondent à une pression de 5×10^{-4} mbar et les points blancs à 5×10^{-5} mbar. On voit que la tension du porte-substrat ne change rien dans le cas où la pression est à 5×10^{-4} mbar.

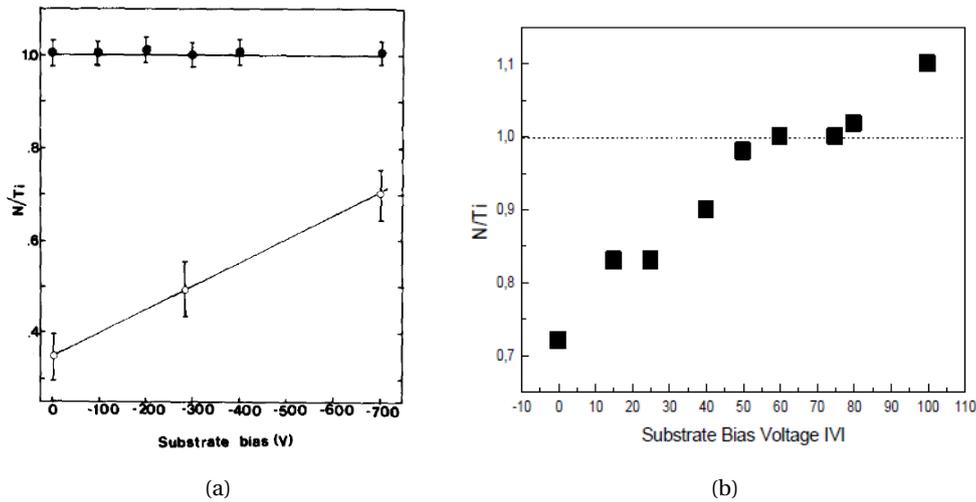


FIGURE III.16 – (a) Rapport N/Ti en fonction de la tension du porte-substrat pour un dépôt à une pression partielle de N_2 de 5×10^{-4} mbar (points noirs) et 5×10^{-5} mbar (points blancs). [137] (b) Rapport N/Ti en fonction de la tension du porte-substrat pour un rapport des débits de gaz N_2/Ar de 4/20 dans la chambre. [136]

Les deux articles évoquent des raisons différentes. Pour Saoula et al., l'augmentation de la tension sur le porte-substrat contribue à éliminer les impuretés de carbone et d'oxygène par repulvérisation. Pour Sundgren et al., le fait d'utiliser une tension négative sur le porte-substrat contribue à augmenter l'ionisation du plasma par accélération des électrons. Ce phénomène entraîne une augmentation de l'énergie des atomes qui arrivent sur le substrat. Cette augmentation d'énergie contribue à ce que les atomes trouvent des sites plus stables, améliorant ainsi la compacité du revêtement, augmentant le rapport N/Ti par conséquent (la densité du TiN est supérieure à celle de Ti). Le fait que cela ne change presque rien, lorsque la pression partielle d'azote augmente, est dû au fait qu'en augmentant cette pression partielle, on atteint immédiatement un état empoisonné de la cible. Le débit d'azote a un effet plus important que l'augmentation ou la diminution de l'énergie avec laquelle les atomes arrivent sur le substrat, selon les auteurs.

B - 2)c.δ] Résumé

Paramètres	Evolution de la concentration d'azote
Flux d'azote	le rapport N/Ti augmente linéairement jusqu'à obtenir un rapport de 1,0, la pente devient alors beaucoup plus faible jusqu'à la limite de solubilité.
Puissance	Il existe a priori deux cas : un pour le mode métallique et un pour le mode empoisonné. Pour le mode métallique, $\frac{N}{Ti} < 1,0$, sauf pour les fortes puissances. Pour le mode empoisonné $\frac{N}{Ti} \approx 1,0$ quelque soit la puissance, mais dépasse parfois 1,0, ce que l'on souhaite éviter. Ainsi, il semble que le plus prudent soit de se placer à la transition entre les deux régimes pour de fortes puissances, ce qui conduirait à $\frac{N}{Ti} \approx 1,0$.
Tension sur le porte-substrat	A priori, augmenter la tension du porte-substrat contribue à améliorer la stœchiométrie mais peut aussi conduire à être sur-stœchiométrique. De plus il semble que l'évolution de cette tension soit très dépendante de la pression utilisée. Il se peut que l'évolution de ce paramètre ne soit pas significatif pour la stœchiométrie à certaines pressions.

TABLEAU III.7 – Variation du rapport N/Ti en fonction de la modification de différents paramètres de dépôts.

B - 2)d] Processus d'oxydation du TiN

Dans la sous-section D - 7], nous verrons que l'on a détecté, par XPS, la présence d'oxygène sur nos échantillons. La bibliographie alors présentée dans ce paragraphe vise à comprendre le mécanisme d'oxydation du TiN.

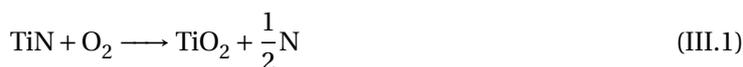
Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Ponon et al. [128]	réactive DC	Si(100)/ SiO ₂
Liang et al. [131]	réactive DC	p-Si(100)
Ohya et al. [135]	réactive DC	Si(100)
Logothetidis et al. [140]	réactive DC	Si(100)
Esaka et al. [116]	Arc-PVD	plaques d'acier austénite inoxydable
Saha et al. [141]	reactive	Si
Le Gouil [117]	reactive DC	Si(100)

TABLEAU III.8 – Etudes du processus d'oxydation du TiN : conditions expérimentales.

B - 2)d.α] Présence d'oxyde

Lorsque l'on cherche les éléments présents dans notre couche de TiN, les techniques de détection qui viennent immédiatement à l'esprit sont l'XPS, l'EDX ou ses dérivés et la RBS. On suppose dans un premier temps que ce que l'on cherche est, comme dans le paragraphe précédent, le rapport N/Ti. On trace alors l'intensité en fonction de l'énergie de liaison comme sur la figure III.17 réalisé par Liang et al. [131]. Or, lorsque l'on regarde ces deux pics, on s'aperçoit qu'il existe une composante supplémentaire pour Ti_{2p} et N_{1s}. D'où vient cette composante ?

D'après [117], exposé à l'air, le TiN a tendance à s'oxyder. En effet, "la réaction III.1 est favorable, son énergie libre à température ambiante ayant pour valeur $\Delta G^0 = -139 \text{ kcal/mol}^3$ (soit 582 J/mol), ce qui explique qu'on retrouve un fort taux d'oxygène dans la couche."



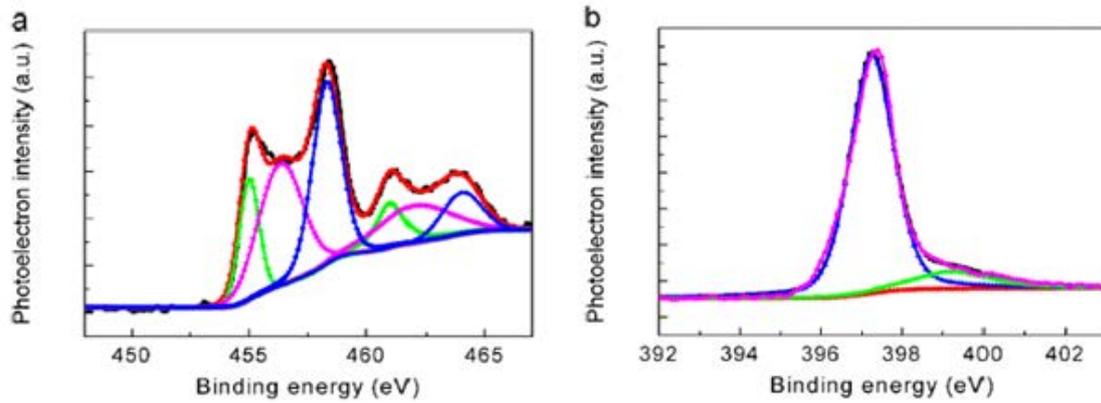


FIGURE III.17 – Intensité en fonction de l'énergie de liaison obtenue par XPS pour (a) Ti_{2p} (b) N_{1s} . [131].

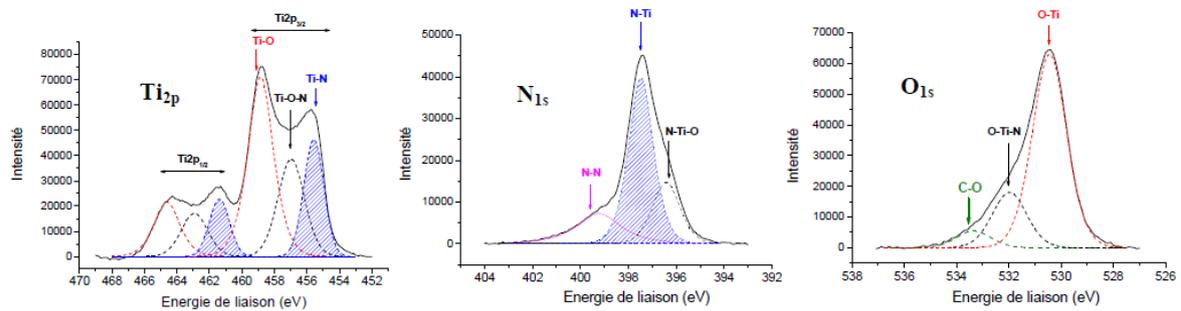


FIGURE III.18 – Spectres XPS du titane Ti_{2p} , azote N_{1s} et oxyde O_{1s} d'une couche de TiN après dépôt. [117]

[117] donne l'interprétation suivante des figures III.18 : dans la fenêtre N_{1s} , au moins trois composantes sont présentes. Les pics à 396,3 eV et 397,4 eV correspondent aux liaisons TiON et TiN respectivement. L'épaule aux énergies plus élevées (400 eV) correspond à l'azote présent dans la couche sous forme N-N. Ce pic peut être fité par plusieurs pics qui sont la signature de différents états de chimisorption de l'azote. On retrouve les deux composantes d'oxydation du titane dans le spectre O_{1s} où les pics à 530,4 eV et 531,7 eV correspondent à TiO_2 et à l'état d'oxydation intermédiaire du titane. La présence de carbone sous forme C – O est confirmée par la contribution à 533,8 eV observée dans la fenêtre O_{1s} .

Cette interprétation se base en fait sur les articles de Saha et al. [141] et Esaka et al. [116]. A ceux-ci, on peut ajouter les travaux de Logothetidis et al. [140] où les auteurs ont réalisé une expérience très similaire sans proposer de mécanisme mais qui précède les deux premiers articles. L'expérience en question consiste à déposer du nitrure de titane et à oxyder l'échantillon après dépôt par apport d'un ou des gaz contenant de l'oxygène (air, Ar/O_2 , ...) et éventuellement en chauffant l'échantillon (Saha et al., Esaka et al.).

B - 2)d.β] Localisation de l'oxygène

A partir des données ellipsométriques, Logothetidis et al. [140] ont montré que la quantité de TiO_2 augmente selon la courbe III.19. On voit donc qu'il y a une limite à l'oxydation du matériau vers environ 12%.

Or, si l'on regarde les aires des figures III.18, III.20 et III.21, on peut noter, même visuellement, sans calcul, et en particulier après oxydation, que la présence d'espèces oxygénées (et en particulier TiO_2) prédominent sur le TiN pur. Alors que le TiO_2 ne représente, selon les données ellipsométriques de Logothetidis, que 12%. Nous expliquerons cela dans le paragraphe suivant.

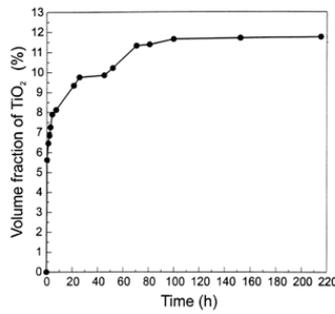


FIGURE III.19 – Fraction volumique de TiO₂ en fonction du temps de dépôt d'exposition à l'air pour un échantillon de TiN déposé avec une tension sur le porte-substrat de $V_b = -225V$. Ces résultats sont calculés à partir de données d'ellipsométrie utilisant des approximations détaillés dans l'article [140].

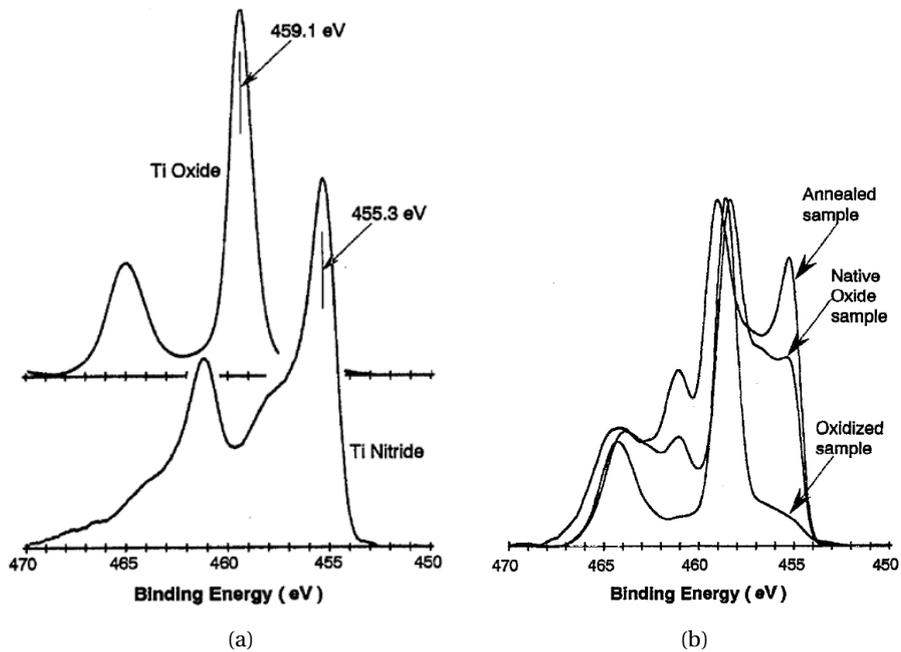


FIGURE III.20 – (a) Interprétation des pics obtenus par XPS pour le spectre Ti_{2p} . L'échantillon de TiN est nettoyé par pulvérisation argon. L'échantillon de TiO₂ est oxydé à 450 °C pendant 16h. (b) Spectre de la zone Ti_{2p} pour un échantillon avec un oxyde natif juste après dépôt, un échantillon oxydé pendant 240min à 350 °C et un échantillon recuit pendant 4h à 700 °C sous vide à 1×10^{-8} mTorr. [141]

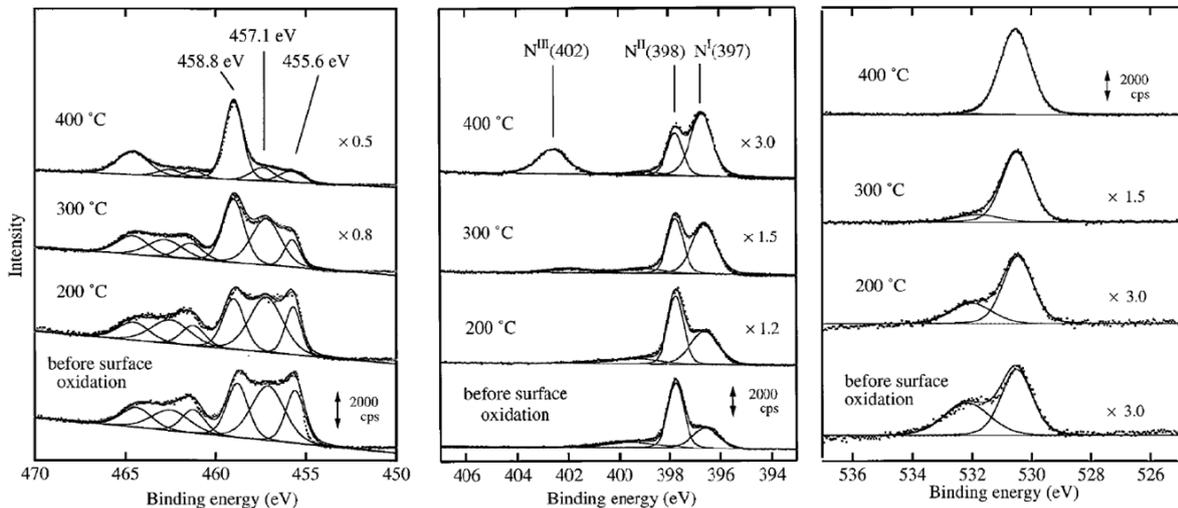


FIGURE III.21 – Spectres Ti_{2p} , N_{1s} et O_{1s} avant et après oxydation sous air sec de 200 à 400 °C. [116]

B - 2)d.γ] Mécanismes d'oxydation

Esaka et al. [116] ont montré que l'état d'oxydation intermédiaire de TiN est sous la forme N_x-Ti-O_y comme l'indique la figure III.22b (l'azote n'est pas lié à l'oxygène). La liaison Ti-N est un mélange des liaisons covalente, métallique et ionique. Avec la formation d'une liaison Ti-O, le caractère ionique de la liaison Ti-N est renforcé. En conséquence il s'effectue un transfert de charge de Ti vers N et l'énergie de liaison des électrons N_{1s} diminue. Ceci permet d'expliquer le décalage du pic intermédiaire N_x-Ti-O_y vers les hautes énergies pour le titane et vers les basses énergies pour l'azote par rapport au pic de référence du Ti-N. Saha et al [141] ont proposé un modèle macroscopique d'oxydation de TiN (figure III.22a) suivant lequel le TiO_2 se situe en surface de la couche. Les grains de TiN quant à eux sont entourés de joints de grains où l'oxygène adsorbé en surface peut diffuser, et dans lesquels le titane est sous la forme N_x-Ti-O_y .

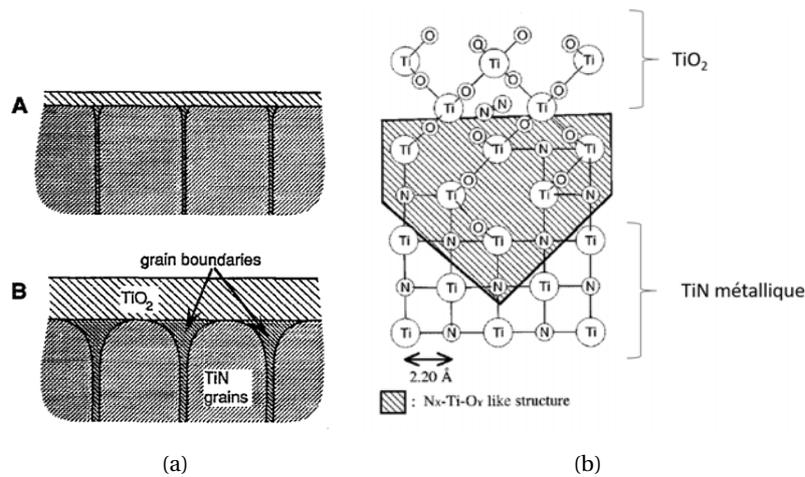


FIGURE III.22 – Mécanisme d'oxydation selon (a) Saha et al. [141] (b) Esaka et al. [116].

B - 2)e] Propriétés structurales

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés structurales du TiN en fonction de la concentration d'azote, de la puissance appliquée à la cible, de la tension sur le porte-substrat, de la température pendant le dépôt et post-dépôt.

B - 2)e.α] Référence des pics de XRD

La fiche ICDD du TiN PDF N°00-038-1420 (1988) (classée "star") indique les pics présentés dans le tableau III.9, avant 90° pour $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ et hors le plan :

h	k	l	I	d (Å)	2θ (°)
1	1	1	72	2,449170	36,6621
2	0	0	100	2,120710	42,5959
2	2	2	45	1,499670	61,8123

TABEAU III.9 – Caractéristique des pics principaux du TiN observés en XRD hors plan. Fiche PDF N°00-038-1420 (ICDD,1988).

B - 2)e.β] Etude des propriétés structurales en fonction de la concentration d'azote

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Khojier et al. [125]	réactive DC	Si
Akamaru et al. [126]	réactive RF	verre
Kim et al. [127]	réactive DC	verre
Ponon et al. [128]	réactive DC	Si(100)/ SiO ₂
Sundgren et al. [123]	réactive RF	acier poli, lamelle de Cu, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Chandra et al. [124]	réactive DC	Si
Kawamura et al. [132]	réactive et non-réactive RF	verre

TABLEAU III.10 – Etudes des propriétés structurales du TiN en fonction de la concentration d'azote : conditions expérimentales.

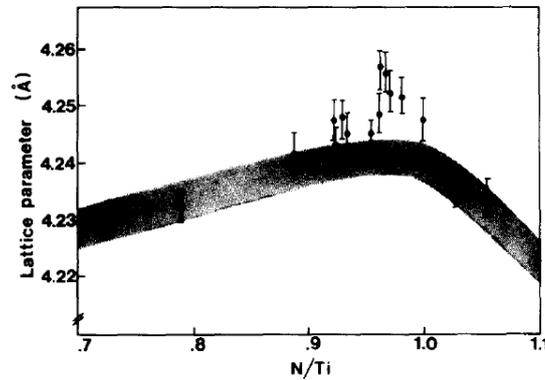


FIGURE III.23 – Loi proposé par [123] régissant le paramètre de maille en fonction du rapport N/Ti. Les points sont des valeurs expérimentales.

Comme la maille du TiN est cubique, $a=b=c$. Dans un autre article, Sundgreen [123] propose une loi de variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote (figure III.23). On peut voir que le paramètre de maille atteint sa taille maximum aux alentours de $N/Ti=1,0$.

Dans un article de 2005, Chandra et al. [124] ont réalisé une expérience où ils ont déposé du TiN par pulvérisation réactive DC sur Si. En fonction de 3 compositions de leurs gaz : 70%He + 30%N₂ ; 100%N₂ ; 70%Ar + 30%N₂ ils montrent qu'ils peuvent modifier l'orientation cristalline comme on peut le voir sur la figure III.24. La composition des gaz agit, notamment, sur le rapport N/Ti.

Certains auteurs ont alors essayé de regarder comment évoluait l'orientation cristalline de la phase cubique du TiN en fonction du pourcentage ou du débit d'azote dans la pulvérisation cathodique. Leurs conditions expérimentales sont décrites dans le tableau III.14.

Khojier et al. [125], dans leur expérience, augmentent le débit d'argon, diminuant ainsi le pourcentage d'azote présent dans la chambre. Au fur et à mesure que ce débit augmente, le pic (111) augmente, tandis que le pic (200) diminue (figure III.25c), la taille des grains, ainsi que la rugosité augmente et la résistivité augmente (figure III.8a). Cependant, leur valeur de résistivité la plus basse reste assez élevée en comparaison du matériau massif.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Akamaru et al. [126] et Ponon et al. présentés sur la figure III.25a.

Pour le dire autrement, plus on se rapproche d'une composition Ti pur, plus le pic TiN (111) augmente et TiN (200) diminue, tandis que plus on se rapproche d'une composition TiN pur, plus on a le pic TiN (111) qui diminue et TiN (200) qui augmente. Cependant, Kim et al. [127] observent un effet plus nuancé puisqu'à un débit de 20 sccm, ils ont obtenu la quasi disparition du (111) (ce qui était attendu), mais aussi la diminution du pic (200). Le pic (220) semble lui aussi évoluer comme le pic (111) sur la figure III.25b.

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

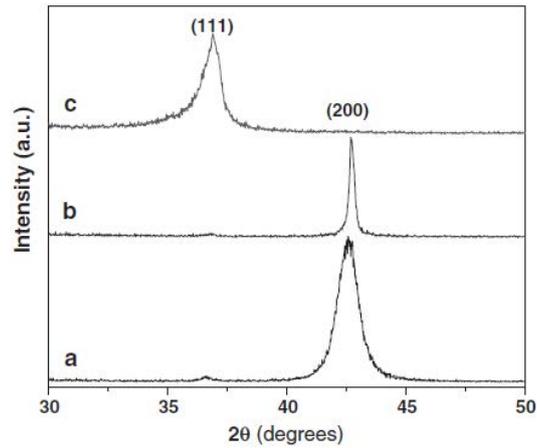


FIGURE III.24 – Diffractogramme du TiN déposé sur Si pour (a) 70%He + 30%N₂ (b) 100%N₂ (c) 70%Ar + 30%N₂. [124]

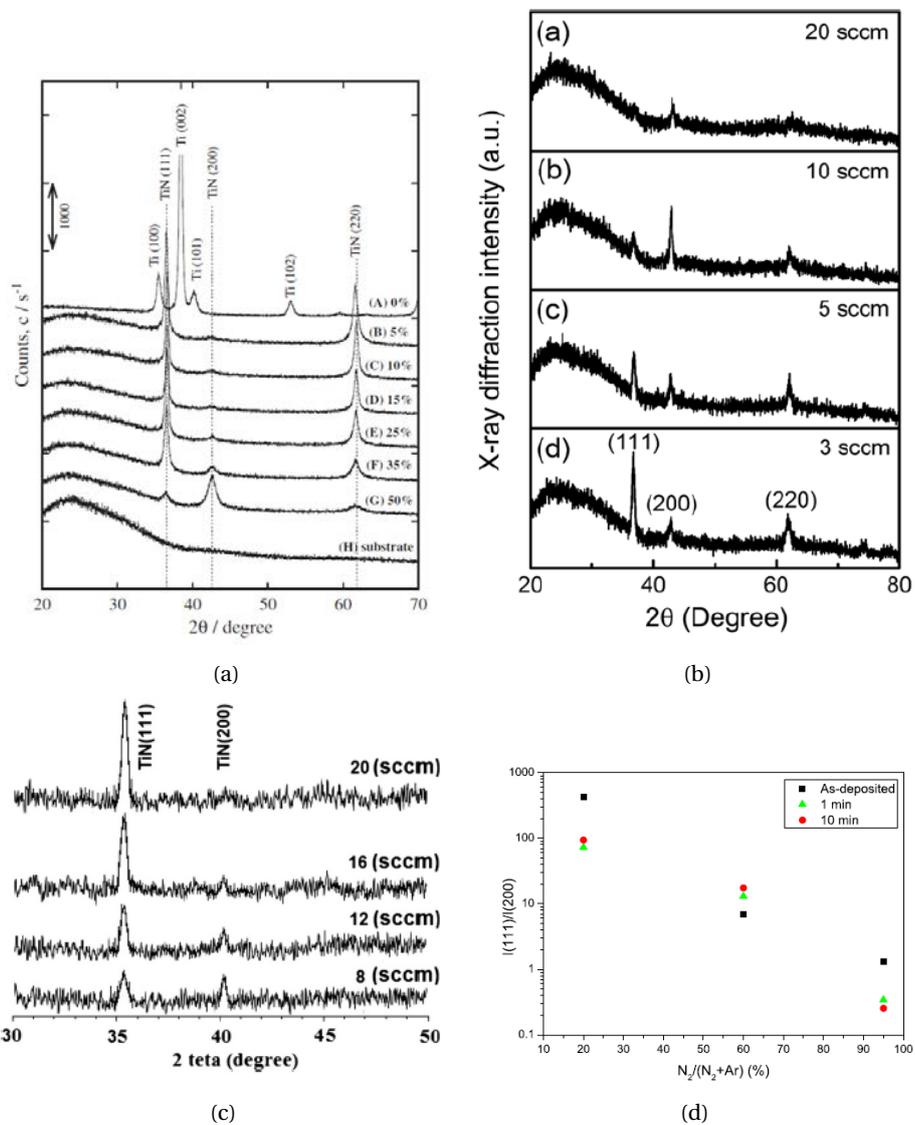


FIGURE III.25 – Diffractogrammes pour différentes quantités d'azote introduites dans la chambre par (a) modification du débit d'argon. [125] (b) et (c) modification du débit d'azote. [126, 127] (d) Rapport entre l'intensité des pics (111) et (200) selon la quantité d'azote dans l'échantillon. [128]

B - 2)e.γ] Etude en fonction de la puissance

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Saringer et al. [150]	réactive DC	Si(100)/SiO2
Je et al. [142]	non-réactive RF	Si(100)

TABLEAU III.11 – Etudes des propriétés structurales en fonction de la puissance : conditions expérimentales.

Saringer et al. [150] obtiennent des pics de titane en mode métallique et aucun pic en mode empoisonné. Le pic (111) semble diminuer tandis que le pic (200) semble augmenter si l'on augmente la puissance (figure III.26). Les travaux de [150] sont effectués pour une épaisseur de TiN de $2,0\ \mu\text{m} \pm 0,5\ \mu\text{m}$.

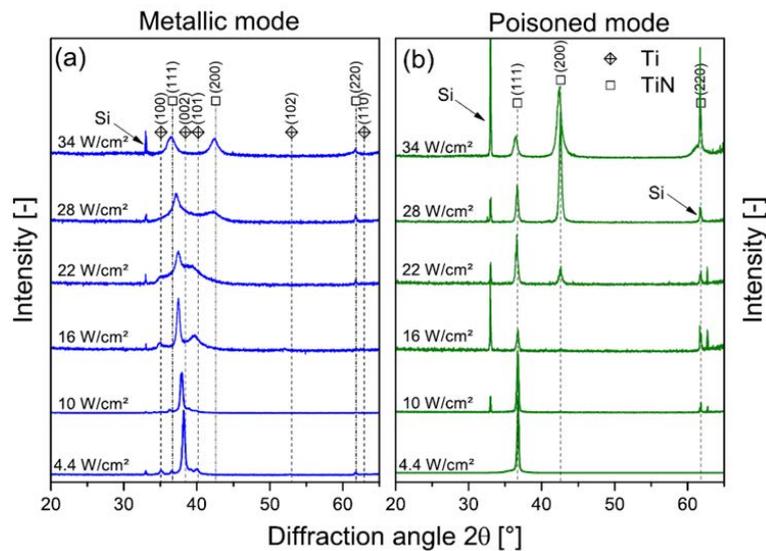


FIGURE III.26 – Diffractogrammes pour différentes puissances en (a) mode métallique et (b) mode empoisonné. [150].

Je et al. [142] montrent aussi que la variation d'orientation privilégiée varie en fonction de la puissance et de l'épaisseur (figure III.27).

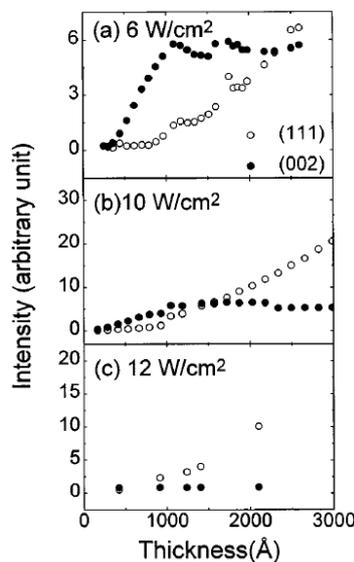


FIGURE III.27 – Intensité des pics (111) et (002) du TiN obtenus par XRD en fonction de l'épaisseur des films. Résultats expérimentaux obtenus par [142].

B - 2)e.δ] Etude de la tension sur le porte-substrat

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Jaim et al. [134]	réactive DC	Si(100)

TABLEAU III.12 – Etude des propriétés structurales en fonction de la tension sur le porte-substrat : conditions expérimentales.

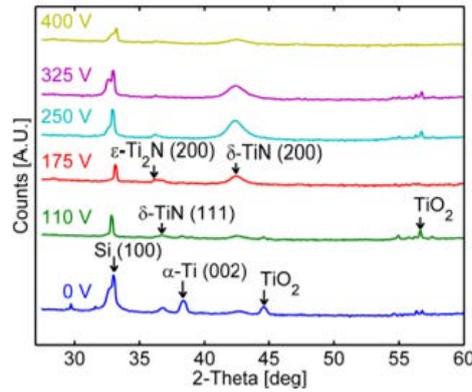


FIGURE III.28 – Diffractogrammes pour différentes tensions appliquées au porte-substrat. [134]

Selon la figure III.28, on peut voir qu'à 0V, on a des pics de titane, signifiant que le rapport N/Ti << 1,0. En augmentant la tension on obtient d'abord un pic (111), puis un pic appartenant peut-être à Ti₂N et le pic (200) du TiN qui sera conservé jusqu'à la fin en étant maximal pour 250V.

B - 2)e.ε] Etude en fonction de la température pendant et après la croissance de TiN

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Pelleg [143]	réactive DC	verre
Akamaru et al. [126]	RF	verre

TABLEAU III.13 – Etudes des propriétés structurales en fonction de la température : conditions expérimentales.

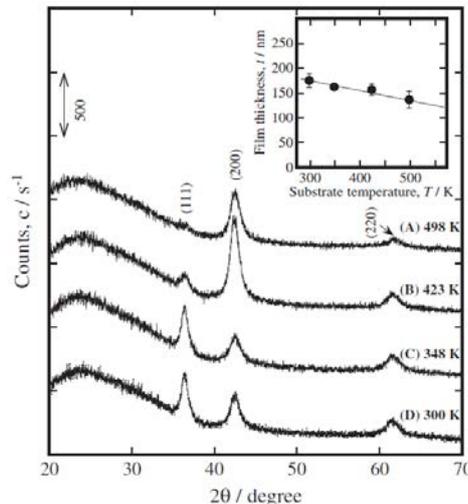


FIGURE III.29 – Diffractogrammes pour différentes températures de dépôt. [126]

En première approche, les résultats d'Akamaru et al. [126] semblent montrer que lorsque la température augmente les pics (111) et (220) diminuent. Le pic (200) augmente puis diminue (figure III.29).

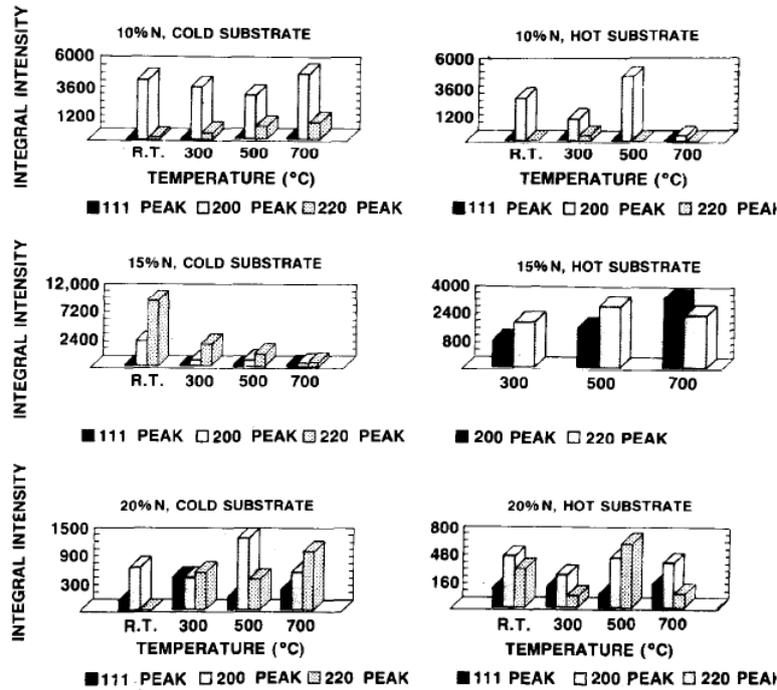


FIGURE III.30 – Intensités des pics (111), (200) et (220) du TiN pour différentes températures de recuits et différents échantillons selon [143].

Cependant, les résultats de Pelleg et al. [143] montrent que la relation à la température n'est pas si simple. En changeant la concentration d'azote dans la chambre, le changement d'orientation privilégiée ne s'effectue pas de la même façon. En d'autres termes, le changement d'orientation cristalline en fonction de la température dépend de la concentration d'azote de l'échantillon (figure III.30). Il ne semble donc pas y avoir d'explication simple.

B - 2)e.ζ] Résumé

Kajikawa et al. [163] résument les changements d'orientation cristalline par le tableau de la figure III.31. A noter qu'il compare uniquement les orientations (111) et (200). Les références sur lesquelles ils se basent se trouvent dans [163].

Material	Parameter	PO change with increasing parameter
TiN	J_i/J_{Ti}	(111)→(002)
	N_2/Ar	(111)→(002)
	T_h	random→[(002)→](111)
		random→(002)
	V_b	(002)→(111)→(220)
		(002)→(111)→(002)
	W	(002)→(111)
	T	(111)→(002)

FIGURE III.31 – Evolution de l'orientation privilégiée selon différents paramètres : J_i/J_{Ti} : rapport entre la densité de courant d'ions et métal ; N_2/Ar : rapport des débits azote sur argon ; T_h épaisseur du film ; V_b : tension négative du porte-substrat ; W : puissance ; T : température. [163]

Cependant, selon les différentes sources citées dans cette section B - 2)e], il semble que la
 Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

compilation des données effectuée par Kajikawa et al. devrait être contrastée. On a vu notamment que le changement d'orientation cristalline en fonction de la puissance pouvait grandement dépendre de l'épaisseur de l'échantillon (figure III.27), le changement d'orientation en fonction de la température de recuit post-dépôt dépend grandement de la concentration d'azote avant chauffage présent dans l'échantillon (figure III.30). Et enfin le changement d'orientation selon la tension du porte-substrat ne correspond pas aux résultats de Jaim et al. [134] (figure III.28).

Les seules conclusions qui semblent corroborées par les précédentes études, que nous avons présentées, sont la disparition du pic (111) au profit du pic (200) avec l'augmentation du rapport N_2/Ar (débit de gaz pendant la croissance) et lorsque N/Ti (concentration d'azote dans l'échantillon) augmente jusqu'à tendre vers 1,0. Nous n'avons, cependant, aucune donnée sur le pic (220).

Ainsi, l'orientation cristalline nous permet principalement de dire si les pics que l'on observe sont bien ceux du TiN. Si l'on observe les pics du titane, cela signifie que la stœchiométrie n'est pas respectée. Si l'on observe un fort pic (111), il y a aussi de forte chance pour que l'on soit sous-stœchiométrique. Mais le contrôle de l'orientation cristalline par pulvérisation cathodique s'avère extrêmement compliqué et une orientation privilégiée ne nous permet souvent pas de conclure quoique ce soit sur les propriétés de l'échantillon.

B - 2)f] "Couleur" du TiN

B - 2)f.α] Conditions expérimentales

L'intérêt de connaître la "couleur" du TiN est de pouvoir dire immédiatement après dépôt si l'échantillon mérite d'être étudié plus avant ou non.

Référence	Type de pulvérisation de TiN	Substrat
Barhai et al. [138]	réactive DC	Si
Kumar et al. [139]	reactive RF	Ti/Si
Wang et al. [144]	réactive DC	Si
Roquiny et al. [145]	réactive DC	verre de microscope et Si

TABLEAU III.14 – Etudes de la "couleur" du TiN : conditions expérimentales.

Selon Barhai et al. [138], le TiN massif aurait une couleur dorée dans le visible, comme le montre la figure III.32. En modifiant sa composition selon le tableau de cette même figure, on peut réussir à modifier sa couleur pour du bleu, du rose ou du vert (toujours dans le visible et pour un matériau massif). Il se base alors sur la densité de courant, ce qui n'est pas forcément très explicite d'un point de vue éléments présents dans la couche.

Barhai et al. ont aussi noté les paramètres selon le diagramme CIE xy (Commission Internationale de l'Éclairage, cf. [344]) de leurs échantillons (figure III.32).

Notons enfin que, dans leur expérience, les auteurs ne prennent pas en compte l'épaisseur lors de l'analyse de la modification de la couleur. Ils expliquent donc la modification de la couleur uniquement par le changement de composition. Cette hypothèse semble valide, car les couches déposées sont des couches métalliques de faibles résistivités, possédant de fait un fort coefficient de réflectivité dans le visible. Donc la couleur ne devrait pas changée si l'on dépasse la longueur de pénétration, ce qui semble être le cas dans cet article.

Kumar et al. [139] évoquent du TiN doré et marron. Le TiN marron aurait une résistivité un ordre de grandeur plus élevé que le TiN doré.

Roquiny et al. [145] donnent un diagramme basé sur le diagramme CIE, eux aussi, selon la quantité d'azote dans la chambre (figure III.33a). Ils ont ensuite effectué des mesures RBS pour quantifier les éléments dans la couche en fonction du débit d'azote (figure III.33b), ce qui permet de faire le lien entre la couleur dans le visible et la stœchiométrie de l'échantillon. A partir d'environ 8 sccm et jusqu'à environ 40 sccm, on peut considérer que l'on est à peu près stœchiométrique. Mais malheureusement sur le diagramme, on ne peut pas faire la différence entre échantillon doré

Sample	Sample Colours	Plasma Current density (mA/cm ²)	L*	a*	b*
TiN	Golden	10	19.67 ± 1.4	0.44 ± 1.2	1.44 ± 0.7
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Blue	20	13.67 ± 1.13	-0.56 ± 1.02	-10.46 ± 0.9
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Pink	30	10.41 ± 1.06	3.16 ± 0.8	-0.14 ± 0.5
Ti ₂ N, Ti(NO ₃) ₄	Green	40	12.9 ± 1.3	4.68 ± 0.9	1.86 ± 0.29

Current density (mA/cm ²)	Film Thickness (nm)
10	43
20	67
30	98
40	117

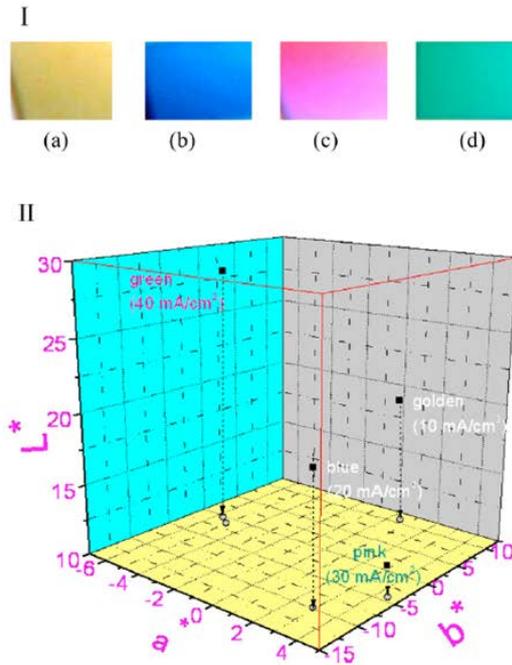


FIGURE III.32 – En haut à gauche : tableau des conditions expérimentales et données du diagramme CIE pour chacun des échantillons décrits. En haut à droite : photographie des échantillons (aspects dans le visible). En bas à gauche : épaisseurs correspondantes des échantillons. En bas à droite : représentation des 4 échantillons pour les paramètres du diagramme CIE. [138]

("yellow") et cuivré ("red"). On peut donc uniquement en conclure que le TiN stœchiométrique doit être d'une couleur comprise entre le doré et le cuivré.

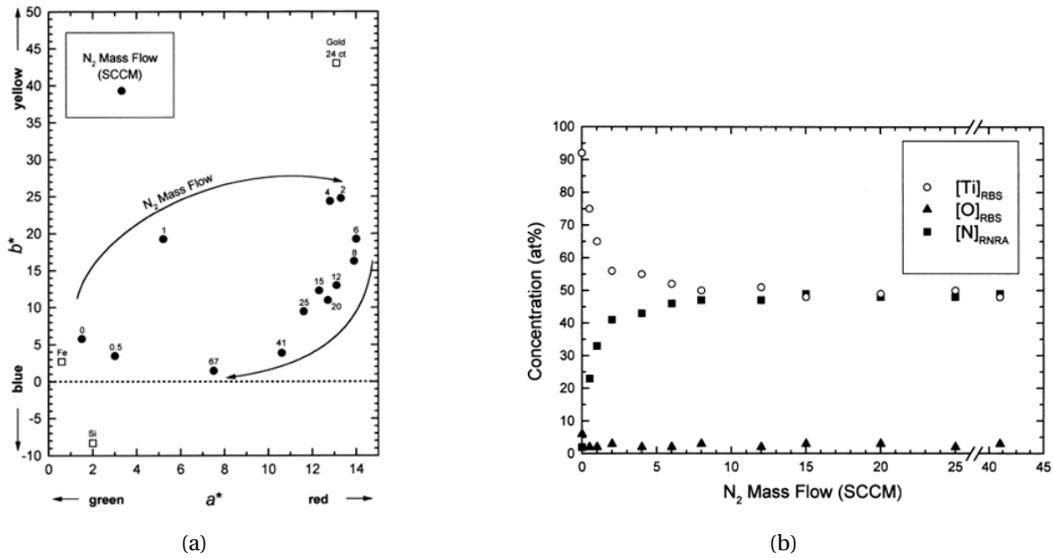


FIGURE III.33 – (a) Paramètre b* en fonction de a* du diagramme CIE pour différentes concentrations d'azote. (b) concentration en éléments Ti, O et N en fonction du débit d'azote dans la chambre. Résultats expérimentaux obtenus par [145].

Wang et al. [144] ont aussi fait des mesures par ellipsométrie d'échantillons recuits post-dépôt de 200 à 900 °C. On voit que l'on passe d'un gris métallique à du doré en passant par une couleur cuivrée (figure III.34). Cependant, les auteurs ont utilisé cette gamme d'échantillon pour démontrer l'accordabilité des propriétés optiques (notamment fréquence plasma, plasmons de surface, ...) et n'ont pas fait de mesure de stœchiométrie, ni de mesure de résistivité.

L'ensemble de ces résultats nous donne donc des précisions sur l'aspect que devrait avoir notre TiN massif mais ce n'est pas encore tout à fait clair. Le TiN est néanmoins aussi connu pour ses revêtements dorés protégeant certains outils de bricolage ou d'outillage mécanique dans l'industrie. On suppose alors que l'aspect à obtenir pour du TiN massif est plutôt doré si l'on veut minimiser la résistivité (et donc obtenir un rapport N/Ti de 1,0). Ceci semble bien confirmé par la couleur que donne Kurt J. Lesker company pour leurs cibles de TiN pur à 99,5%, figure III.35.

On se demandera cependant, dans nos expériences, comment varie cette couleur avec l'épaisseur du matériau déposé (si celle-ci peut être modifiée pour des épaisseurs faibles).

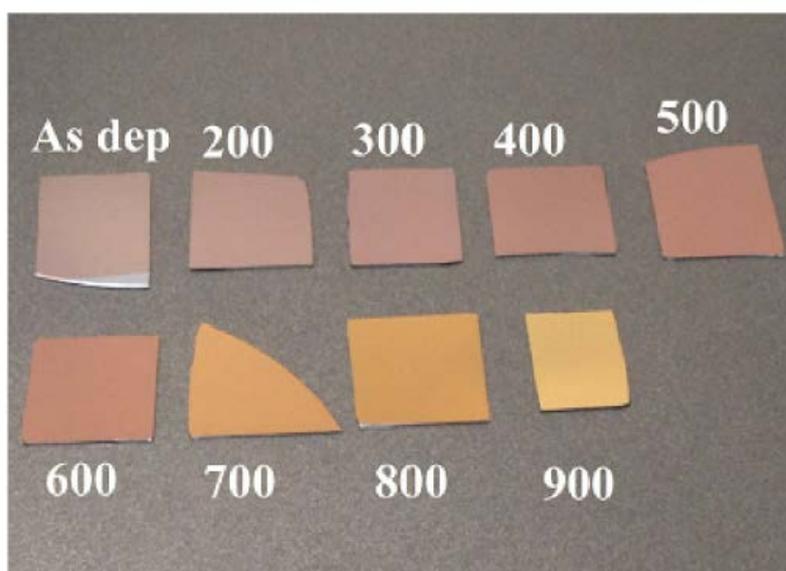


FIGURE III.34 – Photographie (aspect dans le visible) des échantillons fabriqués par [144].



FIGURE III.35 – Cible de TiN fabriquée par Kurt J. Lesker Company. [345] La pureté est indiquée à 99,5%.

C] Conclusion sur la fabrication de TiN par pulvérisation cathodique magnétron réactive ou non-réactive selon la littérature : objectifs

Notre objectif est de réaliser des dépôts de couches minces de TiN sur silicium pour la fabrication d'électrodes métalliques. Ses qualités doivent être les plus proches possibles de celles de l'état de l'art discuté dans cette première partie :

- La résistivité doit être la plus faible possible pour avoir d'excellentes propriétés de conduction.
- La rugosité doit être, elle aussi, la plus faible possible afin d'éviter tout défaut de planéité des couches supérieures. En effet, l'objectif est de déposer sur la première couche de TiN un HZO de 10 nm. Si, par exemple, on avait une rugosité moyenne d'une dizaine de nanomètres, il serait très difficile de réaliser un condensateur possédant des propriétés reproductibles d'une électrode à l'autre, et donc d'en comprendre les mécanismes.
- On cherchera à connaître l'orientation cristalline de notre matériau afin de savoir si les relations de contrainte entre TiN et HZO seront similaires à celles de la littérature (compatibilité cristallographique, cf. annexe B)
- Enfin, on cherche à connaître l'état de nos interfaces afin de comparer la compatibilité chimique (cf. annexe B) de nos matériaux avec celle de la littérature.

La première étape consistera à calibrer nos dépôts par mesure de la tension d'autopolarisation (à puissance constante) en fonction du débit d'argon. Nous vérifierons que nous obtenons bien les mêmes résultats que Saringer et al. (figure III.4).

Nous vérifierons ensuite que nous obtenons bien une vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote similaire aux résultats de Sundgren et al. (figure III.5).

La résistivité la plus faible devrait normalement se trouver autour du rapport $N/Ti = 1,0$ et vaut pour le matériau massif 20-25 $\mu\Omega.cm$. On cherche donc à minimiser la résistivité et à obtenir un rapport N/Ti le plus proche de 1 possible.

L'inclusion d'oxygène augmente la résistivité. On cherche donc à éviter l'inclusion de pollution à l'oxygène. Mais le processus d'oxydation du TiN consiste en la formation à sa surface d'une couche de TiO_2 qui peut se former juste en contact avec l'air, puis par une zone TiO_xN_y avant d'avoir un matériau stœchiométrique. On peut donc s'attendre à avoir, à la surface, une couche de TiO_2 de l'ordre du nanomètre, qui se forme en contact avec l'air.

D'autres pollutions sont attendues : carbone de surface et éventuellement fluor dû au processus BOE.

Enfin, on s'attend à avoir des échantillons dorés ou au moins cuivrés.

D] Fabrication des échantillons

Le substrat est du Si(100). Pour faciliter les mesures de résistivités du TiN, ce substrat est un silicium intrinsèque possédant une résistivité supérieure à 200 $\Omega.cm$.

Dans ce chapitre, que ce soit pour les caractérisations chimiques ou structurales, nous n'avons pas observé de différence dans le cas d'un silicium intrinsèque, dopé p ou n, tant que l'orientation du substrat reste (100).

Avant dépôt, le substrat de silicium est plongé dans un bécher rempli d'acétone agité pendant 1 min dans une cuve à ultrason puis dans un bécher rempli d'isopropanol pendant 1 min dans la même cuve à ultrason. On grave ensuite l'oxyde natif par procédé BOE. On le rince avec de l'eau déionisée. Puis, on place l'échantillon le plus rapidement possible dans le sas de la pulvérisation cathodique, afin de minimiser l'épaisseur d'une éventuelle reformation de l'oxyde natif par contact avec l'air. On effectue une croissance de notre couche mince de TiN grâce à une cible de titane métallique. La pulvérisation est réactive puisque le plasma est amorcé avec les gaz Ar et N_2 . Différentes conditions de dépôt vont être discutées dans les sections suivantes de ce chapitre.

D - 1] Calibration du pré-dépôt

Un des problèmes majeurs lors du dépôt de TiN est le fait que le Ti est très réactif avec l'oxygène. Il possède un potentiel électrochimique standard pour le Ti/Ti^{2+} de $-1,63 \text{ V/ENH}$ ce qui le place au voisinage de l'aluminium, du magnésium et du zinc. [151, 152] Il va donc réagir beaucoup plus facilement pour donner du TiO_2 plutôt que du TiN. Ajoutons à cela que nous utilisons une cible de Ti qui sert aussi à fabriquer du TiO_2 . La calibration s'avère donc cruciale.

Avant dépôt, pour réduire le vide de base, on peut faire réagir les molécules encore présentes dans le bâti après pompage avec, par exemple, le titane lors d'un bombardement de la cible par un plasma amorcé uniquement avec le gaz d'Ar. Cela permet de décaper la cible de Ti et de culoter l'enceinte de la chambre de dépôt. L'obturateur doit alors être ouvert. Cela revient à utiliser un principe proche de celui utilisé pour les pompes à sublimation de titane, décrit par exemple dans le chapitre V du livre [153].

Il peut être aussi important de remarquer que le constructeur indique que l'AC-450 est adapté à un pompage permettant de descendre à des pressions avoisinant 5×10^{-7} mbar sans pompe cryogénique et avoisinant les 5×10^{-8} mbar avec une pompe cryogénique. Notre appareil ne dispose pas de pompe cryogénique. Or, la pression de base de 5×10^{-7} mbar ne semble pas suffisante pour faire du TiN. L'astuce consiste donc à utiliser le pré-dépôt pour imiter le fonctionnement d'une pompe à sublimation de titane et descendre en-dessous de 5×10^{-7} mbar. Tous les dépôts de TiN ont été effectués à partir d'une pression de base inférieure à 5×10^{-7} mbar.

On va donc procéder à un pré-dépôt qui a pour objectif de :

- Nettoyer la surface de la cible de titane (enlever tous les polluants dont l'oxyde de titane en surface de la cible)
- Réduire le vide de base par réaction du titane avec (notamment) l'oxygène résiduel de la chambre puis aspiration par les pompes
- Déposer du titane sur le porte-substrat afin de passiver sa surface

La tension d'autopolarisation permet de connaître l'état de la cible. Au début de ma thèse, j'ai effectué des travaux à une puissance de 290 W(DC). Par conséquent, le pré-dépôt a été calibré à cette puissance. La vitesse de dépôt était de l'ordre de 40 nm/min (estimée a posteriori par XRR) pour cette puissance.

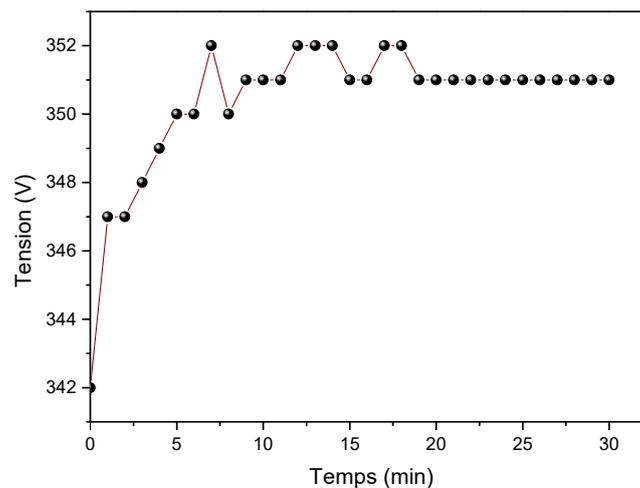


FIGURE III.36 – Tension de la cible de titane en fonction du temps pour une puissance fixée à 290 W(DC)

La figure III.36 décrit la tension d'autopolarisation en fonction du temps écoulé pour une puissance de 290 W(DC). Elle montre que dans les cinq premières minutes, la tension grimpe rapidement. On retire les impuretés de la cible durant ce laps de temps. Ensuite, la tension oscille autour

de 351 V mais n'est pas tout à fait stable. Il est possible que l'on se débarrasse encore d'impuretés mais ces variations pourraient aussi être attribuées à la stabilisation du plasma, compte tenu du fait que la puissance est assez élevée. Enfin, après environ 15 min, la tension est stable et vaut 351 V. Cette tension a servi de référence pour le reste des expériences. Cependant, avec l'usure de la cible, cette tension a diminué tout au long de ma thèse. On a toujours retrouvé cependant une stabilisation de la tension après 15 min de pré-dépôt, obturateur ouvert.

D - 2] Vitesse de dépôt

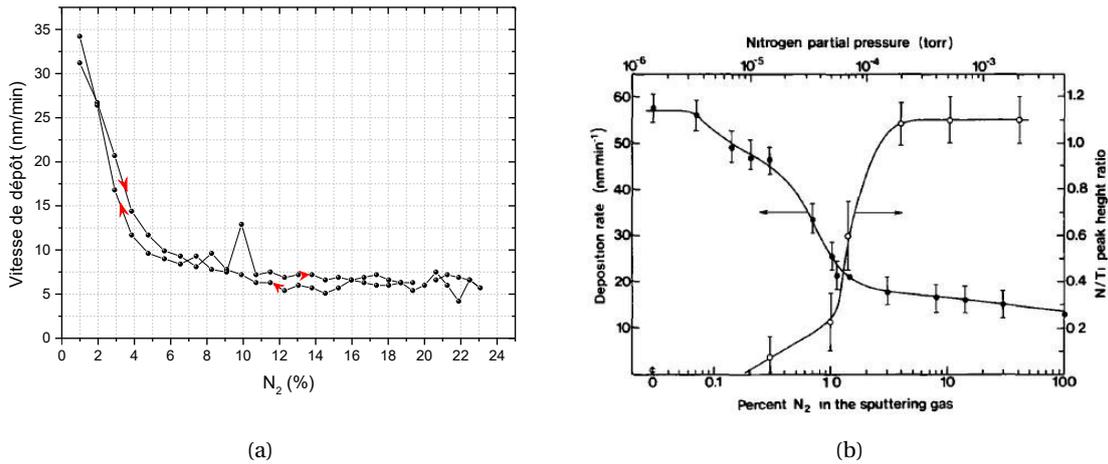


FIGURE III.37 – Vitesse de dépôt du TiN en fonction du débit d'azote : comparaison entre (a) nos données et (b) celles de Sundgren et al. [148] Pour (b), la vitesse de dépôt est symbolisée par les points noirs et les points blancs représentent le rapport $\frac{N}{Ti}$.

La courbe III.37a donne la vitesse de dépôt du TiN en fonction du débit d'azote dans la chambre. La vitesse a été mesurée dans un premier temps en augmentant le débit d'azote puis en le diminuant, donnant ainsi la forme d'un "aller/retour" à la courbe. Nous ne pouvons tracer qu'une courbe de tendance car la vitesse est mesurée à partir de l'épaisseur déposée sur une balance à quartz disposée dans le bâti de pulvérisation. Pour effectuer une mesure précise de l'épaisseur sur la balance, il faudrait connaître la stœchiométrie du matériau déposé. Ce n'est pas le cas puisque l'on fait varier la quantité d'azote réactif dans le bâti.

Néanmoins, la vitesse de dépôt donnée à 0,99% d'azote est d'environ 34-35 nm/min, ce qui est très proche du résultat énoncé au paragraphe précédent (mesure XRR) pour un dépôt de Ti (donc avec un débit d'azote de 0%). De plus, les vitesses de dépôt relevées pour des valeurs du débit d'azote plus élevées semblent elles aussi cohérentes avec les vitesses de dépôt relevées par la suite et mesurées par XRR (cf. section D - 1)a] du chapitre V et l'annexe F).

En abscisse le pourcentage de N_2 est calculé en fonction du débit d'argon et du débit d'azote (mesuré par des débitmètres en sccm) injectés dans la machine par la formule :

$$N_2(\%) = \frac{[N_2](sccm)}{[Ar](sccm) + [N_2](sccm)} \times 100 \quad (III.2)$$

D - 3] Autopolarisation

Les courbes d'autopolarisation figures III.38 et III.39 ont été réalisées afin de trouver la gamme où le ratio $N/Ti \approx 1$. La figure III.38 présente les résultats pour des dépôts lorsque la cible de titane est soumise à une puissance RF, et la figure III.39 lorsque la cible est soumise à un courant DC. Comme nous recherchons uniquement la gamme de fonctionnement, il n'est pas nécessaire de décrire l'intégralité du comportement hystérétique comme c'est le cas sur la figure III.4.

La figure III.38 présente la courbe d'autopolarisation de la cible de Ti pour différents pourcentages d'azote dans la chambre lorsque celle-ci est soumise à une puissance radiofréquence. En ordonnée, la tension est normalisée par rapport à la tension de la première mesure à 0 sccm.

Pour les courbes carré/rouge, rond/vert et triangle/bleu, on a d'abord une nette augmentation de la tension, puis un plateau, et enfin une décroissance de la tension. On retrouve ici le comportement décrit par Saringer et al. [150] à basse puissance par unité de surface (figure III.4), bien que, contrairement aux auteurs, nous n'avons pas de plateau pour les faibles valeurs de débit de N_2 . Ceci provient du fait que les vannes du débitmètre ne sont pas assez précises pour gérer les faibles débits de gaz.

Pour notre équipement, nous avons observé qu'à puissance égale, la vitesse de dépôt est plus faible en RF qu'en DC. Cela pourrait justifier le fait que la tendance des courbes, figure III.38, correspond plutôt à celle observée pour les basses puissances par unité de surface observée par Saringer et al. en DC. [150] Remarquons, néanmoins, que l'augmentation, dans un premier temps, de la tension normalisée correspond plutôt, quant à elle, à des valeurs observées pour les hautes puissances par unité de surface en DC.

La courbe losange/magenta présente, quant à elle, des "oscillations". Ces "oscillations" sont dues à l'instabilité du plasma dans ces conditions. La forte puissance ou la basse pression pourrait être responsable de cette instabilité.

Enfin, pour les 3 courbes stables, on est certain qu'à partir de 6% de N_2 , la cible est empoisonnée. Comme on l'a déjà expliqué précédemment, on veut éviter un rapport $N/Ti > 1$, on peut donc restreindre notre recherche à la gamme entre 0% (exclu) et 6%.

La courbe III.39 présente la courbe d'autopolarisation de la cible de Ti pour différents pourcentages d'azote dans la chambre lorsque celle-ci est soumise à une puissance DC. On retrouve des comportements similaires aux mesures RF à ceci près que nous n'avons plus de décroissance pour des valeurs de pourcentage d'azote élevé. Ceci correspond au comportement haute puissance par unité de surface décrit par Saringer et al. [150], figure III.4. On voit une très nette différence entre les comportements à basses puissances, c'est-à-dire à 80 W(DC) et 150 W(DC) et à hautes puissances 290 W(DC) et 400 W(DC). Notons que contrairement aux radiofréquences, le plasma est ici stable à 400 W.

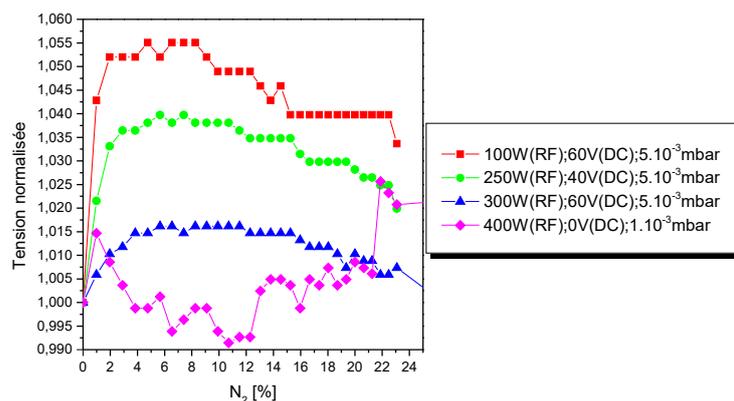


FIGURE III.38 – Courbe d'autopolarisation de la cible de Ti pour différents pourcentages d'azote dans la chambre lorsque celle-ci est soumise à une puissance RF. La tension DC correspond à la tension appliquée sur le porte-susstrat. En ordonnée, la tension est normalisée par rapport à la tension de la première mesure à 0 sccm. La légende donne les paramètres utilisés pour obtenir chacune des courbes.

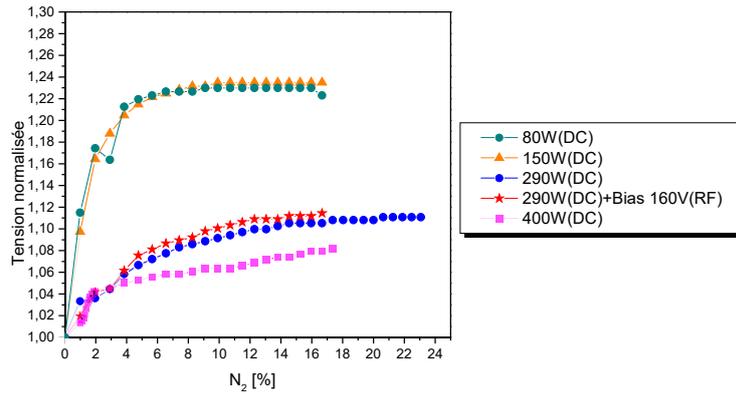


FIGURE III.39 – Courbe d'autopolarisation de la cible de Ti pour différents pourcentages d'azote dans le plasma lorsque celle-ci est soumise à une puissance DC. En ordonnée, la tension est normalisée par rapport à la tension de la première mesure à 0 sccm. La légende donne les recettes utilisées pour obtenir chacune des courbes. La tension RF correspond à la tension appliquée sur le porte-substrat.

D - 4] Mesures de résistivités

Les mesures de résistivités peuvent se faire de trois façons différentes (cf. chapitre II). Les mesures 4 points dans une configuration alignée permettent ici de caractériser de façon simple et rapide les échantillons. Mais dans le cas particulier du TiN, le contact est pointe/TiN n'est pas toujours reproductible. Nous allons donc compléter ces mesures avec d'autres. En effet, une fois les meilleures recettes sélectionnées grâce à cette technique, la résistivité des échantillons est alors mesurée plus précisément par la méthode Van der Pauw. Enfin, j'ai souhaité re-confirmer les résultats par mesure 4-points en configuration Van Der Pauw avec les TLM décrits sur la figure III.41 dans le cas de la recette utilisée pour la fabrication des condensateurs.

D - 4)a] 4-points alignées

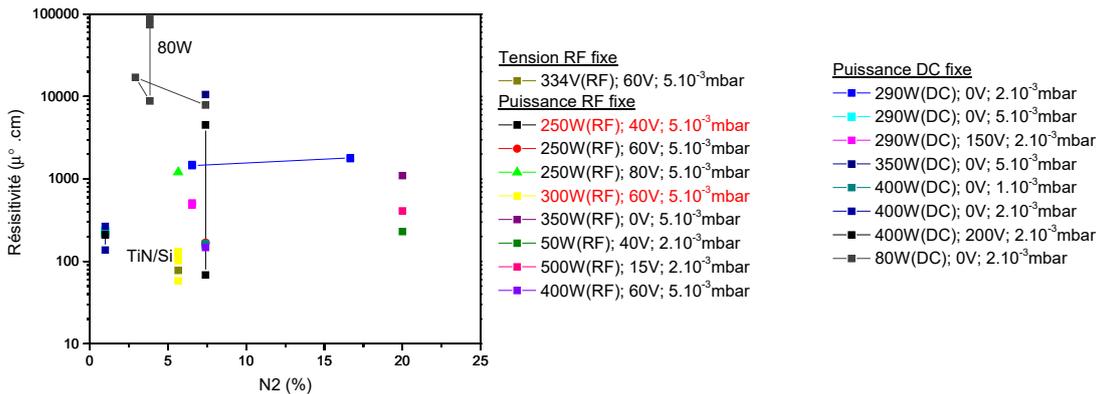


FIGURE III.40 – Mesures de résistivité en fonction du flux d'azote dans le bâti de pulvérisation cathodique pour différentes recettes. Les recettes notées en rouge correspondent aux échantillons testés par la méthode Van der Pauw.

La figure III.40 présente la résistivité mesurée pour différents échantillons en fonction du pourcentage d'azote dans la chambre lors de la croissance de TiN. Chacune des couleurs correspond à une recette. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, section D - 3], pour fabriquer un TiN avec un rapport $N/Ti \approx 1$, nous pouvons restreindre notre étude à un pourcentage d'azote dans la chambre situé entre 0% exclu et 6% inclus. C'est pour cette raison que l'on peut voir, sur la figure III.40, qu'il y a très peu de recettes qui utilisent un pourcentage d'azote supérieur

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

à 6%.

On peut remarquer, sur la figure, une recette où je n'ai pas indiqué la puissance mais la tension, qui est de 334 V(RF). La puissance mesurée est alors proche de 300 W(RF).

Les recettes qui présentent les meilleurs résultats sont celles entre 250 W(RF) et 300 W(RF) pour 5,66% et 7,41% de N₂, respectivement. Leurs résistivités ont aussi été mesurées par la méthode Van der Pauw et sont donc notées en rouge sur la figure III.40.

Une étude plus approfondie et systématique aurait pu être menée, mais l'important pour ce travail se limitait à l'obtention d'une électrode bien conductrice et peu rugueuse.

D - 4)b) Méthode Van der Pauw

La mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw est destructrice et compliquée à mettre en œuvre au laboratoire. En effet, la méthode consiste à découper l'échantillon en carré de 0,5×0,5 cm². On place ensuite des billes d'indium aux 4 coins de l'échantillon auquel on soude des fils pour faire les contacts. J'ai donc sélectionné uniquement 4 de mes échantillons à mesurer par cette méthode. Pour plus de simplicité, nous allons numéroter chacune des recettes utilisées pour fabriquer ces 4 échantillons.

- "Recette n°1" : échantillon fabriqué à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Cet échantillon avait déjà été mesuré lors de ma visite de ce laboratoire et permet ainsi d'avoir une référence.
- "Recette n°2" : deux échantillons fabriqués avec la recette décrite dans le tableau III.15 (et en jaune sur la figure III.40). Le premier échantillon a une épaisseur de 50 nm. Cette épaisseur est mesurable par réflectométrie des rayons X. Le deuxième échantillon a une épaisseur de 350 nm. L'épaisseur n'est plus mesurable par réflectométrie des rayons X mais l'échantillon permet d'avoir des pics de diffraction des rayons X beaucoup plus intenses. Son épaisseur est alors estimée à partir de la vitesse de dépôt.
- "Recette n°3" : échantillon dont la recette m'avait été donnée par Jonathan Faugier, docteur au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI). Les résultats en 4-pointes alignées semblaient en effet prometteurs (en noir sur la figure III.40). La recette est donnée dans le tableau III.15.

numéro de la recette	Puissance sur la cible	Tension sur le porte-substrat	débit d'argon	débit d'azote	pression
Recette n°2	300 W(RF)	60 V(DC)	50 sccm	3 sccm	5 × 10 ⁻³ mbar
Recette n°3	250 W(RF)	40 V(DC)	50 sccm	3 sccm	5 × 10 ⁻³ mbar

TABLEAU III.15 – Tableau de deux recettes qui ont servi à fabriquer à l'INL des échantillons dont la résistivité a été mesurée par la méthode Van der Pauw.

Recette	Epaisseur (nm)	Résistivité (μΩ.cm)
Recette n°1	1000	73,3
Recette n°2	350	31,1
Recette n°2	50	61,9
Recette n°3	115	72,5

TABLEAU III.16 – Mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw pour un lot d'échantillons choisis en fonction des résultats précédents

Le tableau III.16 donne les résistivités obtenues pour les 3 recettes. Pour la recette n°1, la résistivité donnée par nos collaborateurs de l'IMN était de 70 μΩ.cm. On retrouve le même résultat

aux erreurs expérimentales près. La résistivité de la recette n°2 pour la couche mince de TiN de 350 nm est très proche de la résistivité du matériau massif, qui est, rappelons-le, de 20-25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Notons néanmoins que les recettes n°1 et n°3 donnent des résultats tout aussi bons.

J'ai alors sélectionné la recette n°2 et, sauf mention contraire, dans ce qui va suivre, le TiN sera toujours déposé avec cette recette. Une étude plus approfondie aurait pu être menée pour identifier plus clairement la meilleure des recettes, notamment en conservant l'épaisseur fixe. J'ai néanmoins choisi la recette n°2 car la gamme d'épaisseur (la plus faible possible) et la vitesse de dépôt (environ 5 nm/min) correspondait au meilleur compromis concernant la fabrication du condensateur et permettait de fabriquer les électrodes au sein de notre laboratoire.

D - 4)c] Mesures 4-pointes : méthode TLM - Configuration Van der Pauw

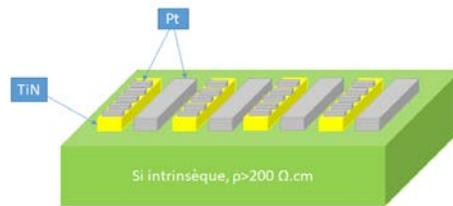


FIGURE III.41 – Schéma de la structure pour l'échantillon de Si/TiN/Pt avec des TLM de Pt dédiés aux mesures de résistivité par la méthode 4 points en configuration Van der Pauw

La mesure de la résistivité 4-pointes en configuration Van der Pauw avec des TLM a été décrite dans le chapitre II. J'ai réalisé un échantillon dédié à cette mesure.

La figure III.41 présente la structure de cet échantillon. Deux alignements consécutifs pour le dépôt de résine ont été nécessaires à la réalisation de cet échantillon. On mesure alors la résistivité entre chaque pad de Pt, la distance augmentant à chaque fois, et on obtient une courbe $R(L)$ dont un exemple est donné figure III.42.

La mesure a été reproduite sur 3 barreaux de TiN différents. L'exemple d'une des trois courbes $R(L)$ obtenues, ainsi que les ajustements linéaires effectués sont présentés sur la figure III.42. Les 3 mesures de résistivités donnent toutes une valeur autour de 35 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ¹. Ceci est cohérent avec les 2 autres méthodes employées pour mesurer la résistivité du TiN et vient donc définitivement entériner la très bonne valeur de résistivité de celui-ci.

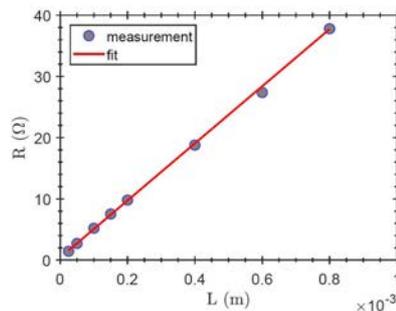


FIGURE III.42 – Résistance en fonction de la longueur entre deux pads de Pt

1. Plus précisément, en prenant l'exemple des données de la figure III.42, j'ai effectué une régression linéaire pour : $R \times w \times t$ en fonction de la longueur L entre deux barreaux de Pt, où la largeur w vaut $1,5 \times 10^{-4}$ m et l'épaisseur t vaut 5×10^{-8} m. On trouve une pente de $3,47 \times 10^{-7}$ $\Omega\cdot\text{m}$ correspondant à la résistivité. L'intervalle de confiance à 95 % donne le minimum de $3,44 \times 10^{-7}$ $\Omega\cdot\text{m}$ et le maximum de $3,53 \times 10^{-7}$ $\Omega\cdot\text{m}$. L'ordonnée à l'origine vaut $3,57 \times 10^{-12}$ $\Omega\cdot\text{m}^2$. L'intervalle de confiance à 95 % donne un minimum de $1,35 \times 10^{-12}$ $\Omega\cdot\text{m}^2$ et un maximum de $5,80 \times 10^{-12}$ $\Omega\cdot\text{m}^2$. Ceci correspond théoriquement à la résistance de contact entre Pt et TiN, aux dimensions près, comme expliqué à la section D - 1)c] du chapitre II. Ces résultats sont très similaires pour les 2 autres barreaux de TiN (moins de 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ de différence pour la résistivité).

D - 5] AFM

Nous voulons ensuite connaître la valeur de rugosité d'un échantillon de Si/TiN avec 50 nm de TiN. En effet, une valeur trop importante risquerait d'amplifier les défauts du TiN lors de la croissance de la couche de HZO et empêcherait tout mécanisme de conduction de pouvoir être correctement interprété à cause, notamment, d'une absence de reproductibilité.

L'image III.43 a été réalisée par AFM. On y voit apparaître les grains de TiN. A partir de cette image, on peut déterminer la taille des grains et la rugosité du TiN. Les résultats sont présentés dans le tableau III.17. On a effectué une moyenne sur 3 zones.

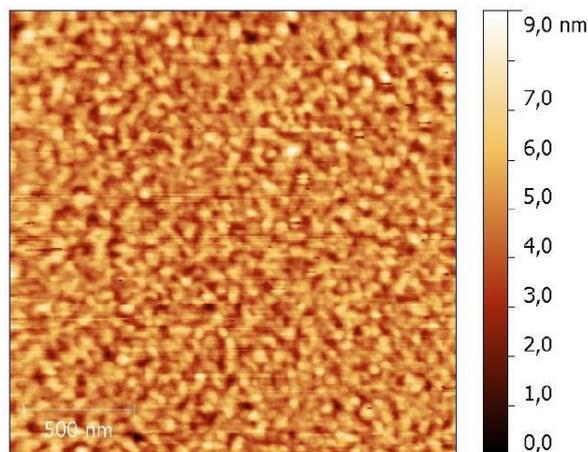


FIGURE III.43 – Image AFM de la surface d'un échantillon de TiN déposé sur Si pour un temps de dépôt de 10 min (environ 50 nm)

Paramètres de rugosité	Moyenne
RMS (nm)	0,989
Taille minimale de grain mesurée (nm)	1,6
Taille maximale de grain mesurée (nm)	8,3
Taille moyenne de grain (nm)	5,0

TABLEAU III.17 – Analyse de l'image obtenue par AFM

Dans le tableau III.17, la moyenne des valeurs RMS est inférieure à 1 nm. Lors de procédés effectués par le CEA dans le cadre du projet 3ε-FERRO, la rugosité obtenue juste après une croissance de 100 nm de TiN était de 1,25 nm. Ce qui est très proche de nos résultats. Cependant, dans leurs procédés, la surface est ensuite planarisée par planarisation mécano-chimique ou CMD (pour "Chemical Mechanical Polishing").

D - 6] Diffraction, réflectométrie des rayons X

Dans cette section, nous cherchons à connaître la structure cristallographique du TiN. Le diffractogramme d'un échantillon de Si/TiN(100 nm) est réalisé par GIXRD selon la méthode décrite au chapitre II, section C - 1)d].

Sur le diffractogramme III.44, on peut observer 3 pics appartenant au TiN en phase cubique : (111), (200) et (220), ainsi qu'un pic appartenant au substrat de silicium. Ce résultat concorde avec la littérature, B - 2)e]. Entre environ 50° et 57°, on observe une forme arrondie qui est attribuée au substrat. Le TiN est donc dans la phase cubique et est poly-orienté.

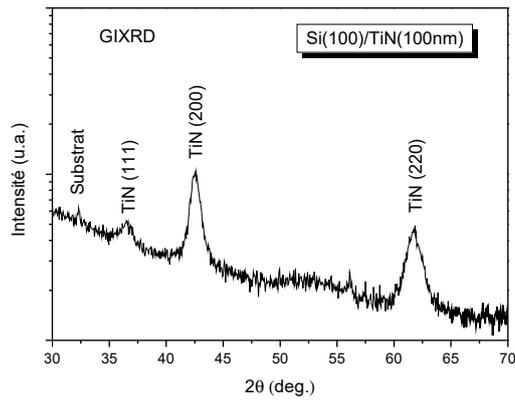


FIGURE III.44 – Diffractogramme d'un échantillon de Si/TiN

D - 7] XPS

Afin de connaître l'état de surface de notre échantillon, ainsi que d'étudier sa composition et les éventuelles pollutions, nous avons réalisé des mesures XPS ex-situ. La technique XPS a été présentée au chapitre II, section C - 2].

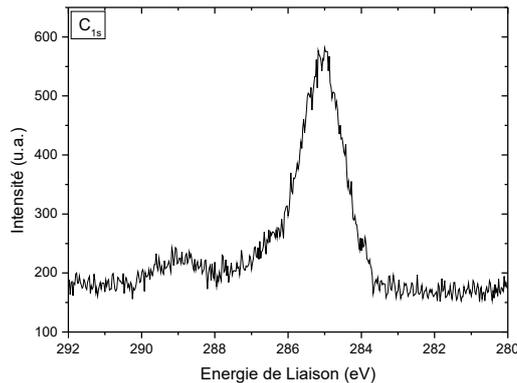


FIGURE III.45 – Mesures XPS du carbone de surface.

Tous nos échantillons possèdent une pollution au carbone. Il s'agit du "classique" carbone de surface dont nous nous sommes servis pour recalibrer nos courbes. Un exemple de mesure XPS pour la couche électronique C_{1s} est présenté figure III.45. Cette pollution au carbone des échantillons est en effet monnaie courante pour l'observation de la surface d'échantillon. La contamination par le carbone n'est alors pas non plus excessive, d'autant plus que les procédés de dépôt n'emploient pas de composé carboné, contrairement à l'ALD, par exemple. Dans le cadre du projet 3eFERRO, [337] des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons HZO fabriqués par PVD et ALD au NamLab : il y a un facteur 10 sur la concentration de carbone.

Mais on peut aussi observer une autre pollution : une contamination par le fluor. Un exemple de mesures XPS pour la couche électronique F_{1s} est présenté figure III.46. La pollution au fluor provient du procédé BOE, utilisant du HF dilué. L'observation du pic du fluor n'était cependant que peu fréquente. Et pour cause : le HF est censé être retiré après rinçage dans l'eau déionisée.

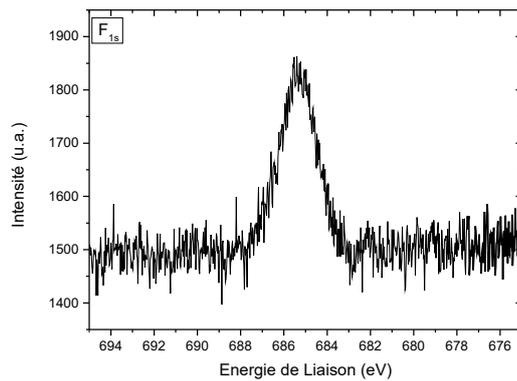


FIGURE III.46 – Mesures XPS de pollution au fluor due à des résidus du procédé BOE.

Les courbes suivantes sont présentées après le retrait d'un background linéaire afin d'obtenir une meilleure estimation de la hauteur relative des pics suivant les échantillons. L'étude de différents procédés est présentée de la façon suivante : une couche de TiN est déposée sur Si à température ambiante et sert de référence. On compare les résultats XPS de cet échantillon, avec :

- un échantillon déposé à 700 °C. Le chauffage devrait, en théorie, empêcher une éventuelle oxygénation de la couche.
- un échantillon après procédé BOE. Le procédé BOE attaque les composés oxygénés.
- un échantillon recouvert de 1 nm de HZO et un échantillon recouvert de 1 nm de Pt. Les deux dépôts sont réalisés in-situ, juste après dépôt du TiN. On s'attend alors à ce que le HZO crée une interface oxyde, tandis que le Pt devrait créer une interface métallique, et éviter l'oxydation : on ne devrait plus voir de pics liés à des composés TiO_xN_y avec $x \neq 0$.

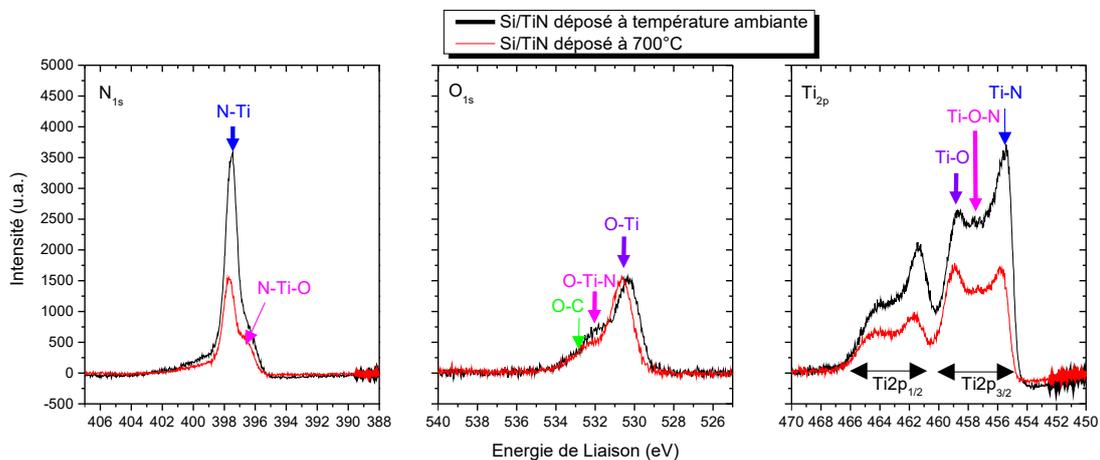


FIGURE III.47 – Mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour des échantillons de Si/TiN déposés à température ambiante pour la courbe en noir et à 700 °C en rouge

La figure III.47 présente les mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour des échantillons de Si/TiN déposés à température ambiante pour la courbe en noir et à 700 °C en rouge. J'ai tracé les zones correspondant aux couches électroniques Ti_{2p} , O_{1s} et N_{1s} . En comparant ces résultats avec ceux de la section B - 2)d], on peut en conclure qu'il y a plus de TiN que de TiO_2 sur l'échantillon déposé à température ambiante puisque toutes les intensités relatives aux liaisons Ti_xN_y sont plus élevées que celles relatives à TiO_xN_y et TiO_x avec $x \neq 0$.

Ce résultat est assez surprenant puisque l'on s'attendait à ce que le fait de chauffer l'échantillon retire l'oxygène et ce n'est visiblement pas le cas. Il sera donc possible de faire du TiN sans avoir besoin de chauffer.

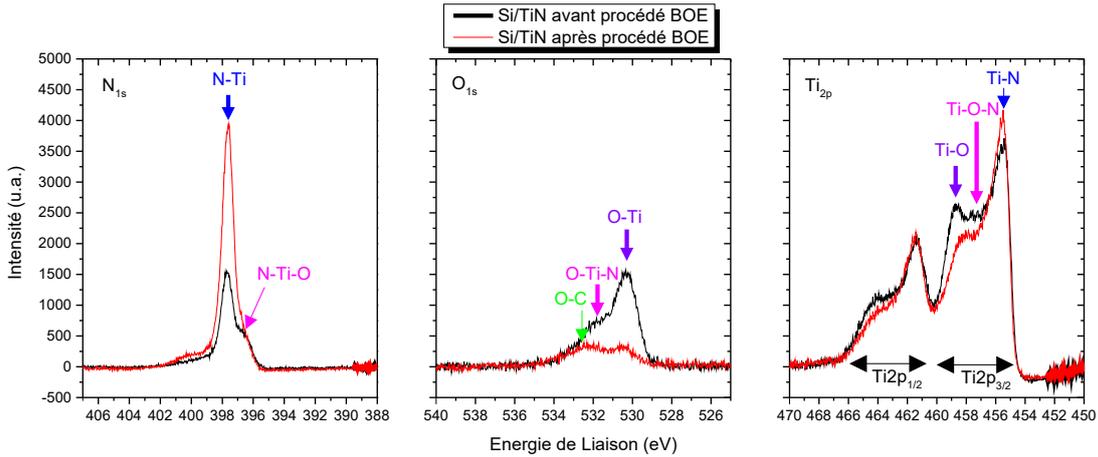


FIGURE III.48 – Mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour des échantillons de Si/TiN déposé à température ambiante en noir puis gravé par BOE en rouge

La figure III.48 présente les mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour un échantillon de Si/TiN déposé à température ambiante. L'échantillon est étudié avant gravure sur la courbe en noir et après gravure sur la courbe en rouge. On confirme que le BOE permet la gravure des oxydes de titane présents sur l'échantillon. Nos collaborateurs de chez ST-Microelectronics, dans le cadre du projet 3ε-FERRO, nous ont expliqué qu'ils vaut mieux conserver le film de TiO₂ en surface du TiN pour les dépôts de HfO₂ postérieurs.

Nous voulions ensuite savoir si cette couche d'oxyde était déjà présente après dépôt ou si l'oxydation s'opérait après sorti du sas du bâti de pulvérisation cathodique.

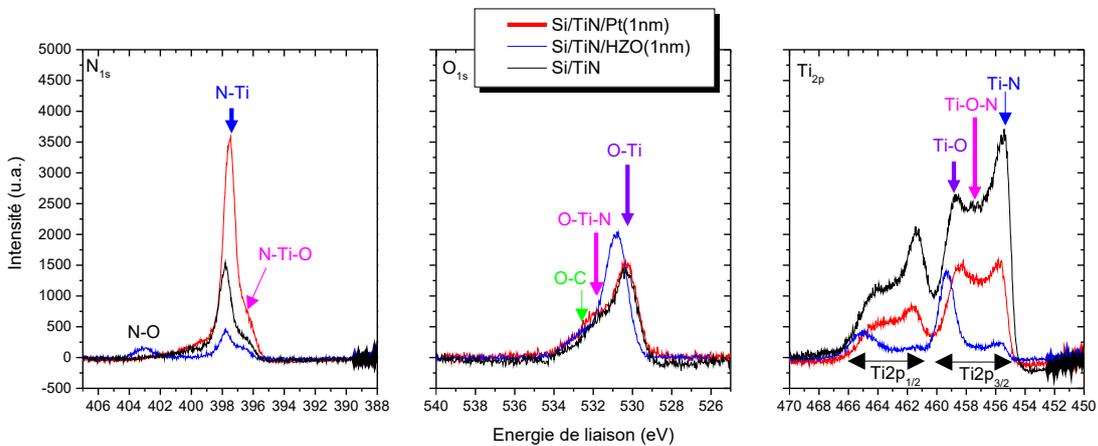


FIGURE III.49 – Mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour des échantillons de Si/TiN en noir, avec un dépôt de 1 nm de HZO en bleu et 1 nm de Pt en rouge.

La figure III.49 présente les mesures XPS de l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison pour des échantillons de Si/TiN déposé à température ambiante en noir, avec un dépôt de 1 nm de HZO en bleu et avec un dépôt de 1 nm de Pt en rouge. Les deux dépôts sont réalisés in-situ, juste après dépôt du TiN. Avec du HZO, on voit augmenter l'intensité des pics relatifs aux oxydes de titane, ce qui semble montrer que l'interface est une interface oxyde. Cependant, avec le Pt, on ne voit pas d'évolution par rapport à l'échantillon Si/TiN. L'échantillon semble même contenir plus d'éléments oxydés que le Si/TiN sans couche supérieure. Il semble donc bien que notre échantillon s'oxyde avec l'oxygène résiduel contenu dans l'enceinte.

Pour conclure sur les mesures XPS : l'observation d'oxyde de titane n'était pas cohérente

avec les mesures de résistivité. On s'attendrait à ce qu'un matériau très oxydé présente une résistivité beaucoup plus élevée que le matériau massif non-oxydé (cf. paragraphe B - 2)b.e]). Or, la résistivité de notre matériau est proche de celle du matériau massif non-oxydé. Il est alors important de se souvenir que les mesures XPS sont des mesures de surface (on sonde 4 nm au maximum) et que nous avons vu au paragraphe B - 2)d] que le mécanisme d'oxydation se faisait par la création de 2 couches oxydées successives (TiO_xN_y puis TiO_2) en surface. Afin de vérifier que la couche d'oxyde est en surface, nous avons confié nos échantillons à Jérémy Stevens, à l'époque ingénieur d'étude à l'ENS Lyon, afin qu'il effectue des mesures EDX sur nos échantillons. Ces mesures sont présentées dans la section suivante.

D - 8] EDX

Deux zones sur notre échantillon ont été analysées. On peut voir ces deux zones sur les images MEB des figures III.50(a) et III.51(a). Les résultats sont présentés sur les figures III.50(b) pour la zone 1 et III.51(b) pour la zone 2. Une moyenne des résultats sur la zone 1 et la zone 2 est effectuée, après retrait du silicium appartenant au substrat. On obtient alors le graphique III.52.

Les valeurs trouvées par le logiciel sont en concordance avec ce que l'on pourrait attendre. La présence d'argon résiduel est due au procédé de pulvérisation cathodique, mais reste minime (inférieure à 0,15 %). Le carbone représente la pollution de la surface. Dans ces analyses qui pénètrent l'échantillon de la surface jusqu'au substrat, on voit bien que la part d'oxygène est alors réduite à 4%. De plus, le rapport N/Ti est très proche de 1. Tout cela est en parfaite cohérence avec les mesures de résistivités et les mesures XPS.

On peut donc en conclure que l'on respecte le processus d'oxydation du TiN décrit au paragraphe B - 2)d]. On a donc un bon TiN massif avec un rapport N/Ti \approx 1 et avec une couche oxyde supérieure. Nous verrons dans le chapitre V que ces couches ont pu être observées par TEM pour des empilements plus complexes.

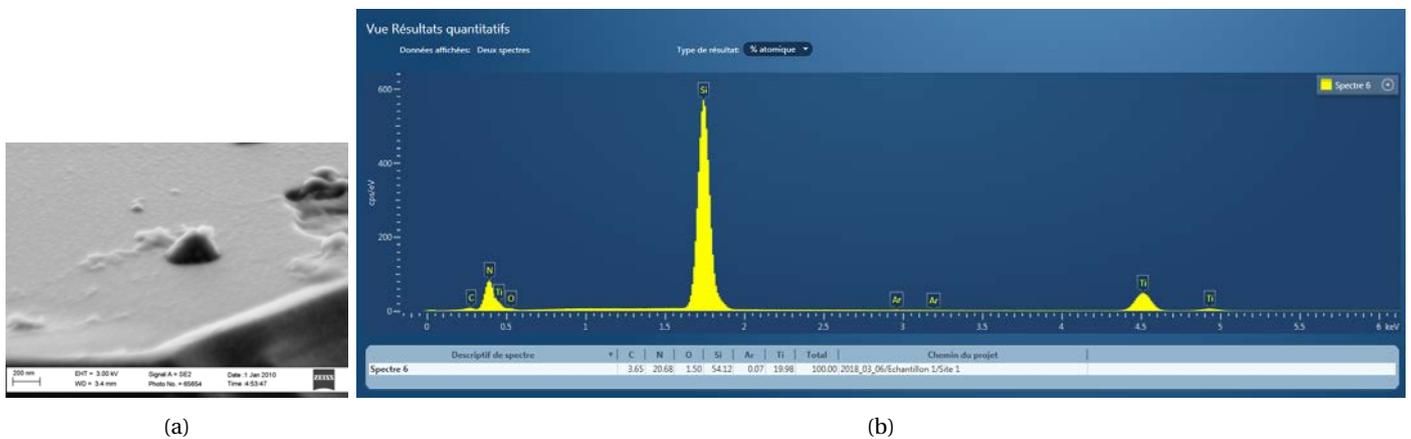


FIGURE III.50 – (a) Image MEB de la première zone où les mesures EDX ont été réalisées. (b) Spectre de mesure de la zone 1.

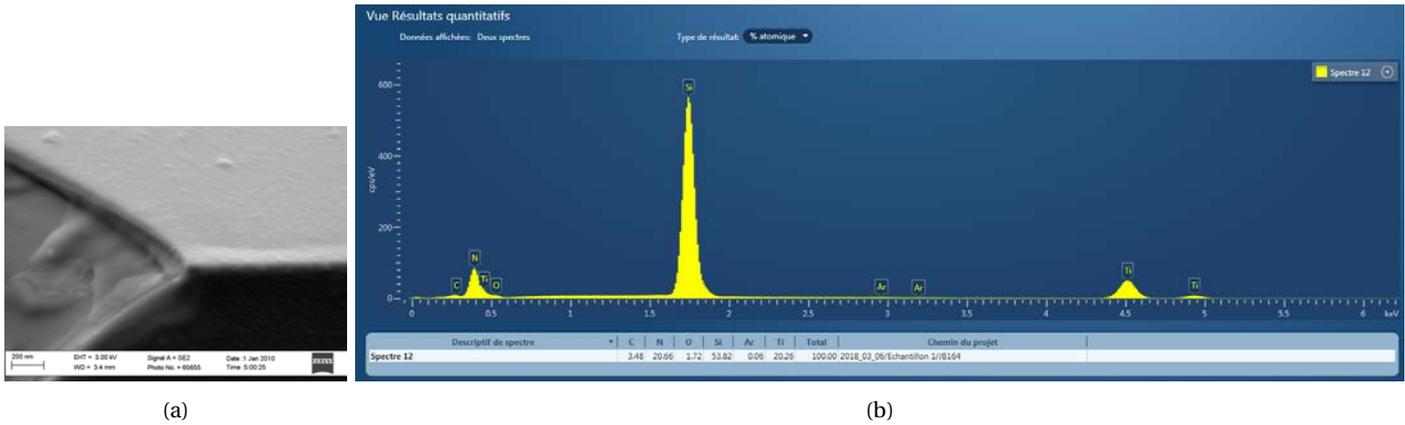


FIGURE III.51 – (a) Image MEB de la seconde zone où les mesures EDX ont été réalisées. (b) Spectre de mesure de la zone 2.

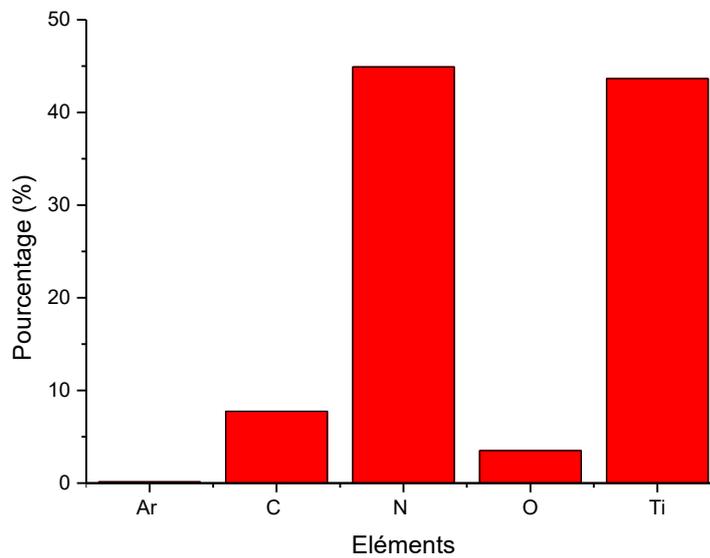


FIGURE III.52 – Pourcentage moyenné sur les 2 zones des éléments présents dans un échantillon de Si/TiN, après retrait de la valeur de silicium issu du substrat.

E] Variation de l'épaisseur du TiN

Etudier l'épaisseur permet de déterminer la vitesse de dépôt avec plus de précision, ainsi que de déterminer la gamme dans laquelle on pourrait avoir des problèmes de rugosité pour la croissance de HZO. Dans cette étude, tous les autres paramètres restent constants et correspondent aux paramètres donnés en annexe D pour la pulvérisation de TiN.

La figure III.53 présente les photos de mes échantillons par ordre croissant de temps de dépôt et donc d'épaisseur. On peut observer l'évolution de la couleur du TiN. On peut constater que pour un dépôt de 1 min et 2 min, la couleur reste celle du Si. De 3 min à 6 min, la couleur grise change légèrement et devient de plus en plus dorée. Pour une valeur de 10 min, on a la première couleur dorée et ce jusqu'à 100 min. Cependant, on remarque que plus le temps augmente, plus la couleur dorée commence à devenir cuivrée.

La figure III.54(a) présente l'exemple d'une mesure d'épaisseur. Il s'agit d'un échantillon de Si/TiN pour 3 minutes de dépôt. La mesure a été expliquée au chapitre II section C - 1)e]. On constate un ajustement correct du modèle avec la courbe de mesure. Les autres ajustements

Temps de dépôt	Echantillons	Couleur	Temps de dépôt	Echantillons	Couleur
1min		Gris	6min		Doré « clair »
2min		Gris	10min		Doré
3min		Gris	20min		Doré
4min		Gris	40min		Doré
5min		Gris/Doré	80min		Doré

FIGURE III.53 – Couleur des échantillons en fonction de l'épaisseur

étaient similaires à celui-ci. Une fois l'épaisseur obtenue, on peut tracer l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. Notons néanmoins que pour l'échantillon dont le temps de dépôt est de 40 min, l'épaisseur n'est plus mesurable par la technique XRR car notre appareil ne nous permet pas de mesurer des épaisseurs supérieure à environ 150 nm.

Sur la figure III.54(b) est tracée l'épaisseur d'un film en fonction du temps de dépôt. L'ajustement semble donner une faible erreur sur la pente et l'erreur estimée sur chaque point est inférieure à 1 nm. On trouve alors une vitesse de dépôt de : $5,25 \pm 0,02$ nm/min.

Enfin, comme vu au chapitre II, les ajustements des courbes telles que présentés sur la figure III.54(a) permettent aussi d'obtenir un paramètre de rugosité.

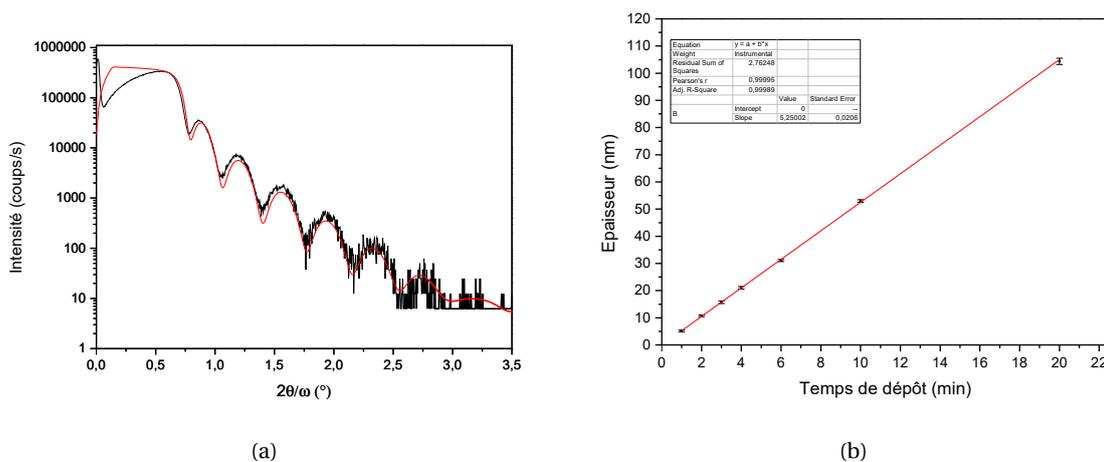


FIGURE III.54 – (a) Exemple d'une courbe ajustée par le modèle permettant de déterminer l'épaisseur du film en fonction des oscillations de la courbe pour un dépôt de Si/TiN de 4 min. (b) Epaisseur en fonction du temps de dépôt.

La figure III.55 montre ce paramètre de rugosité en fonction du temps de dépôt. Cette rugosité ne dépasse jamais 1 nm, ce qui confirme les mesures AFM. La rugosité semble à peu près constante quelle que soit l'épaisseur. C'est un très bon résultat pour des épaisseurs élevées mais un peu plus contraignant pour de faibles épaisseurs. Par exemple, pour deux minutes de dépôt, on trouve une épaisseur de 10,5 nm et une rugosité d'environ 0,95 nm. La variation d'épaisseur est donc d'environ 9%. A titre de comparaison, pour l'échantillon avec dix minutes de dépôt, la variation d'épaisseur est inférieure à 2%. Cela reste néanmoins un excellent résultat pour les dépôts de HZO qui suivront et aucune gamme d'épaisseur ne semble pouvoir être exclue pour la croissance de HZO par ces mesures de rugosité.

Une étude préliminaire et similaire à celle-ci est présentée pour la variation du débit d'azote dans l'annexe F.

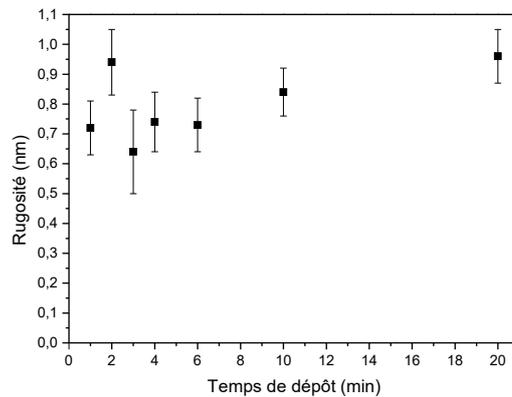


FIGURE III.55 – Rugosité en fonction du temps de dépôt

F] Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté le cheminement qui m'a permis de déterminer les paramètres permettant la croissance de couches minces de TiN par pulvérisation cathodique magnétron. Ces paramètres étaient cruciaux pour reproduire ce qui se faisait à l'état de l'art. Nous avons obtenu des couches de TiN d'une très grande qualité : le ratio N/Ti est proche de 1, la rugosité proche de 1 nm, la résistivité est proche de celle du matériau massif, les pics de diffraction appartenant au TiN, et que l'on retrouve dans toute la littérature concernant les condensateurs avec des matériaux à base de HfO₂ ferroélectriques encapsulés entre deux électrodes de TiN, sont obtenus.

Ensuite, les mesures XPS semblent nous montrer que le matériau est un mélange de TiO_xN_y avec $x \neq 0$, $y \neq 0$ et $x \approx y \approx 0,5$. Cependant, ces mesures ne correspondent pas aux valeurs de résistivités obtenues. Les mesures EDX ont montré que ces couches d'oxydes de titane étaient en fait en majeure partie en surface de l'échantillon et que, sur l'ensemble de l'échantillon, il y avait moins de 4% d'oxygène, ce qui est cohérent avec la littérature. Au chapitre V, des mesures de la couche d'oxyde ont été effectuées par TEM sur des échantillons TiN/HZO/TiN, permettant de différencier la couche nitrure de la couche oxydée.

Chapitre IV

Ferroélectricité dans les matériaux à base de HfO_2 : état de l'art

*« God made solids, but surfaces
were the work of the devil! »*

généralement attribué au prix
Nobel Wolfgang Pauli

A] Historique des matériaux ferroélectriques à base de HfO_2

A - 1] Limitation des pérovskites pour les applications industrielles

En 1952, dans sa thèse de master au MIT, Dudley Allen Buck imagine la première mémoire ferroélectrique. [43] Pourtant, aujourd'hui encore, ces mémoires n'ont été utilisées que pour des marchés de niche, comme on l'a vu chapitre I, sous-section D - 2)a]. On va, dans toute cette sous-section A - 1] chercher à expliquer pourquoi.

Lorsque Buck écrit son rapport, il envisage la fabrication des mémoires ferroélectriques avec comme oxyde fonctionnel ferroélectrique : BaTiO_3 (BTO), car ce matériau est très étudié à cette époque. [164, 165] Cependant, en 2010, l'intégration sur silicium de BaTiO_3 posait toujours de nombreux problèmes. [166]

Aussi, entre les années 50 et aujourd'hui, BTO est loin d'être le seul matériau ferroélectrique -on devrait peut-être ajouter de type displacif- à avoir été envisagé pour être utilisé dans des dispositifs de type mémoires ferroélectriques. La plupart de ces matériaux ferroélectriques appartiennent, en fait, à la même famille de matériaux : les matériaux de structure pérovskite. Cette famille de matériaux tire son nom de la pérovskite : CaTiO_3 , qui a été décrite pour la première fois par Rose en 1840, [168] un minéralogiste allemand, et qui a nommé ce matériau en l'honneur de Lev Perovski, minéralogiste russe. Plus généralement, le terme pérovskite désigne les composés adoptant la même structure cristalline que CaTiO_3 . Selon Breternitz et Schorr, [170] trois points majeurs permettent de classer un matériau dans la catégorie des pérovskites :

- i) Une stœchiométrie ABX_3 ou au moins un rapport A:B:X de 1:1:3 ;
- ii) Une coordinence du cation B correspondant à un environnement octaédrique (ou un octaèdre distordu). Si l'on prend l'exemple du BaTiO_3 , Ti a pour voisin six ions O^{2-} dans un environnement octaédrique, sa coordinence est 6 ;
- iii) La structure pérovskite est un réseau tridimensionnel (3D) d'octaèdres $[\text{BX}_6]$ liés entre eux par leurs sommets.

Suivant la nature de l'anion X, on distingue plusieurs sortes de pérovskites : oxydes ($\text{X} = \text{O}^{2-}$), chalcogènes ($\text{X} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} , Te^{2-}) et halogénées ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-). Pour les oxydes, la structure est souvent simplifiée en ABO_3 , [169] telle que décrite sur la figure IV.1. Leur dénomination se fait

souvent par les lettres principales du matériau tel que nous l'avons déjà évoqué ; par exemple BaTiO_3 est souvent appelé BTO.

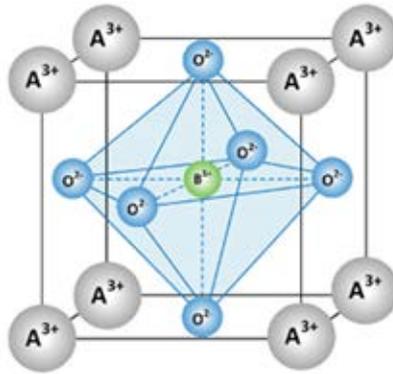


FIGURE IV.1 – Structure pérovskite "conventionnelle".

Parmi ces matériaux, les plus notables (la liste n'est pas exhaustive) sont : $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), qui est devenu, au fil des années, l'archétype des matériaux ferroélectriques de type displacif, BTO que nous avons déjà cité, $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ (SBT), BiFeO_3 (BFO) et $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT).

A - 1)a) Limitations de l'intégration des pérovskites sur silicium

Le premier problème que l'on rencontre avec ces matériaux, c'est la difficulté de leur intégration directement sur silicium. Souvent, ceci provient de l'instabilité chimique de l'interface où même quelques couches (moins d'une dizaine) sont constituées de SiO_2 ou de silicates et empêchent la stabilisation de la pérovskite. Il est souvent nécessaire d'avoir recours à des couches tampons tel que SrTiO_3 (STO) [167] (épitaxié sur Si), dont le développement a grandement dynamisé la recherche dans le domaine, mais aussi HfAlO ou HfO_2 que certains auteurs utilisent pour déposer du SBT ou BLT afin de réaliser des FeFET [171, 174], ou encore YSZ (zircone stabilisé par oxyde d'yttrium), voir par exemple [223]. Le problème de l'utilisation de ces couches tampons est qu'elles augmentent l'épaisseur inter-électrodes des condensateurs MFIS (Métal/Ferroélectrique/Isolant/Semiconducteur).

De plus, l'épitaxie de STO sur Si nécessite des températures supérieures à 900°C , bien au-delà du budget thermique de l'industrie CMOS.

A - 1)b) Limitations de la température de cristallisation des pérovskites

Les technologies peuvent évoluer, mais, selon [337], on peut estimer qu'il est nécessaire pour les procédés CMOS en back-end-of-line (BEOL) de ne pas dépasser des recuits de 450°C pendant 10 min (l'énergie thermique apportée au matériau étant ici considérée, de façon simplifiée, comme proportionnelle à la température multipliée par le temps).

Or, un nombre important de matériaux pérovskites cristallisent à des températures supérieures à 450°C . Wouters et al. [183] donnent par exemple les températures de cristallisation suivantes pour les matériaux pérovskites :

Matériaux	Température de cristallisation ($^\circ\text{C}$)
PZT	550-650
SBT	700-800
BLT	600-700

TABEAU IV.1 – Température de cristallisation de pérovskites.

A - 1)c] Champ dépolarisant

Lorsque le ferroélectrique se trouve entre deux électrodes métalliques, la charge produite aux deux interfaces est complètement écrantée. En revanche, lorsqu'une des deux couches autour du ferroélectrique est semi-conductrice, le champ électrique n'est plus écranté que partiellement, conduisant à la création d'un champ dépolarisant comme on peut le voir sur la figure IV.2. Cette carence en symétrie de charges est d'autant plus accentuée lorsqu'au moins une des deux couches est isolante.

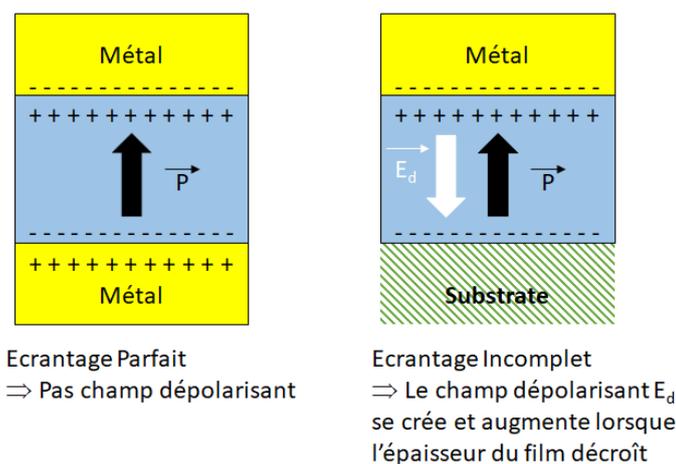


FIGURE IV.2 – Illustration du problème de champ dépolarisant.

Ce problème n'est en fait pas inhérent qu'aux pérovskites. Il se pose aussi pour les matériaux à base de HfO_2 ferroélectrique. Cependant, l'étude du champ dépolarisant est en cours depuis longtemps sur la plupart des pérovskites [185], tandis que peu de travaux ont été effectués sur HZO [186]. Nous en reparlerons au chapitre VII.

A - 1)d] Couches mortes

Au niveau des interfaces apparaissent souvent des couches qui ne participent pas au retournement de la polarisation. Ces couches sont appelées couches mortes et impliquent que l'épaisseur active de l'oxyde diminue, compte tenu du fait qu'une partie de son épaisseur est constituée d'une couche morte. Pour PZT, ces couches peuvent néanmoins être très faibles et poser peu de problème au niveau de l'épaisseur d'oxyde. Par exemple, Podgorny et al. [184] ont mesuré, par trois méthodes différentes, des couches mortes qui, au maximum, faisaient 12 Å sur PZT, ou dans [89], la taille des couches mortes mesurée est inférieure à 3 nm.

A - 1)e] Fuites

Les fuites des pérovskites ont été étudiées par différents auteurs. [89, 172, 173, 181, 187, 188]. Rapportés à un champ électrique donné, les résultats de Park et al. [273] (figure IV.46) montrent que les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 fuient en général beaucoup moins que les pérovskites. Nous verrons au chapitre V que ces observations sont aussi valables pour nos échantillons.

A - 1)f] Limitations des FRAM pérovskites

Pour Maruyama (affilié à Fujitsu) et al. [175] dans le cas des FRAM 1T-1C, le matériau ferroélectrique doit atteindre au moins $2P_r = 84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ lorsqu'utilisé pour un nœud technologique de 90 nm en 3D. On considère généralement que la projection 2D vers 3D permet de multiplier $2P_r$ par ≈ 10 . [176] De plus, le condensateur doit faire environ 1/3 de la taille du nœud technologique.

Des structures 3D pour PZT présentent un $2P_r(\text{max}) \approx 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 100 nm de PZT [177] et

$2P_r(\text{max}) \approx 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 60 nm [178] entre deux électrodes d'Ir. Ces valeurs sont trop faibles, compte tenu des critères de Maruyama et al. De plus, les valeurs pour des structures 3D réalisées avec SBT [179] et BLT [180] semblent encore inférieures à ces valeurs.

BFO présente, quant à lui, un $2P_r$ de $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [175]. Cependant, BFO possède de forts courants de fuites [172, 173, 175, 181]. De plus, dans [175], le condensateur est constitué d'une couche de BFO de 400 nm.

On voit donc que la plupart de ces structures présentent des oxydes qui, dans le meilleur des cas, font environ 45–70 nm. Leur trop grande épaisseur empêche la réalisation de condensateur 3D. Ce qui les rend dès lors inadapté, du moins, pour des réalisations 3D et pour des nœuds technologiques inférieurs à 130 nm et, lorsque ce n'est pas le cas, $2P_r$ semble trop faible. En comparaison, une combinaison DRAM + Flash, bien que gourmande en énergie, [337] utilisait, en 2010, des nœuds technologiques qui sont inférieurs à la trentaine de nanomètres (pour chacune, i.e. : DRAM node < 30 nm et NAND Flash node < 30 nm). [182] Les FRAM pérovskites ne peuvent donc pas concurrencer, dans un futur proche, la structure DRAM + Flash.

A - 1)g] Limitations des FeFET pérovskites

Pour des applications FeFET, nous avons vu que la fenêtre de programmation mémoire était proportionnelle à deux fois le champ coercitif multiplié par l'épaisseur. La valeur du champ coercitif est une propriété intrinsèque du matériau utilisé. Comme le montre la figure IV.3, dans le cas du PZT ou du SBT, leurs champs coercitifs permettent d'obtenir une fenêtre de programmation mémoire d'une valeur acceptable pour, au mieux, un peu moins d'une centaine de nanomètres. Or, les transistors actuels utilisent des nœuds technologiques inférieurs à 28nm. Aucune concurrence, en termes de densité d'intégration, n'est donc possible pour les FeFET pérovskite avec les transistors sub-28nm.

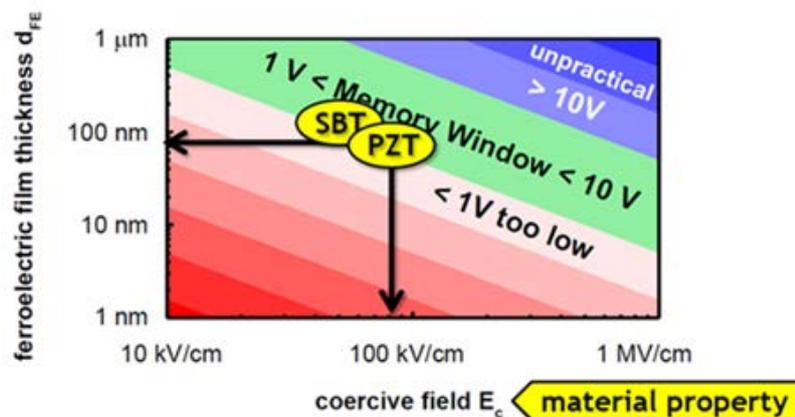


FIGURE IV.3 – Epaisseur du film ferroélectrique en fonction du champ coercitif et fenêtre de programmation mémoire correspondante. La zone verte présente une fenêtre de programmation mémoire acceptable tandis que les zones rouges et bleues présentent des fenêtres de programmation mémoire respectivement trop faibles et trop fortes.

A - 1)h] Autres limitations des pérovskites

Il existe enfin d'autres problèmes que les problèmes physiques et technologiques avec certains de ces matériaux :

1. La présence de plomb toxique dans le PZT
2. L'extraction de certains des matériaux est très polluante.
3. Certains des matériaux ne sont pas compatibles avec les normes de contamination intermatériaux des salles blanches industrielles.

4. De nombreux matériaux nécessitent de s'approvisionner sur les ressources minières chinoises, ce qui peut aussi poser des problèmes d'ordre géopolitique dans le cas d'une industrialisation intensive (cf. figure G.1a et G.1b).

En ce qui concerne les points 2 et 4, l'annexe G explique pourquoi HZO peut présenter certains avantages par rapport aux pérovskites présentées jusqu'ici.

A - 2] Des débuts de l'intégration du HfO_2 dans les transistors MOSFET à la découverte de la ferroélectricité dans le HfO_2

Au chapitre I, section D - 1)a] et paragraphe D - 1)b.β], nous avons conclu que la diminution de la taille des composants, obéissant à la loi de Moore, ne s'était pas faite sans une augmentation des courants de fuite et commença, au début des années 2000, à présenter un problème majeur de dissipation de puissance, raison pour laquelle la fréquence d'opération des circuits intégrés s'est mise à plafonner aux alentours de 2005. A partir d'une certaine limite de la taille de l'oxyde de grille, il a alors été nécessaire de changer de paradigme.

Avant même les années 2000, les chercheurs savaient déjà que l'oxyde de grille SiO_2 atteindrait ses limites en matière de courant de fuite. [190] Leur première approche, qui est toujours employée aujourd'hui, a été de remplacer SiO_2 par HfO_2 . [189] La permittivité diélectrique du HfO_2 étant plus importante que celle du silicium, sa capacité augmente. En effet, comme on l'a vu : $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \times S$. Comme $C = Q/U$, augmenter C permet de stocker plus de charges aux interfaces, ce qui permet d'obtenir un même I_{ON} pour une tension plus faible. Une intense recherche sur le dépôt de HfO_2 diélectrique sur Si est alors menée entre 2000 et 2010.

En 2007, chez Qimonda, un fabricant de DRAM, Tim Böske teste des condensateurs $\text{TiN/Si:HfO}_2/\text{TiN/Si}(\text{substrat})$, où Si:HfO_2 désigne un oxyde d'hafnium dopé en très petite quantité au silicium. [191] Il travaille sur l'augmentation de la valeur de la permittivité [192–196] en fonction de la contrainte, du dopage et de l'épaisseur. C'est alors qu'il constate des ailes de papillons dans ces mesures C(V).

En 2010, deux chercheurs d'IBM publient un article dans la revue Science intitulé « il est temps de réinventer le transistor » [197] dans lequel ils évoquent toutes les possibilités d'amélioration du CMOS. Ils y citent le célèbre article de Salahuddin et Datta [9] dont on a déjà parlé au chapitre I, section D - 2)d] et qui a relancé l'engouement pour la recherche sur les transistors ferroélectriques après sa publication.

En 2011, Qimonda a fait faillite, mais le pôle recherche a survécu et forme alors une nouvelle structure publique/privée : le NamLab. C'est dans ce contexte favorable à l'avènement de technologie émergente que Tim Böske et al. publient, sous l'affiliation du NamLab, l'article [10] qui donnera lieu, dans les années suivantes et jusqu'à aujourd'hui, à une recherche de plus en plus intensive (figure IV.4) sur le sujet. Dans l'article, ils expliquent qu'ils ont réussi à fabriquer des condensateurs $\text{TiN/Si:HfO}_2/\text{TiN/Si}(\text{substrat})$ ferroélectriques ayant une épaisseur de 10 nm avec un champ coercitif de l'ordre du MV/cm. Ceci semble alors régler tous les problèmes liés à l'intégration de matériaux ferroélectriques, qui n'étaient jusque-là envisagés que pour des pérovskites.

Dès leur premier article, Böske et al. expliquent que le matériau est ferroélectrique à cause de sa cristallisation dans la phase orthorhombique, que cela ne fonctionne que si l'on a un confinement mécanique, i.e. une électrode supérieure (en TiN dans l'article original) lors du recuit, et enfin, que si l'on dépasse une certaine quantité de silicium, la phase obtenue ne correspond plus à une phase ferroélectrique, mais à une phase anti-ferroélectrique. Ceci posera les premières pierres angulaires de la recherche sur le sujet.

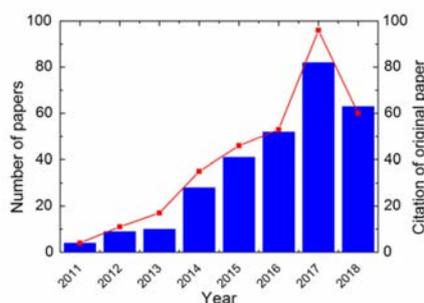


FIGURE IV.4 – Nombres d’articles (barres bleues, axe des ordonnées à gauche) et citations annuelles du papier original (référence [10], points rouges, axes des ordonnées à droite) sur les structures fluorites ferroélectriques en juin 2018. [58]

A - 3] La découverte de nombreux autres dopants

Début 2019, on pouvait dénombrer 20 dopants permettant de rendre HfO_2 ferroélectrique. Certaines publications montrent même que l’on peut aussi le rendre ferroélectrique sans dopant, bien que Kim et al. [198] suggèrent que cela pourrait être dû à une contamination par le carbone.

Le tableau IV.2 donne la liste de ces dopants, l’année de leur découverte et le premier article à les mentionner.

Dopants	Année de la découverte	Premier article à en parler
Si	2011	[10]
Y	2011	[199]
Al	2012	[200]
Zr	2011	[269]
Gd	2013	[203]
Sr	2013	[202]
La	2013	[203]
Non-dopé	2015	[155]
Sm	2015	[204]
Yb	2015	[205]
Nd	2015	[205]
Er	2015	[205]
Mg	2015	[206]
N	2016	[207]
Ge	2017	[239]
Sc	2017	[239]
Ba	2017	[206]
Co	2017	[206]
Ni	2017	[206]
Ga	2017	[206]
In	2017	[206]

TABLEAU IV.2 – Dopants de HfO_2 pour lesquels la ferroélectricité est observée.

Remarque :

Dans le cas du dopage Zr, on a des matériaux de formule : $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ avec, en général : $0,3 < x < 0,8$. On devrait alors parler de substitution plutôt que de dopage si l’on se réfère aux différentes définitions du dopage. [12, 342, 343] Cependant, on conservera le terme "dopant" afin de se conformer à la littérature.

A - 4] Les premières réalisations industrielles

D'après [346], Global Foundries aurait réalisé dès 2012 le premier FeFET à base de HfO_2 ferroélectrique avant même les preuves nécessaires aux explications physiques de certains phénomènes mentionnés dans ce manuscrit.

En 2015, Li et al. [210] affirment avoir réalisé le premier NC-FinFET ayant une pente sous le seuil de moins de 60 mV/décade et sans observation d'hystérésis (courbe en S caractéristique d'une zone où la capacitance est négative).

La preuve la plus notable d'une courbe en S sur ce type de matériau reste néanmoins les travaux de 2019 de Hoffmann et al., [24] bien que l'article ait été critiqué depuis [25, 26].

Nous allons, dans ce qui suit, nous concentrer principalement sur l'application FRAM qui est la principale décrite dans cette thèse (cf. Introduction, chapitre I et chapitre II).

B] Origine de la ferroélectricité dans les matériaux à base de HfO_2

B - 1] La phase orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pca}2_1$

Dès leur premier article, [10] les chercheurs du NamLab proposent comme origine aux phénomènes de ferroélectricité qu'ils observent, la stabilisation d'une phase orthorhombique non-centrosymétrique. Nous allons étudier dans cette sous-section les arguments en faveur d'une telle explication, et nous étudierons dans les sous-sections suivantes les moyens de stabiliser cette phase.

B - 1)a] Diagramme de phase dans le matériau massif

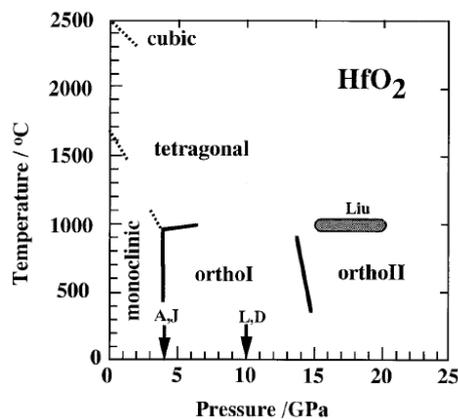


FIGURE IV.5 – Diagramme de phase P-T pour HfO_2 . [214]

La figure IV.5 est issue d'un article d'Othaka et al. [214] Il présente les phases : monoclinique (m), tétragonale (t), cubique (c), orthorhombique I (oI) et orthorhombique II (oII) en fonction de la pression et de la température. L'échantillon est un HfO_2 massif et polycristallin sous forme de poudre (avant traitement). Toutes ces phases sont centrosymétriques. Donc aucune ne pourrait correspondre à un matériau ferroélectrique. Remarquons aussi qu'à température et pression ambiante, on s'attend à observer la phase monoclinique car c'est cette phase qui est le plus fréquemment observée après recuit. Elle est très souvent polyorientée, i.e. que le HfO_2 présente plusieurs orientations. On pourra différencier par la suite poly-phasique (plusieurs phases), poly-orienté (plusieurs orientations cristallines) ou polycristallin (équivalent à monophasique poly-orienté). On supposera et on discutera dans la suite du fait qu'à température et pression ambiante la phase monoclinique est la phase la plus stable thermodynamiquement. [244]

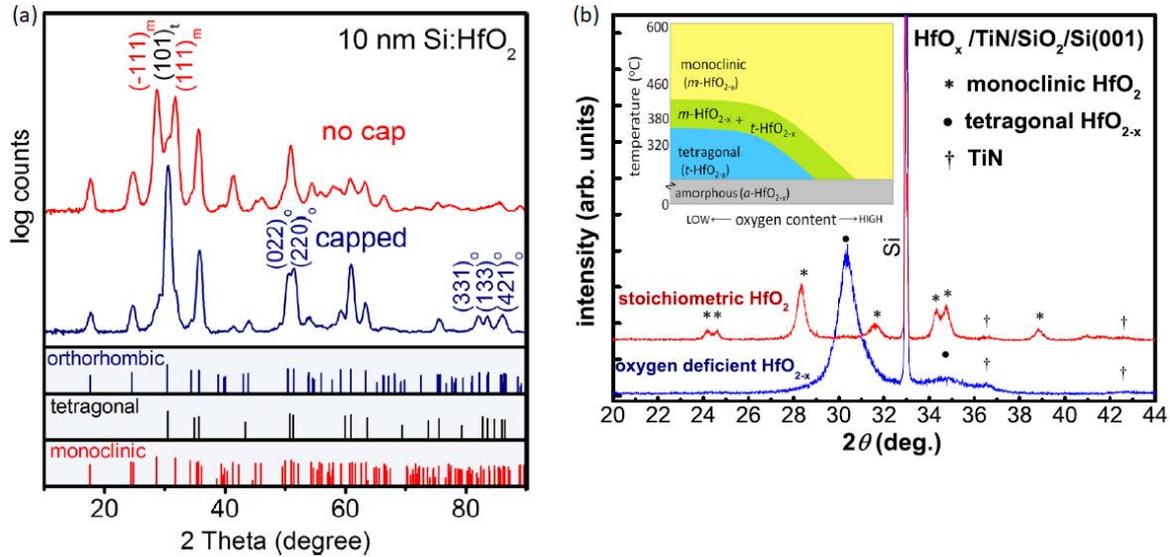


FIGURE IV.6 – (a) Diffractogramme d'échantillons $\text{TiN}/\text{Si}:\text{HfO}_2/\text{TiN}$ dont l'un a été recuit avec l'électrode supérieure (en bleue) et l'autre sans l'électrode supérieure (en rouge), et pics des phases de HfO_2 correspondantes. [10] (b) Diffractogramme de deux échantillons tels que décrits sur la figure. [194]

B - 1)a.α] Arguments de Börscke et al. en faveur d'une phase oIII lors de la découverte de la ferroélectricité dans HfO_2 dopé Si

Lors de leurs découvertes, les chercheurs du NamLab affirment que le motif XRD correspond à une phase orthorhombique (figure IV.6(a)). [10] Les phases orthorhombiques connues sur HfO_2 sont les phases de groupe d'espace : Pbca (oI) et Pbcm (oII). Comme on vient de le voir, ces phases ne correspondent pas à un matériau ferroélectrique. Les auteurs de [10] se sont alors basés sur les articles de Marshall et al. [215] (1989) et Kisi et al. [216, 217] (1998) qui affirment avoir obtenu une phase orthorhombique rare (oIII) de groupe d'espace Pbc2_1 pour du ZrO_2 stabilisé Mg et déposé sur YSZ. Cette phase est bien non-centrosymétrique, mais en 1989 et 1998, les auteurs ne se sont pas posé la question de savoir si cette phase était ferroélectrique. C'est cette phase que les auteurs de [10] affirment avoir obtenue.

Remarque :

Le groupe d'espace : " Pbc2_1 " correspond à une notation "non-conventionnelle" équivalente à la notation Pca2_1 en "notation conventionnelle". [54] La notation Pca2_1 sera adoptée vers 2015 par la plupart des auteurs mais certains notent encore cette phase Pbc2_1 . Quelle que soit la notation, il s'agit bien de la même phase et du même groupe d'espace.

B - 1)b] Discussion autour de la pertinence d'une phase cristalline oIII pour expliquer la nature ferroélectrique du HfO_2 dopé

La plupart des articles mentionnent, dans leurs mesures par GI-XRD, un pic vers $30,5^\circ$, qui correspond au pic le plus intense de la phase oIII. Il est censé permettre l'identification de cette phase. Ce pic, comme on peut le voir sur la figure IV.6, est cependant aussi commun à la phase tétragonale. Il est alors généralement noté o(111)/t(101) dans la littérature, puisqu'on ne peut différencier ces 2 pics. De plus, si l'on regarde les pics des intensités relatives à la phase tétragonale, ils ne sont pas si éloignés de ceux de la phase orthorhombique. C'est soit grâce à la méthode de Rietveld, [236] soit grâce à des pics "lointains" comme ceux exploités sur la figure IV.7 que les différents auteurs concluent que la phase obtenue correspond à la phase orthorhombique plutôt qu'à la phase tétragonale. Il n'y a pas de phase tétragonale connue et déjà observée qui soit non-centrosymétrique.

Aussi, Wei et al., [221] en 2018, ont déposé du HZO sur LSMO. Ils ont alors démontré qu'ils obtenaient un HZO épitaxié et ferroélectrique, mais la phase qu'ils ont trouvée correspond en fait à

la phase rhomboédrique selon des études TEM et XRD approfondies.

Cependant, Sang et al. [212] démontrent que la phase oIII est la phase la plus probable pour expliquer la ferroélectricité. Les auteurs ont déposé du Gd:HfO_2 (27 nm) entre deux électrodes de TiN qu'ils ont analysé par "scanning transmission electron microscopy" (STEM), "high-angle annular dark-field" (HAADF) et "position averaged convergent beam electron diffraction" (PACBED). Les figures IV.8 et IV.9 présentent leurs résultats.

La figure IV.8 présente le motif des atomes de Hf suivant 4 plans différents. Ceci permet d'éliminer la phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ et la phase orthorhombique $\text{Pmn}2_1$, mais les phases orthorhombiques oI, oII et oIII sont toutes encore possibles.

Les auteurs ont alors discriminé les 3 phases par PACBED (figure IV.9). Ils montrent que la phase ne peut ici correspondre qu'à $\text{Pca}2_1$. Ils ne comparent cependant pas avec des phases tétraogonales ou rhomboédriques, peut-être car les motifs sont trop improbables ou parce que les suspicions d'autres phases n'étaient pas de rigueur lorsque l'expérience a été réalisée, en 2015.

On peut enfin citer de nombreuses observations TEM qui, sans apporter de preuves de la nature orthorhombique (oIII) de la phase ferroélectrique, attestent de la présence des phases tétraogonale, monoclinique (non ferroélectriques) et d'une troisième phase cristalline correspondant à la phase ferroélectrique. [231, 276, 277]

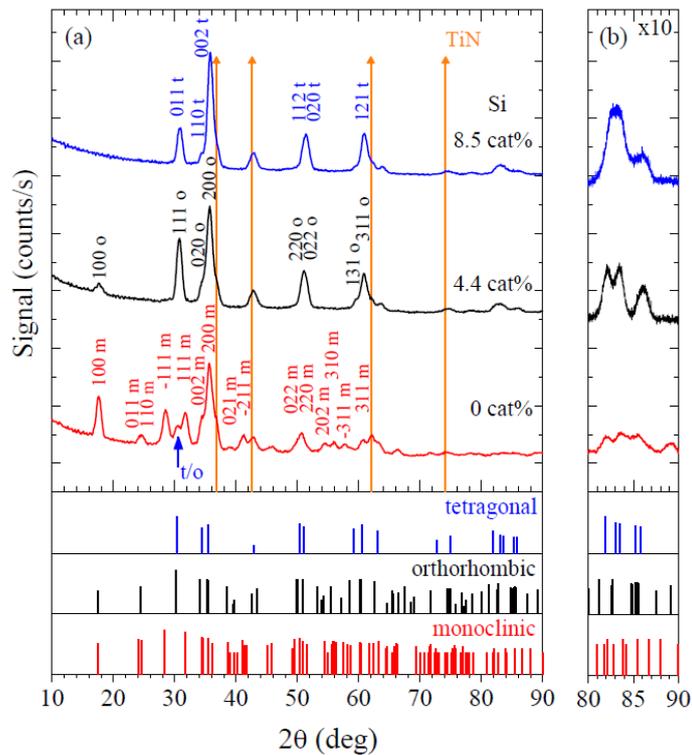


FIGURE IV.7 – Diffractogramme obtenu par GI-XRD d'échantillons de 9 nm de Si:HfO_2 après recuit à 1000°C pendant 1 s pour différentes quantités de dopants. [236]

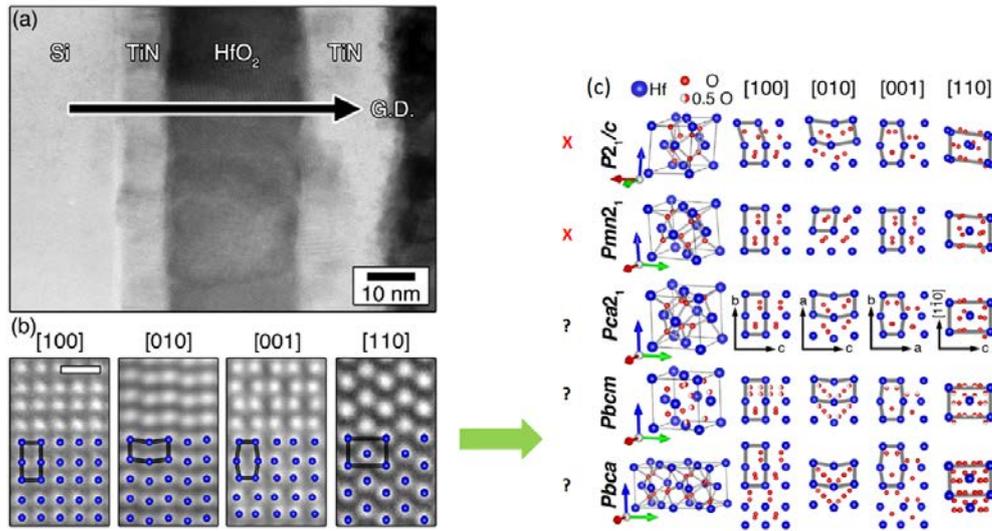


FIGURE IV.8 – (a) Image STEM montrant la microstructure du film. "G.D." pour "Growth Direction" indique la direction de croissance. (b) Images HAADF-STEM acquises pour 4 grains différents superposés avec les arrangements des atomes de Hf projetés selon les 4 axes majeurs. La barre d'échelle indique 0,5 nm. (c) Arrangements théoriques des atomes de Hf selon les 4 axes majeurs et suivant différents groupes d'espace. [212]

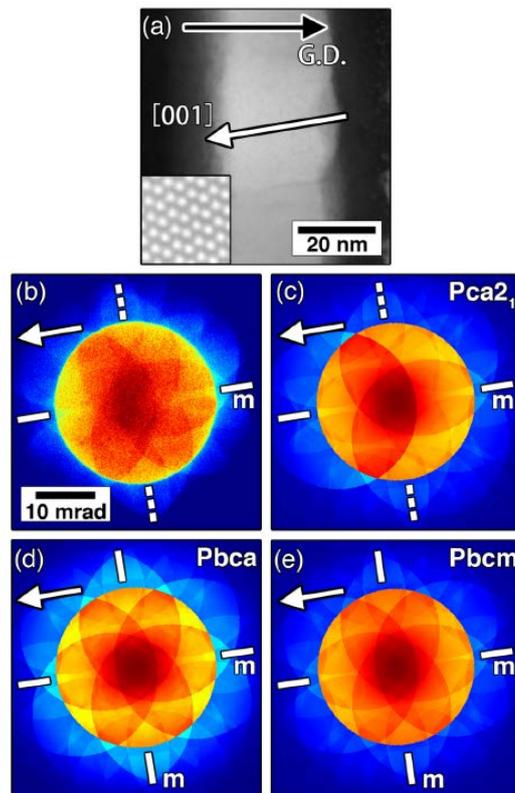


FIGURE IV.9 – (a) Image STEM du Gd:HfO_2 avec un un encart de $2 \times 2 \text{ nm}^2$ montrant la structure projetée ([110]) correspondant au motif PACBED en (b). L'épaisseur de la couche de Gd:HfO_2 est de 10 nm. Elle est déterminée par PACBED. (c)(d)(e) Simulations des motifs pour les groupes d'espace (c) $Pca2_1$ (d) $Pbca$ (e) $Pbcm$. Les barres solides ou pointillées indiquent respectivement la présence ou l'absence de symétrie miroir. [212]

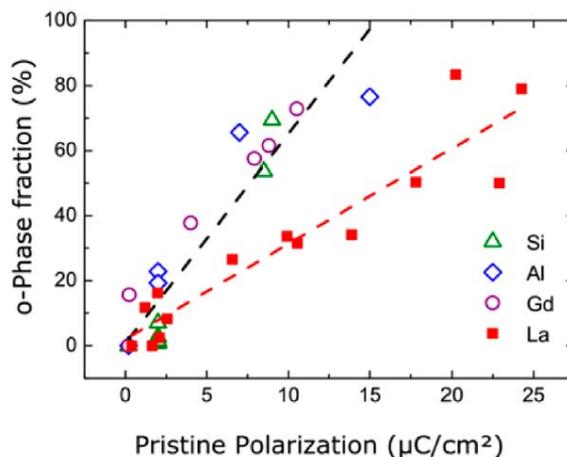


FIGURE IV.10 – Fraction de la phase oIII en fonction de la polarisation rémanente avant tests d'endurance. [240]

B - 1)c] Relation entre P_r et phase cristalline

Que les pics de cette phase soient ceux d'une phase oIII ou d'une autre phase cristalline, il a néanmoins été établi assez clairement que c'est cette phase qui donnait naissance à la ferroélectricité. En témoigne un exemple, parmi d'autres dans la littérature, la figure IV.10 qui montre que plus la proportion de phase oIII augmente, plus la P_r , avant tests d'endurance, augmente. Mon travail s'est basé sur l'ensemble de ces résultats.

B - 1)d] Caractérisations de la phase oIII

Matériau	Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Source	CTE (K^{-1})	Sources
Si	cubique	$Fd\bar{3}m$	5,43	5,43	5,43	[351]	$2,6 \times 10^{-6}$	[351]
TiN	cubique	$Fm\bar{3}m$	4,24	4,24	4,24	[115]	$9,33 \times 10^{-6}$	[115]
HZO	orthorhombique	$Pca2_1$	5,01	5,24	5,05	Exp. [201]	$\approx 1 \times 10^{-5}$	[222]
			5,03	5,23	5,05	Sim. [233]		
			5,07	5,26	5,08	[256]		
TiN	cubique	$Fm\bar{3}m$	4,24	4,24	4,24	[115]	$9,33 \times 10^{-6}$	[115]
Pt	cubique	$Fm\bar{3}m$	3,92	3,92	3,92	[351]	$8,9 \times 10^{-6}$	[351]

TABLEAU IV.3 – Paramètres de maille théoriques et coefficients de dilatation thermique (CTE) entre les différents matériaux utilisés le plus fréquemment dans la littérature pour réaliser un condensateur ferroélectrique. Le TiN est indiqué deux fois pour correspondre à notre empilement de couches (qui va de Si - substrat - jusqu'au Pt). Exp = données expérimentales. Sim = simulation.

On peut obtenir les paramètres de maille de la phase oIII présentés tableau IV.3 pour HZO. De façon expérimentale, cependant, on obtient le plus souvent un matériau polycristallin. L'identification des pics XRD est donnée dans le tableau IV.4. La position des pics expérimentaux a été obtenue par Yurchuk et al. [234] par GI-XRD pour du HfO_2 dopé avec Si à 4,4 cat% et identifiée par comparaison avec les différents pics théoriques de diffraction pour chacune des phases correspondantes. Pour notre part, on se basera sur les fiches ICDD PDF Card - 00-006-0318 (HfO_2 monoclinique $P2_1/c$), PDF Card - 04-011-8820 (HfO_2 tétragonal $P4_2/nmc$) et PDF Card - 04-005-4478 (ZrO_2 orthorhombique $Pbc2_1$). Les pics de diffraction théoriques présentés dans les chapitres suivants de ce manuscrit ont été simulés à partir des fiches ICDD, à l'aide du logiciel VESTA, [350] et comparés avec nos données.

Position du Pic (2 θ)	Monoclinic (P21/c)	Tétragonal (P4 ₂ /nmc)	Orthorhombique (Pca2 ₁)
17,6°	(100)	-	(100)
24,6°	(011)/(110)	-	(110)
28,5°	(-111)	-	-
30,8°	-	(101)	(111)
31,8°	(111)	-	-
35,6°	(200)	(110)	(200)

TABLEAU IV.4 – Position des pics de diffraction déterminés expérimentalement par Yurchuk et al. [234] par GI-XRD pour un échantillon de HfO_2 dopé Si à 4,4 cat% et identification en fonction des différentes positions théoriques des pics des phases cristallines les plus probables.

Ajoutons quelques remarques : parfois certains pics cubiques peuvent aussi être présents sur les échantillons dans la littérature (par exemple pour [205]) mais compte tenu des faibles températures de recuits et du dopage que nous utiliserons, l'apparition de la phase cubique est très peu probable. Les pics entre 34° et 38° seront rarement utilisés pour faire de l'analyse de phase. En effet, comme le pic observé par Yurchuk et al. à 35,6° peut appartenir aux trois phases, et qu'il existe selon les fiches ICDD précédemment citées un pic monoclinique à environ 34,6°, un pic tétragonal à environ 34,4°, et, enfin, qu'il existe un pic de TiN très proche (cf. paragraphe B - 2)e.α], chapitre III), on ne peut pas faire d'analyse de phase simple dans cette zone.

Enfin, notons que selon Park et al. [290], la contrainte peut varier avec les différents paramètres d'élaboration du matériau, modifiant ainsi la position du pic obtenu en GIXRD. Notamment, dans [290], les auteurs tracent la position du pic en fonction de la température de recuit pour 3 épaisseurs de HZO différentes. On remarque que, en particulier, sur la figure IV.11, pour 10 nm de HZO, la position du pic à 400 °C et 500 °C est plutôt comprise entre 30,55° et 30,70°. Cela correspond aux paramètres d'élaboration les plus fréquemment utilisés dans ce manuscrit. Il ne sera donc pas étonnant de voir, sur nos diffractogrammes obtenus par GIXRD, que le pic o(111) est donc très légèrement décalé vers la droite par rapport à la fiche ICDD de référence, qui correspond à du ZrO_2 orthorhombique.

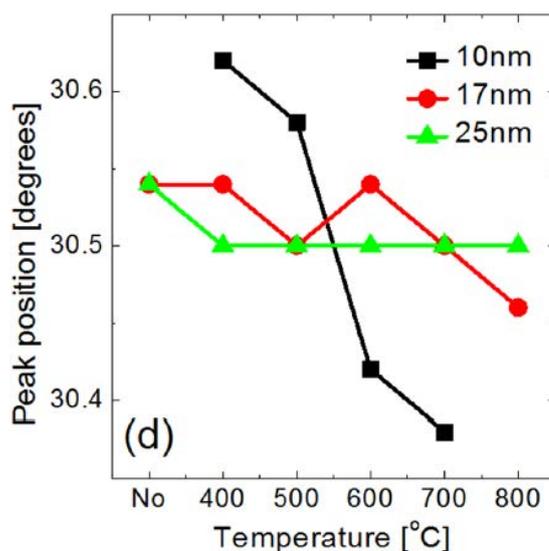


FIGURE IV.11 – Position de la superposition des pic o(111) et t(101) en fonction de la température de recuit. [290]

B - 1)e] Conclusion

Compte tenu de tout ce que l'on vient de voir, on se basera principalement sur le pic XRD $o(111)/t(101)$ à environ $30,5^\circ$ pour sélectionner les échantillons intéressants. Ils seront ensuite caractérisés électriquement pour déterminer s'ils sont ferroélectriques. On supposera alors que les échantillons ferroélectriques sont dans la phase $oIII$ (en plus d'éventuelles autres phases centrosymétriques dues à la nature polycristalline du matériau). Les échantillons non-ferroélectriques mais possédant le pic $o(111)/t(101)$ seront supposés dans la phase t (en plus d'éventuelles autres phases centrosymétriques dues à la nature polycristalline du matériau).

B - 2] Dopants

B - 2)a] Changement de phase en fonction de la concentration de dopants

On étudie dans cette sous-section des échantillons suffisamment minces et que l'on recuit à une température suffisante pour que la phase ferroélectrique puisse apparaître.

Dès la découverte de 2011 par Böске et al. [10] est évoqué le fait que HfO_2 est uniquement diélectrique lorsque la concentration de dopant est très faible, puis, lorsque cette concentration augmente, le matériau présente tout d'abord un cycle d'hystérésis, preuve de son caractère ferroélectrique, puis si l'on augmente encore, il présente un cycle d'hystérésis pincé, très similaire à celui d'un antiferroélectrique (figure IV.12). On parlera "d'antiferro-like" (AFEL), car la courbe ne passe pas exactement par $P = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à $E = 0 \text{ MV}/\text{cm}$. Si on augmente encore la concentration de dopant, le matériau redevient uniquement diélectrique. L'évolution de la polarisation rémanente, de l'endurance, de la constante diélectrique et des phases cristallines du $\text{Si}:\text{HfO}_2$ en fonction de la concentration de dopant est illustrée par la figure IV.13.

Dans ce qui va suivre, pour plus de simplicité, je vais utiliser les abréviations DEO pour "dielectric only" (uniquement diélectrique), FE pour "ferroélectrique", AFEL pour "antiferro-like".

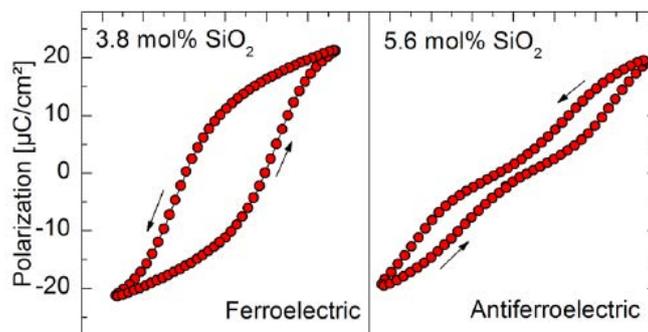


FIGURE IV.12 – Caractéristique P-E pour deux échantillons avec des concentrations de dopants différentes. [10]

Différentes études successives [199, 200, 237, 238] semblent indiquer que l'on a les transitions de phases suivantes avec l'augmentation de la concentration de dopants :

- Si le rayon atomique du dopant est inférieur au rayon atomique de Hf :

$$\left\{ \begin{array}{l} m \rightarrow oIII \rightarrow t \rightarrow c \\ \text{DEO} \rightarrow \text{FE} \rightarrow \text{AFEL} \rightarrow \text{DEO} \end{array} \right. \quad (\text{IV.1})$$

- Si le rayon atomique du dopant est supérieur au rayon atomique de Hf :

$$\left\{ \begin{array}{l} m \rightarrow oIII \rightarrow c \\ \text{DEO} \rightarrow \text{FE} \rightarrow \text{DEO} \end{array} \right. \quad (\text{IV.2})$$

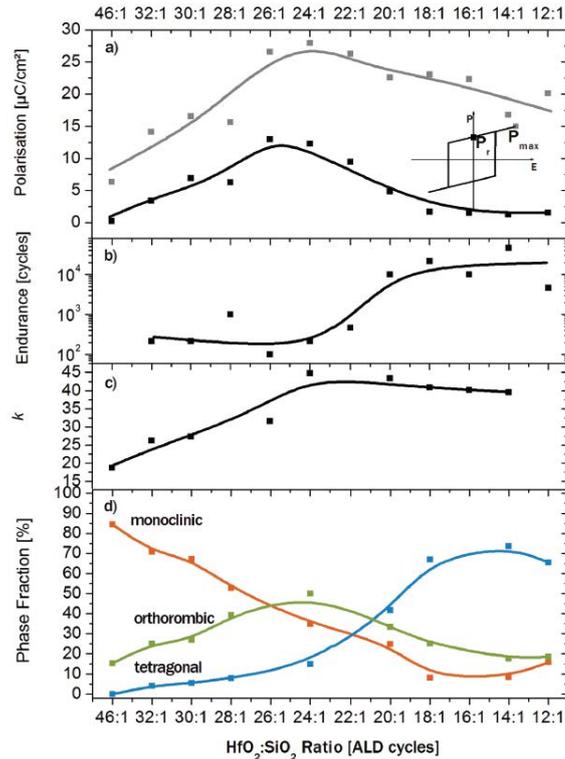


FIGURE IV.13 – Caractéristiques d'un échantillon Si:HfO_2 de 36 nm avec différentes variations de la concentration en Si a) Polarisation rémanente et maximum de polarisation avant tests d'endurance b) endurance (nombre de cycles enregistrés jusqu'au claquage) c) constante diélectrique déterminée au maximum du champ électrique d) fraction des différentes phases déterminée par la méthode de Rietveld. Les données sont issues des mesures GI-XRD. [238]

B - 2)b) Polarisation rémanente en fonction de la concentration de dopant

Sur la figure IV.14, Xu et al. [239] et Schroeder et al. [240] ont cherché à connaître à quelle concentration un dopant possédait un maximum de P_r . Assez étrangement la concentration nécessaire à un dopant pour obtenir un maximum de P_r ne semble pas corrélée avec son rayon atomique. Pourtant, on pouvait imaginer que plus un élément est "gros", i.e. que son rayon atomique est important dans la maille cristalline, plus il va distordre cette maille, comme c'est le cas pour les pérovskites. Cependant, on peut constater sur la figure IV.14a que Zr et Ge ont un comportement qui montre que le maximum de polarisation rémanente est obtenue pour de fortes concentrations en dopants, tandis que leurs rayons sont inférieurs à celui du Hf. Et il faut par exemple plus de Si que de Gd pour obtenir un maximum de P_r selon la figure IV.14b. A l'heure actuelle, aucune étude ne semble avoir réussi à corréliser le maximum de polarisation avec la concentration de dopants, tous différents.

Le tableau ci-dessous montre quelques exemples pour les cas les plus étudiés.

Dopant	Concentration de dopants (%) pour laquelle P_r est maximale
Zr	40-60
Al	4-5
Si	3-5
Y	3-6
Gd	2-5
La	12-13
Sr	8-12

TABLEAU IV.5 – Concentration en pourcentage pour laquelle P_r est maximum suivant les dopants.

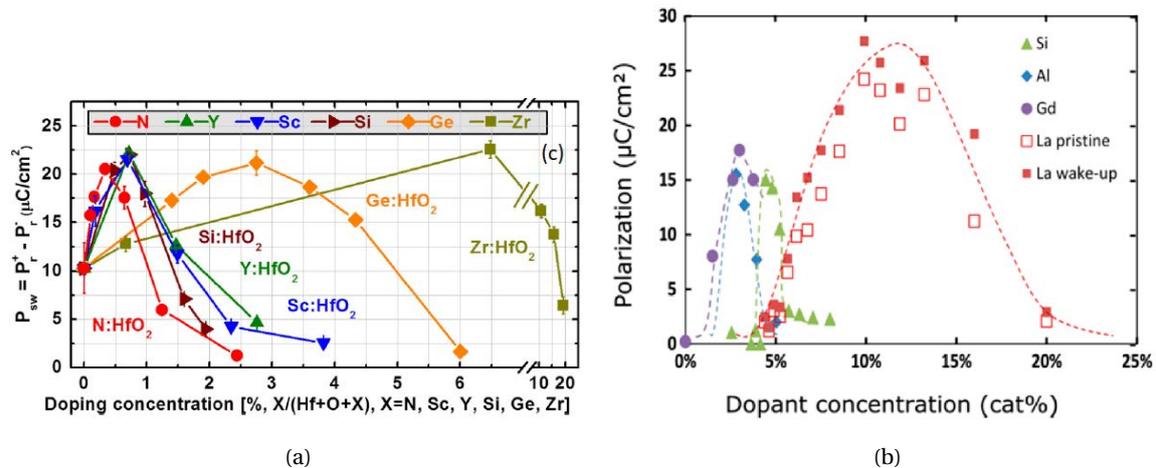


FIGURE IV.14 – Deux études de la polarisation en fonction de la concentration de dopants pour différents éléments chimiques. (a) Polarisation de switch ($P_{sw} = P_r^+ - P_r^-$) en fonction de la concentration de dopants pour différents éléments chimiques. [239] (b) Polarisation rémanente pour environ 10 nm de HfO_2 dopé ou non en fonction de la concentration de dopants pour différents éléments chimiques et recuits à 800 °C pendant 20 s. Pour La, les valeurs après réveil sont aussi incluses. [240]

B - 2)c] Polarisation rémanente en fonction du rayon atomique du dopant

Schroeder et al. [237] et Starschich et al. [206] ont tous deux étudié la valeur de la polarisation rémanente en fonction du rayon atomique des dopants. On observe quelques différences entre les deux études présentées figure IV.15, notamment pour Al et Sr. Ces différences peuvent être attribuées au fait que les auteurs ont relevé les P_r sur les tests d'endurance pour différents nombres de cycles.

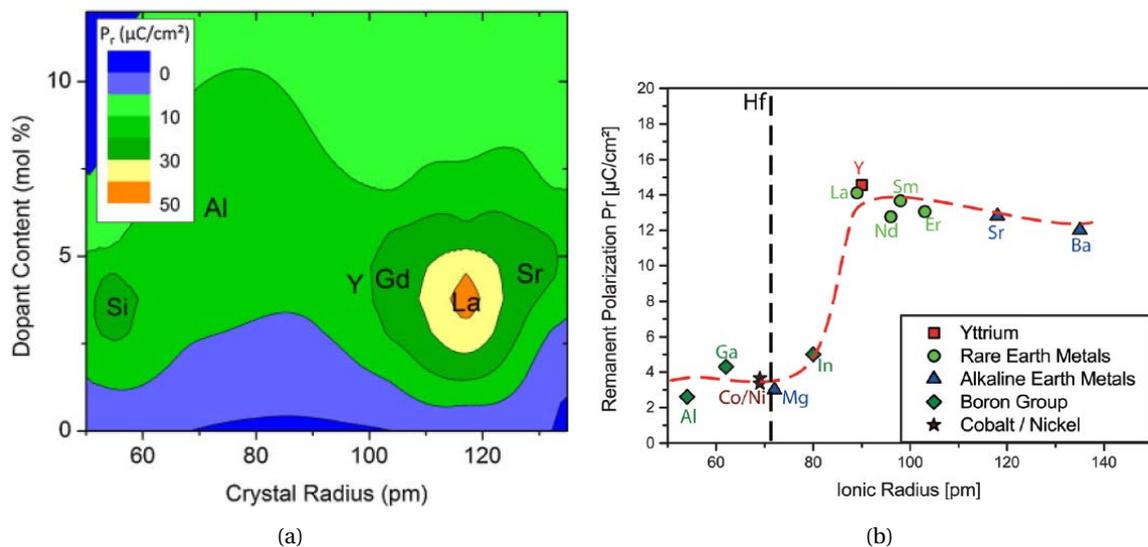


FIGURE IV.15 – (a) Concentration de dopants en fonction du rayon du dopant. Les couleurs représentent l'intensité de P_r . [237] (b) P_r en fonction du rayon ionique du dopant et courbe de tendance. [206]

Ces résultats tentent donc de présenter une loi entre le rayon atomique du dopant et la polarisation rémanente. On remarque que les meilleurs résultats sont obtenus pour La et Y (uniquement La pour Schroeder et al. [237]). Ces résultats ne prennent cependant pas en compte le dopant Zr qui permet pourtant une polarisation rémanente beaucoup plus élevée que les atomes de sa catégorie, i.e. ceux qui ont un rayon inférieur à celui du Hf. L'explication apportée est peut-être insuffisante pour expliquer les différences de polarisation rémanente observées dans la littérature en fonction du dopant utilisé.

B - 3] Lacunes d'oxygènes

En 2014, Sharath et al. [194] proposaient un diagramme de phase du HfO_{2-x} en fonction de la température et de la concentration en oxygène (figure IV.16). Les auteurs montraient qu'une faible concentration aurait tendance à favoriser la phase tétragonale plutôt que la phase monoclinique. La température correspond ici à la température à laquelle est chauffé le substrat durant le dépôt.

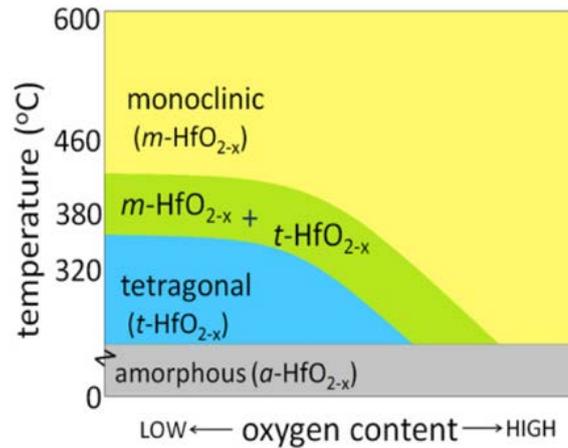


FIGURE IV.16 – Diagramme de phase obtenu par Sharath et al. [194] par MBE réactive pour un échantillon de $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

En 2015, Hoffmann et al. effectuent des simulations ab initio et calculent la différence d'énergie moyenne des différentes phases et celle de la phase monoclinique (donc pour la phase monoclinique ΔE est toujours nul) en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène. [211] Ils remarquent que plus le film est déficient en oxygène (donc plus on a de lacunes), plus la phase orthorhombique, ainsi que les phases cubique et tétragonale, vont être favorisées. Dans l'article, les auteurs précisent cependant qu'au-delà de 18,75 % de concentration en lacunes d'oxygène, la courbe ne suit plus la tendance présentée figure IV.17.

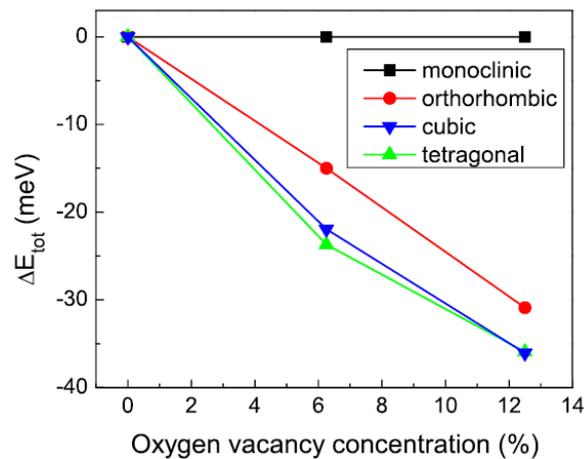


FIGURE IV.17 – Evolution de la différence d'énergie entre les différentes phases du HfO_2 et l'énergie de la phase monoclinique en fonction de la concentration en lacunes d'oxygène. [211]

Une étude de Lee et al. [241], dans laquelle ils réalisent du HZO par co-pulvérisation cathodique réactive depuis une cible de Hf et une cible de Zr, permet de mettre en exergue le fait que lorsque la concentration d'oxygène augmente, P_r diminue, ϵ_r diminue et la fraction de phase monoclinique augmente (figure IV.18). Ceci corrobore les deux observations précédentes.

La pulvérisation réactive permet de modifier assez facilement la concentration en oxygène présente dans la couche de HfO_2 par le biais du débit d'oxygène introduit dans la chambre lors du

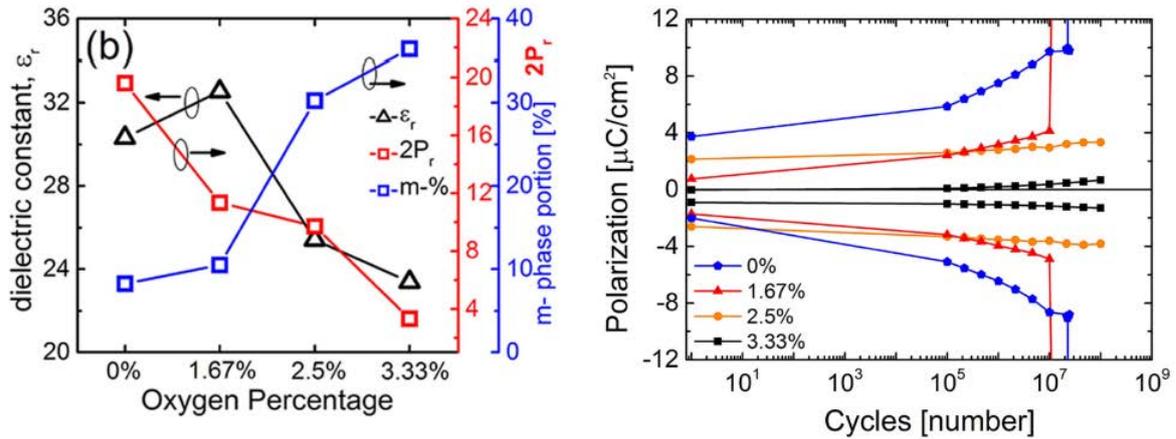


FIGURE IV.18 – P_r , ϵ_r et fraction de phase monoclinique en fonction du débit oxygène introduit dans la chambre pour un recuit rapide à 600 °C d'une durée de 1 min. [241]

dépôt. C'est la raison pour laquelle Mittmann et al. [157] ont réalisé en 2019 des dépôts de HfO_2 non-dopé (le fait de ne pas doper permet de ne pas prendre en compte l'influence de la concentration de dopant) par pulvérisation cathodique réactive. Leurs observations sont identiques à celles de Lee et al. précédemment citées. Il semble donc bien que les lacunes d'oxygène favorisent la présence de la phase oIII.

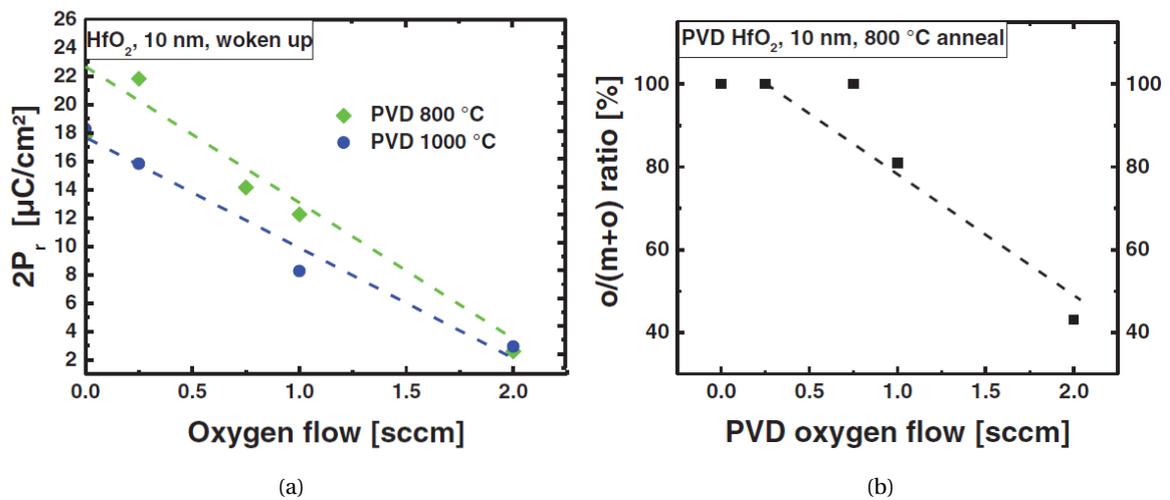


FIGURE IV.19 – A gauche: $2P_r$ et à droite : la fraction de phase orthorhombique, en fonction du débit d'oxygène introduit dans la chambre. Les recuits sont effectués soit pour 800 °C et 20 s ou 1000 °C et 1 s. [157]

B - 4] Surfaces, Interfaces, tailles de grains et cinétiques

B - 4)a] Chimie d'interface

La création de lacunes d'oxygène peut avoir lieu aussi aux interfaces. Pour Hoffmann et al. [211] cela explique la différence entre les tendances observées pour des électrodes de TaN et TiN (figure IV.20). La réactivité du TaN aux interfaces favorise de façon plus importante la création de lacunes, selon les auteurs.

Des études sont actuellement en cours sur la chimie des interfaces (cf. e.g. [348]).

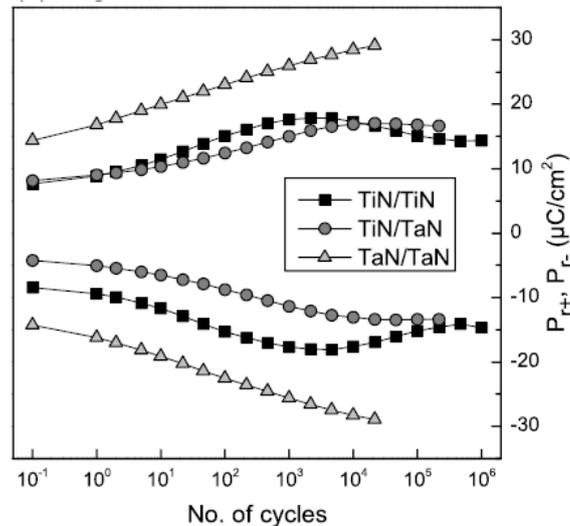


FIGURE IV.20 – Différence de comportement de P_r en fonction du nombre de cycles pour des échantillons Gd:HfO_2 entre des électrodes TiN ou TaN. Lorsque la courbe s'arrête, c'est que l'échantillon a claqué à l'étape suivante.

B - 4)b) Epaisseur limite

Park et al. [161] ont réalisé une étude sur le comportement de films de $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ élaborés par ALD sur TiN et recuits. Sur la figure IV.21 issue de cet article, on remarque que pour 10 nm de HZO, on passe par les phases : DEO \rightarrow FE \rightarrow AFEL \rightarrow DEO. C'est ce qui était attendu compte tenu du fait que le rayon atomique de Zr est inférieur à celui de l'Hf. Mais on remarque aussi que ce comportement dépend de l'épaisseur.

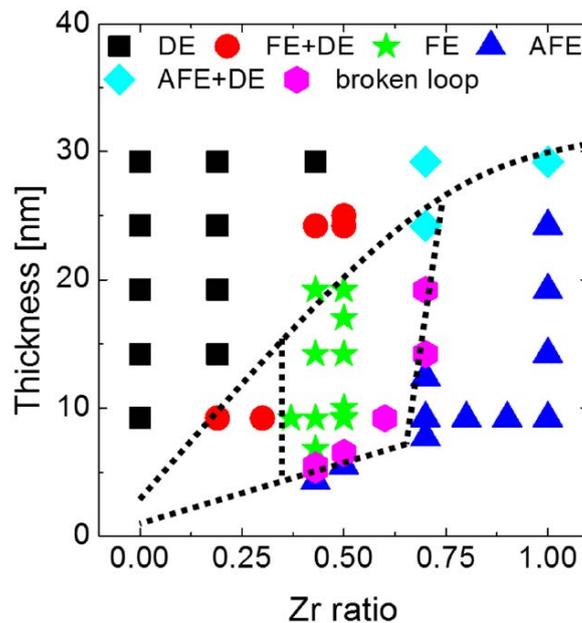


FIGURE IV.21 – Comportement de films de $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ réalisés par ALD et déposés et recuits entre deux électrodes de TiN en fonction de l'épaisseur et de x . [161]

Généralement, on considère qu'au-delà d'environ 30 nm, la ferroélectricité n'est plus observable pour un matériau ferroélectrique à base de HfO_2 . Pour l'antiferroélectricité, le record est actuellement d'environ 40 nm. [243]

On remarque donc que cette phase n'existe pas pour le matériau massif. Elle n'aurait donc, a priori, jamais pu être découverte si il n'y avait pas eu de recherche sur la diminution de la taille et

l'optimisation (usage de dopants et d'électrodes de TiN) des composants à base de HfO_2 .

B - 4)c] Changement de phase lors de l'étape de recuits

Juste après dépôt par ALD, le HfO_2 dopé est amorphe. Que se passe-t-il lorsqu'il est recuit?

B - 4)c.α] Confinement mécanique par l'électrode supérieure

Il a été montré par Howard et al. [218] que, par chauffage, Mg:ZrO_2 cristallise dans une phase tétragonale. Lors du refroidissement, on s'attend à avoir une transition de phase $t \rightarrow m$. Cependant, il a été proposé par Kisi et al. [216] qu'un confinement mécanique par la couche supérieure (dans notre cas, une contrainte du TiN TE sur notre ferroélectrique) inhibait la transition $t \rightarrow m$ et qu'une transformation $t \rightarrow o$ sans cisaillement allait s'opérer à la place (cf. figure IV.22).

L'aspect "sans cisaillement" ("shearless" en anglais), mentionné par Bösccke et al. [10] en 2011, lorsqu'ils citent Howard et al., entre cependant en contradiction avec la description qu'en fait Xu et al. [207] en 2016. Les auteurs décrivent cette transition comme martensitique. Or, la transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre présentant une déformation homogène de réseau cristallographique, constituée principalement par un cisaillement. [232]

En 2018, Park et al. [235] ont suivi, par des mesures XRD de différents HfO_2 dopés, l'apparition des pics de diffraction en fonction de la température. L'échantillon de départ étant amorphe. Leur conclusion est que la transformation se déroule en 3 étapes lorsque l'on augmente la température :

1. Des cristallites ayant une structure tétragonale ou cubique se forment.
2. Avec l'augmentation de la température, les paramètres de maille augmentent comme pour ceux de la phase oIII. Ceci a très probablement pour conséquence d'augmenter la température de Curie et de conduire à la formation de la phase oIII durant le refroidissement
3. Finalement, une phase m se forme à haute température.

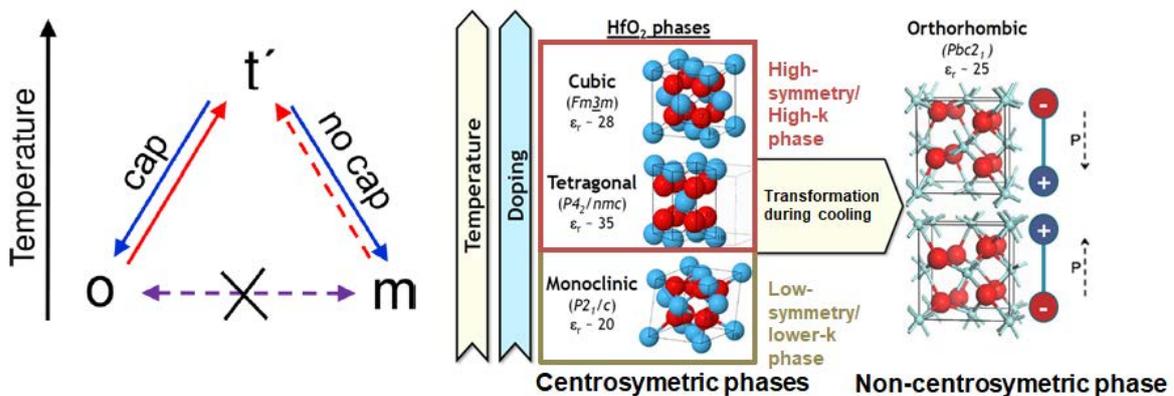


FIGURE IV.22 – A gauche : représentation schématique des transitions de phases qui semblent se produire entre la oIII-phase (FE), la t' -phase et la m-phase. [220] A droite : apparition des phases avec la température et le dopage et transition de phase $t \rightarrow o$ III durant le refroidissement. [219]

B - 4)c.β] Modification du confinement

Les travaux de Kim et al. [245] montrent que lorsque l'on change l'épaisseur de l'électrode, on change son rayon de courbure en fonction de la contrainte exercée par le substrat. Ils ont alors testé trois épaisseurs différentes pour l'électrode supérieure. En utilisant un profilomètre pour la mesure de contrainte, ils sont alors capables de mesurer le rayon de courbure de l'échantillon en fonction de l'épaisseur de la TE en TiN. La figure IV.23 a été retracée à partir de leurs données. Lorsque le rayon de courbure augmente, on augmente la contrainte en tension. Ainsi, augmenter la contrainte en tension sur le TiN conduit à obtenir plus de phase oIII et une P_r plus élevée.

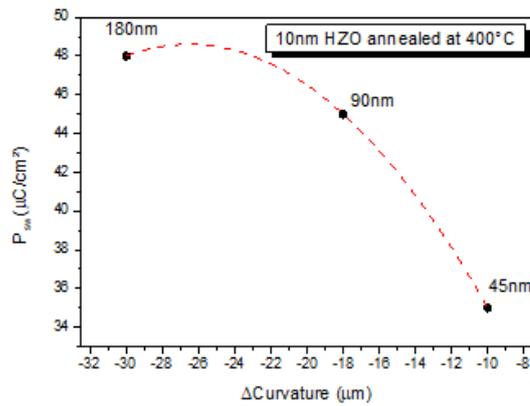


FIGURE IV.23 – P_{sw} en fonction du rayon de courbure tracé à partir des données. [245] La courbe en pointillé rouge correspond à une interpolation de Lagrange avec un polynôme d'ordre 2. Les épaisseurs données en nm sur la figure correspondent à l'épaisseur de TiN TE.

Les travaux de Park et al. [246] étudient l'effet de l'orientation cristallographique sur les propriétés ferroélectriques de HZO. Dans ce but, ils remplacent successivement l'électrode supérieure puis inférieure par une électrode de Pt comme on peut le voir sur la figure IV.24. En effet, le Pt est orienté très fortement (111) tandis que, on l'a vu, le TiN est poly-orienté. Ils montrent alors qu'utiliser une électrode de Pt BE inhibe la ferroélectricité et utiliser une électrode Pt TE diminue les propriétés électriques. On peut cependant contester leur interprétation des résultats. En effet, le Pt et le TiN ne créent pas du tout les mêmes interfaces. Pt aurait plutôt tendance à créer une interface métallique, tandis que le TiN aurait tendance à créer une interface oxyde et donc à créer des lacunes d'oxygène.

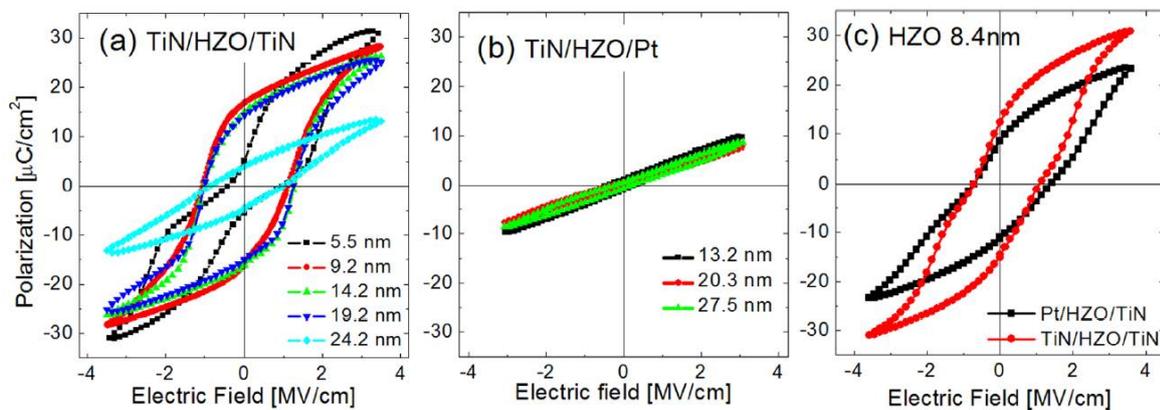


FIGURE IV.24 – Comparaisons des caractéristique P-E entre des structures (a) TiN/HZO/TiN/Si(substrat) (b) TiN/HZO/Pt/Si(substrat) et (c) TiN/HZO/TiN/Si(substrat) (en rouge) et Pt/HZO/TiN/Si(substrat) (en noir). [246]

Plusieurs articles dont par exemple [200, 257] ont testé des dépôts PMA ("post metallization annealing") ou PDA ("post deposition annealing"). Le processus PMA consiste à recuire l'échantillon une fois tous les dépôts effectués, le processus PDA consiste à recuire l'échantillon avant le dépôt des électrodes supérieures. Chernikova et al. [257] ont montré que lorsque HZO cristallisait en PMA plutôt qu'en PDA l'échantillon possédait un pic o(111)/t(101) plus important et une polarisation rémanente plus élevée (cf. figure IV.25).

A noter que lorsque l'on regarde le programme de l'ISAF 2019, [347] on remarque qu'un grand nombre de présentations concernaient les aspects de contrainte (interne ou par les électrodes) sur les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 .

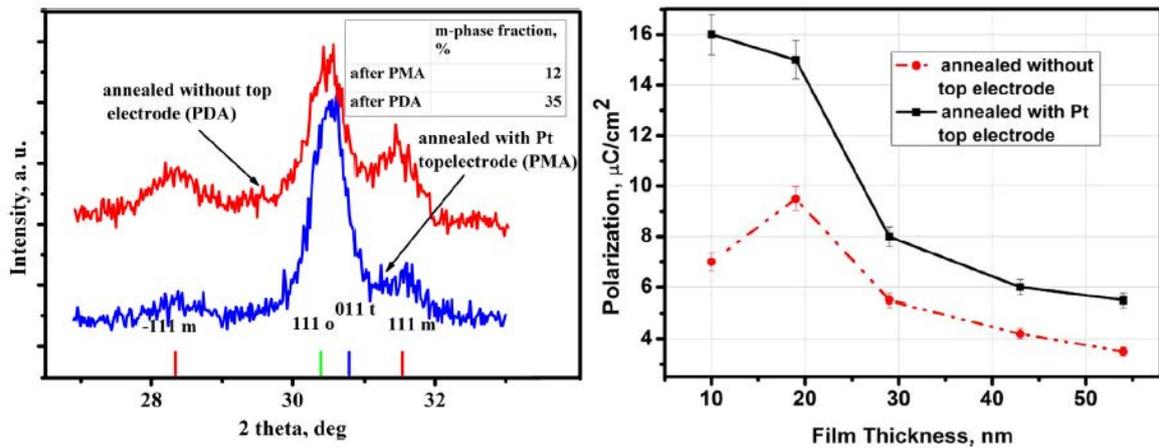


FIGURE IV.25 – A gauche : diffractogramme d'échantillons de TiN/HZO/Pt recuits avec électrodes supérieures de Pt (PMA) et sans électrode supérieure de Pt (PDA). A droite : comparaison de la polarisation rémanente en fonction de l'épaisseur des films pour les deux types d'échantillons. [257]

B - 4)c.γ] Diagramme de phase

Compte tenu de tout ce que l'on a déjà vu jusqu'ici, Mikolajick et al. [213] en s'inspirant des travaux de [211], proposent le diagramme de phase figure IV.26, la phase AFEL n'apparaissant que pour les dopants ayant un rayon atomique inférieur à celui du Hf.

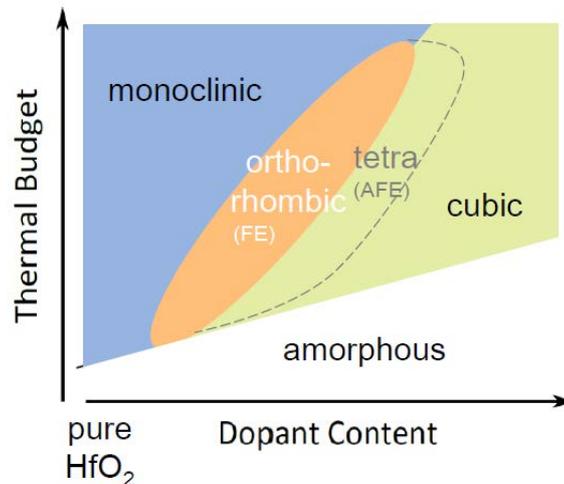


FIGURE IV.26 – Modèle qualitatif des transitions de phase du HfO_2 influencées par les paramètres principaux du process. [211, 213]

Notons néanmoins que Shimizu et al. [249] interprètent différemment le diagramme de phase. Les auteurs effectuent une croissance de HZO par MOCVD. Le film est amorphe après dépôt puis recuit de 550 à 750 °C. Comme on peut le voir figure IV.27, ils observent le pic o(111)/t(101) pour toutes les températures. On voit que les pics m(-111) et m(111) augmentent avec la température et deviennent de plus en plus fins. On peut en déduire que la fraction de phase m semble augmenter avec la température. En ce qui concerne la P_r , elle augmente puis diminue selon le diagramme de la figure IV.27. Enfin, ϵ_r est maximal pour 550 °C et diminue de façon constante avec l'augmentation de la température. Ainsi pour les auteurs, on a les transition : amorphe $\rightarrow t \rightarrow o\text{III} \rightarrow m$ avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température semble favoriser la phase monoclinique, qui est la plus stable thermodynamiquement.

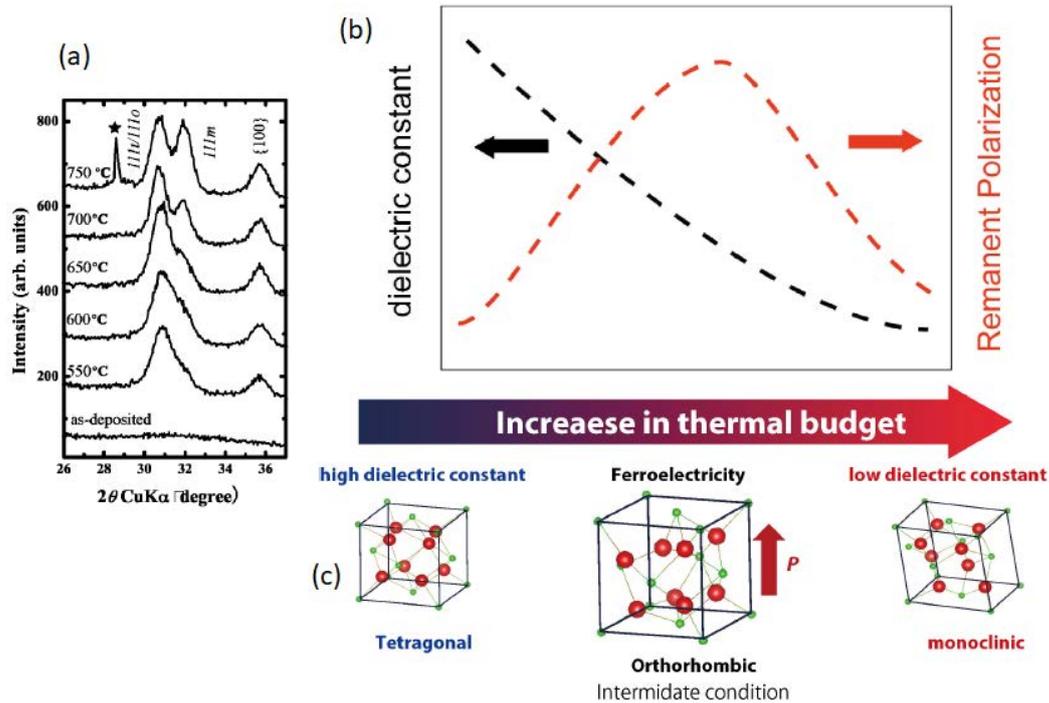


FIGURE IV.27 – (a) : diffractogramme d'échantillons TiN/HZO/TiN recuits à différentes températures. (b) Polarisation et constante diélectrique en fonction du budget thermique et (c) diagramme de phase déduit. [249]

B - 4)c.δ] Modèle thermodynamique et modèle cinétique

Modèle Thermodynamique :

D'après un article paru en 2019 dans *Advanced Materials*, Park et al. [244] discutent les origines thermodynamiques et cinétiques de la formation de la phase métastable oIII. Au début de l'article, un modèle thermodynamique est présenté. Ce modèle est basé sur la considération d'énergie de surface/interface/joints de grain (parois entre les domaines cristallins ou amorphes). Or, le modèle présente un premier problème : la quantité idéale de dopants nécessaires expérimentalement est 50 % tandis qu'elle est de 70 % pour le modèle. Deuxièmement, la gamme d'épaisseur où il est possible de stabiliser la phase oIII n'est pas la même pour l'expérience et la théorie. Expérimentalement, on peut aller jusqu'à 20 – 25 nm d'après les auteurs et théoriquement on ne devrait même pas pouvoir atteindre les 15 nm. Ceci est montré figure IV.28. Ce désaccord entre expérience et théorie les conduit à considérer d'autres facteurs d'origine cinétique.

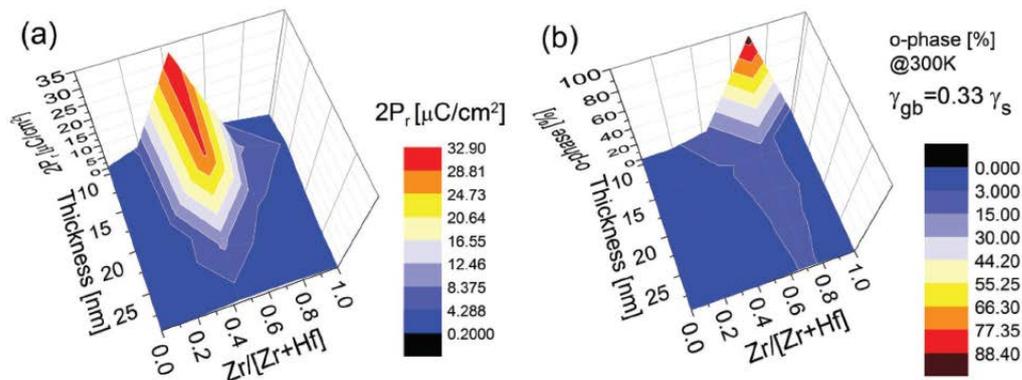


FIGURE IV.28 – (a) Valeurs de $2P_r$ expérimentales en fonction de l'épaisseur et de la concentration de dopants pour des échantillons TiN/HZO/TiN. (b) Simulation : fraction de la phase orthorhombique attendue théoriquement basée sur un modèle d'énergie interface/paroi de grain en fonction de l'épaisseur et de la concentration de dopants. [244]

Modèle Cinétique :

Dans [161], les auteurs semblent observer de faibles pics o(111)/t(101) juste après dépôt (avant recuit). Ils estiment alors la taille des cristallites à ≈ 2 nm de rayon. Ces cristallites sont alors dans la phase oIII ou t. Compte tenu de ce qui a été vu précédemment, ils pensent que tous les grains passent dans la phase tétragonale à haute température, qu'ils soient avant recuit t, oIII ou amorphe. Lors du refroidissement la transition censée s'opérer $t \rightarrow m$ ne peut s'effectuer du fait d'une barrière d'énergie, qui serait due au confinement mécanique. Cependant, cette barrière peut être franchie si l'énergie apportée au système est suffisamment élevée, i.e. si on augmente la température. Une température de recuit trop élevée pourrait donc conduire à détériorer la ferroélectricité en favorisant la phase m. De nouveaux germes de nucléation $t \rightarrow$ oIII apparaissent alors. Le rayon des grains oIII est alors d'environ 5-6 nm. Tout ceci est résumé avec la figure IV.29.

En conclusion, les auteurs suggèrent que la phase amorphe juste après dépôt et avant recuit est en fait essentiellement constituée de ces petits grains t et qu'il faut optimiser le processus afin d'empêcher de faire croître la phase m.

Remarquons que les expériences de Park consistent souvent à modifier la température, mais l'énergie thermique apportée au système dépend aussi de la rampe de température (en $^\circ\text{C}/\text{s}$) et du temps de recuit (en s).

On voit donc qu'en dépit de nombreuses avancées, les modèles de simulation peinent encore à expliquer complètement les transitions de phase qui s'opèrent pendant le recuit.

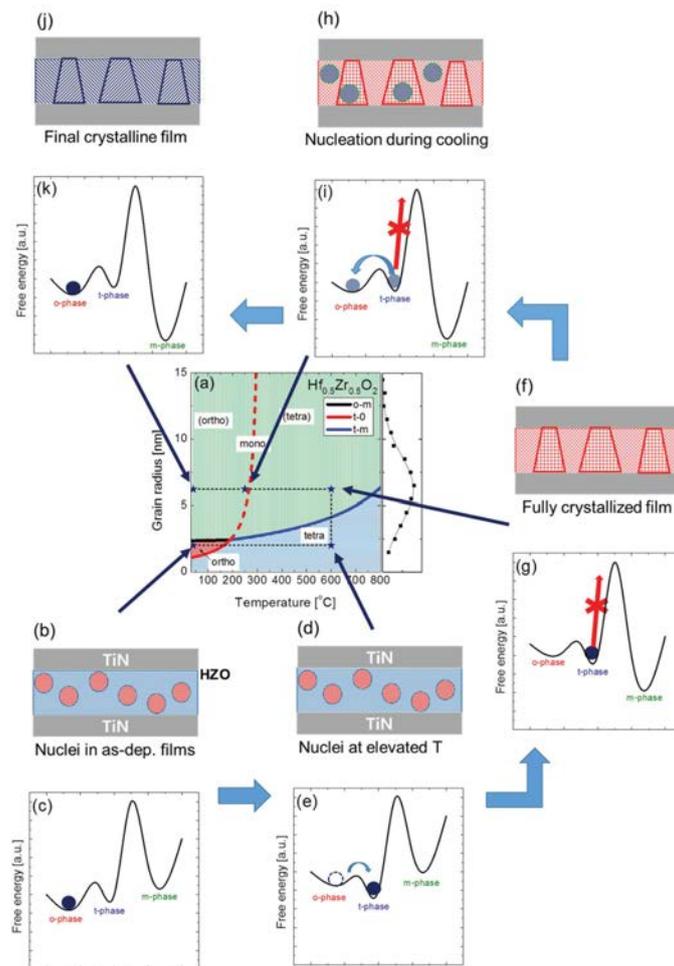


FIGURE IV.29 – (a) Diagramme de phase schématisé pour 9,2 nm de $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ en fonction de différentes tailles de rayons des grains et de la température. (b),(d),(f),(h),(j) Schéma et (c),(e),(g),(i),(k) courbe d'énergie libre des cristallites, servant à décrire les situations du film avant et pendant le procédé de recuit rapide afin de cristalliser le film. [244]

B - 4)d] Tests réalisés avec d'autres électrodes

Le tableau IV.6 recense les différentes électrodes, autres que TiN, qui ont été testées dans la littérature.

Electrodes	Sources
Pt	[246, 247, 252, 255, 257]
TaN	[211, 272]
Ir	[250, 253, 254]
RuO ₂	[251]
W	[247, 248]
Pd	[255]
Au	[247]
Ta	[247]
Ni	[255, 256]
Ru	[256]

TABLEAU IV.6 – Electrodes supérieures ou inférieures testées dans la littérature

Parmi ces électrodes nous avons déjà vu dans les articles cités auparavant TaN, figure IV.20, et Pt, figures IV.24 et IV.25. Nous avons vu que le Pt ne permettrait d'obtenir des échantillons ferro-électriques qu'en tant qu'électrode supérieure et que le TaN modifie le comportement au cours des tests d'endurance.

Cao et al. [247] ont regardé la polarisation rémanente qu'ils peuvent obtenir pour différentes électrodes. Ils relient leurs résultats au CTE des matériaux constituant les électrodes supérieures. Pour eux la polarisation rémanente qui peut être obtenue serait proportionnelle aux CTE des matériaux comme on peut le voir sur la figure IV.30. Ceci néglige cependant les interactions chimiques aux interfaces.

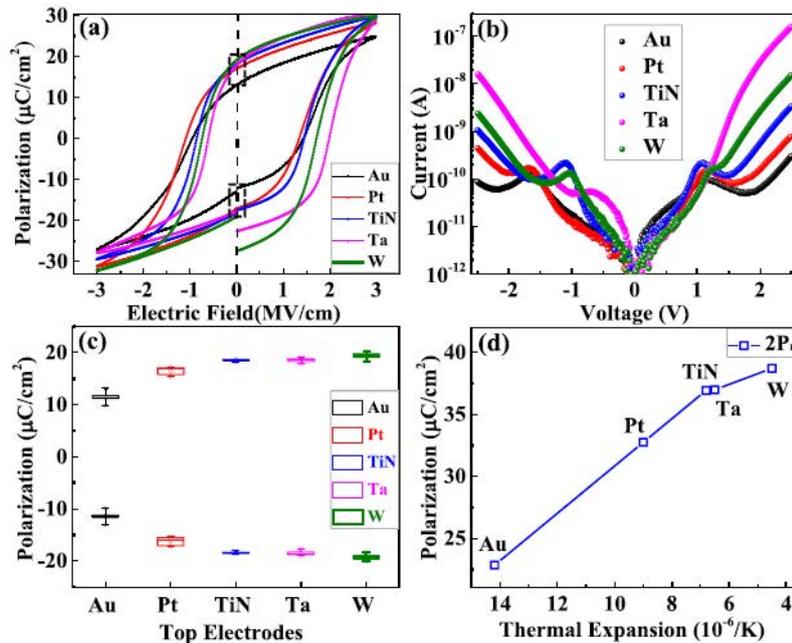


FIGURE IV.30 – (a) Caractéristique P-E pour différentes électrodes (b) courants de fuites pour différentes électrodes (c) Polarisation rémanente positive et négative pour différentes électrodes. (d) Polarisation rémanente en fonction des coefficients thermiques de chacune des électrodes. [247]

Karbasian et al. [248] en 2017 ont comparé deux échantillons : Si/HZO/TiN et Si/HZO/W. Ils ont obtenu de meilleures caractéristiques P(E) pour les échantillons Si/HZO/W. Ils expliquent ce

résultat à partir de mesures HAADF qui montrent que l'interdiffusion de Ti et de N nuisent aux propriétés ferroélectriques contrairement au cas de l'électrode en W où il n'y a pas d'interdiffusion. Ces résultats sont présentés figure IV.31. Compte de tenu du fait que N est aussi un dopant (cf. figure IV.14a), on pourrait s'attendre à ce que l'interdiffusion favorise la phase ferroélectrique. Ce n'est pourtant pas le cas dans leur expérience.

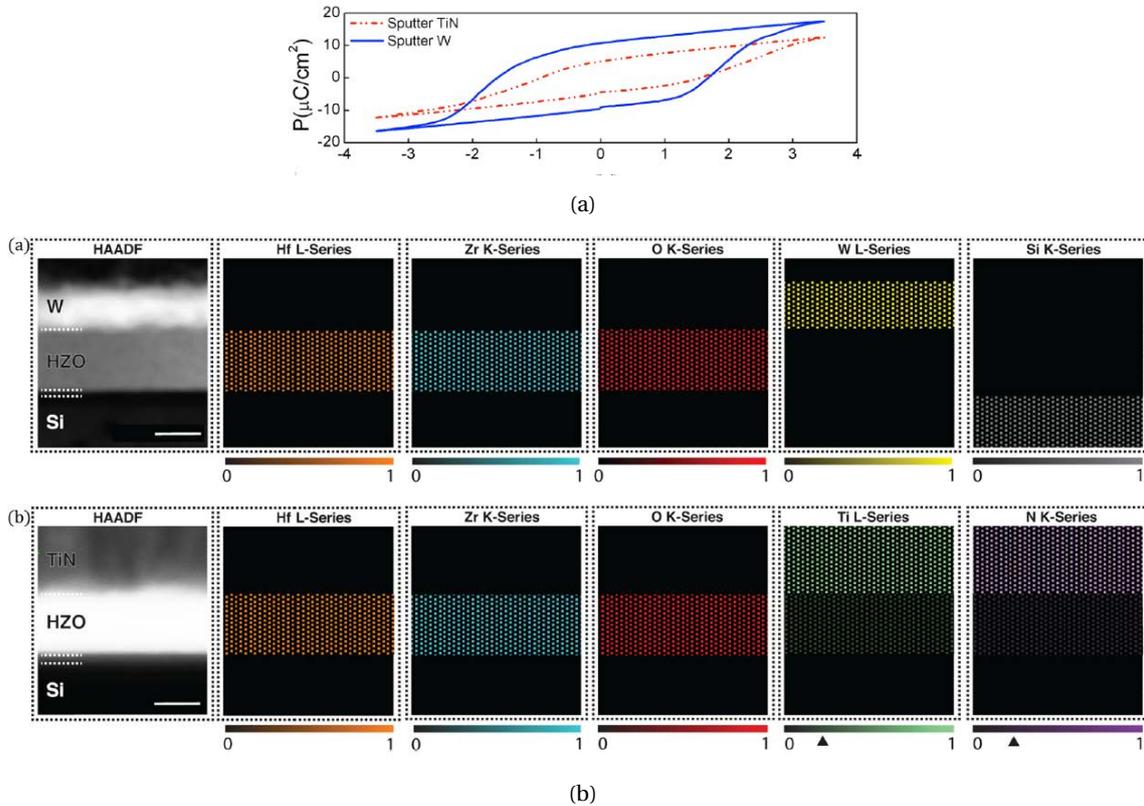


FIGURE IV.31 – (a) Caractéristique P-E pour des échantillons Si/HZO/TiN et Si/HZO/W. (b) Images HAADF des deux échantillons et étude de l'interdiffusion pour différents éléments chimiques. [248]

La figure IV.32 présente la différence de comportement entre des électrodes de TiN et RuO. Cette différence est assez surprenante, RuO étant une électrode oxyde, elle devrait normalement améliorer les performances, comme c'est le cas pour le PZT (voir les références de l'article [250]), en particulier d'endurance du HZO, l'électrode se comportant comme une source d'oxygène empêchant la formation d'un canal de fuites conduisant au claquage. Les auteurs pensent cependant que ce n'est peut-être pas le cas avec toutes les électrodes d'oxydes, mais c'est à ce jour le seul test publié avec des électrodes oxydes.

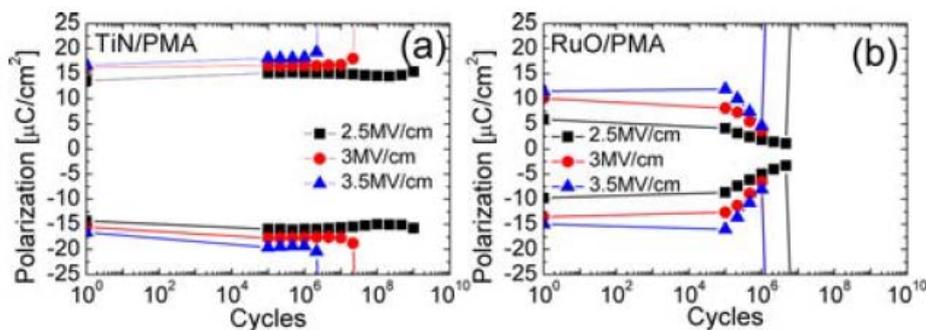


FIGURE IV.32 – (a) Tests d'endurance d'un échantillon TiN/HZO/TiN pour différentes tensions (b) (a) Tests d'endurance d'un échantillon TiN/HZO/RuO(TE) pour différentes tensions. [250]

Pour des échantillons Ni/HZO/Pt, Ni/HZO/Pd ou Pd/HZO/Pt, tous les échantillons sont ferroélectriques après recuit entre 550 °C et 750 °C tandis que seul Ni/HZO/Pd est ferroélectrique après recuit à 500 °C. En dessous, aucun échantillon n'est ferroélectrique. Dans l'article, les auteurs tentent d'expliquer en quoi leurs électrodes sont meilleures que TiN, mais les valeurs de polarisation rémanente qu'ils choisissent sont très discutables.

Beaucoup d'articles prétendent qu'ils peuvent obtenir une P_r plus élevée avec telle ou telle électrode pour telle ou telle raison. Mais d'un article à l'autre, une même électrode ne donne pas la même P_r , ni le même comportement (durant les tests d'endurance par exemple). Les relations entre les électrodes et le comportement électrique des matériaux à base HfO_2 ferroélectrique ne semblent pas encore bien établies. L'influence des paramètres qui conditionnent ou améliorent la ferroélectricité des matériaux à base HfO_2 n'est pas aujourd'hui clairement comprise.

B - 4)e] Tests réalisés avec différents substrats

B - 4)e.α] HZO polycristallin

Les travaux du groupe de Shimizu et al. ont été résumés dans l'article [249]. Leurs résultats sont présentés sur la figure IV.33. On voit sur cette figure que le substrat induit une contrainte compressive ou en tension suivant les cas. Il semble qu'une contrainte en tension augmente la polarisation rémanente tandis que la contrainte compressive la diminue. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons vu pour l'électrode supérieure, paragraphe B - 4)c.β] : pour l'électrode supérieure une contrainte en tension augmentait la P_r .

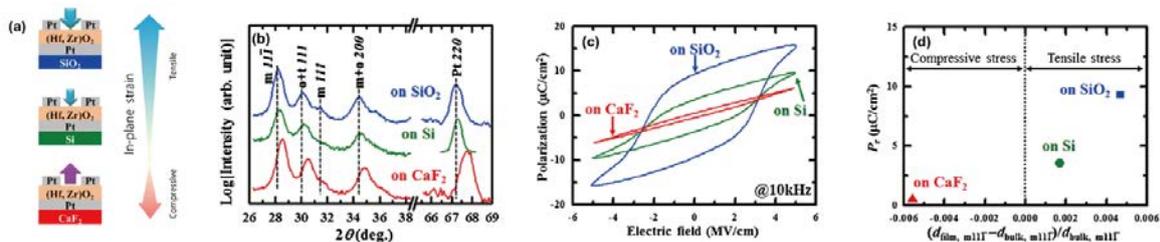


FIGURE IV.33 – (a) Contraintes exercées par différents substrats sur une structure Pt/HZO/Pt. (b) Diffractogrammes associés (c) Caractéristique P-E associée (d) P_r en fonction de la contrainte. [249]

B - 4)e.β] Epitaxie

Des travaux de plus en plus nombreux semblent avoir réussi à épitaxier des matériaux à base de HfO_2 ferroélectrique sur différentes plateformes. Parmi les travaux les plus notables, on peut citer :

- Shimizu et al. [209] ont épitaxié Y:HfO_2 sur substrat YSZ par PLD.
- Wei et al. [221] ont épitaxié HZO sur template LSMO/STO par PLD. Comme mentionné précédemment, les auteurs parlent de l'observation d'une phase rhomboédrique et n'observent pas d'effet wake-up sur leurs échantillons. Ils observent une P_r de 34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 5 nm. P_r diminue ensuite avec l'augmentation de l'épaisseur.
- Zacharaki et al. [222] ont épitaxié HZO sur Ge (avec une électrode supérieure de TiN) par MBE, et ont obtenu une P_r de 30 à 34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ après réveil. Ce qui devrait permettre de faire avancer le développement de FeFET et NC-FET, Ge étant un semiconducteur.
- Lyu et al. [223, 259, 288] ont épitaxié HZO par PLD sur template LSMO/STO [259], LNO/ CeO_2 /YSZ/Si(100) et LSMO/LNO/ CeO_2 /YSZ/Si(100) [223] et enfin sur LSMO/STO/Si(001) (le STO est déposé par MBE). [288]

A l'exception de Wei et al., tous les auteurs mentionnent la phase oIII comme la phase à l'origine de la ferroélectricité. Cet article remet en question les interprétations précédentes. Peut-être serait-il alors intéressant de reprendre certains des travaux antérieurs à cet article au regard de cette nouvelle interprétation.

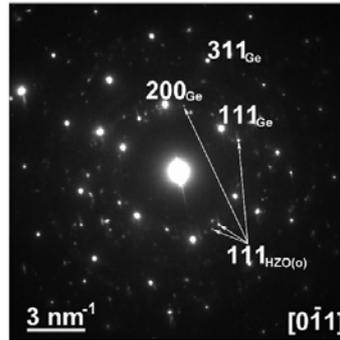


FIGURE IV.34 – Motif SAED ("Selected Area Diffraction") -obtenu par TEM- d'un échantillon Ge/HZO/TiN/Pt. [222]

B - 5] Température de Curie, type de ferroélectrique et transition de phase

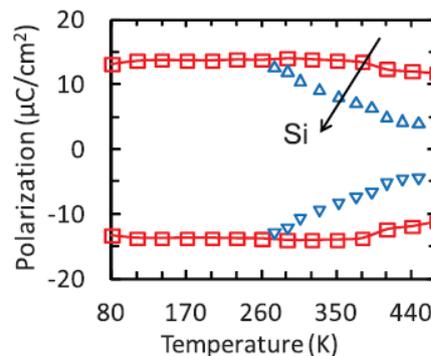


FIGURE IV.35 – Polarisation en fonction de la température de deux échantillons de Si:HfO_2 . Les carrés rouges correspondent à une hystérésis FE tandis que les triangles bleus correspondent à un échantillon avec un dopage légèrement plus important qui devient AFEL lorsque l'on augmente la température. [225]

La figure IV.35 montre que pour du Si:HfO_2 ferroélectrique, la polarisation rémanente est très stable avec la température (carré rouge sur la figure). Lorsque l'on augmente très légèrement le dopage en Si, et lorsque l'on augmente la température, à partir d'environ 260 K on observe une transition FE \rightarrow AFEL (triangle bleu) qui, en conséquence, conduit à une diminution de P_r (polarisation à $E_c = 0$). Ainsi, on remarque que la température de Curie est difficile à déterminer car elle dépend très fortement du dopage du HfO_2 . En effectuant un ajustement sur la courbe carré rouge, Schroeder et al. [225] ont estimé que cette température devait être de 550 K.

Hoffmann et al. [227] ont découvert par une analyse de la taille des grains par MEB sur du HfO_2 dopé Si à 5,6 % qu'après retrait de l'électrode supérieure, la densité de probabilité du rayon des grains s'ajustait très bien avec une distribution de Poisson. Cela leur a permis de tracer la température de Curie en fonction de la taille des grains pour 3 concentrations de Si différentes (figure IV.36). Cette température va alors d'environ 100 à 450 K.

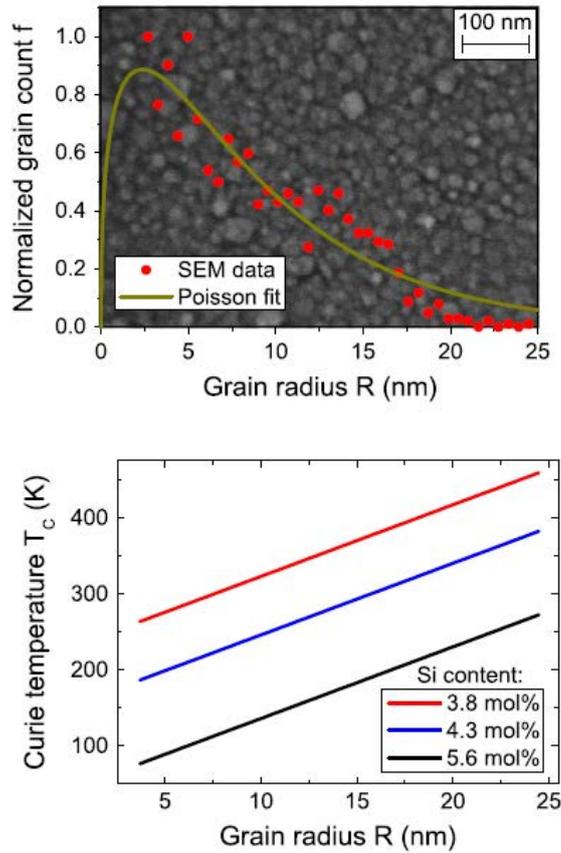


FIGURE IV.36 – En haut : Fréquence de distribution des rayons des grains (ronds rouges) extraits de mesures MEB et ajustement avec une distribution de Poisson (ligne jaune). En bas : évolution de la température de Curie en fonction de la taille des grains pour différentes concentration de Si. [227]

Nishimura et al. [226] utilisent le fait que normalement χ est censé être proportionnelle à $1/(T - T_c)$ où χ est un tenseur non-linéaire :

$$1 + \chi = \epsilon_0 \epsilon_r = C \frac{e}{S} \quad (\text{IV.3})$$

où S est la surface du condensateur et e l'épaisseur d'oxyde. Ceci conduit alors à :

$$1 + \frac{A}{(T - T_c)} = C \frac{e}{S} \quad (\text{IV.4})$$

où A est une constante quelconque. On a alors :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{\frac{S}{e} \left[\frac{1}{(T - T_c)} \right]} \quad (\text{IV.5})$$

Ce qui montre que lorsque T tend vers T_c , $1/C$ tend vers 0. Comme tout le reste est constant, on peut inverser le raisonnement et $1/C$ tend vers 0 lorsque T tend vers T_c .

Donc à partir de la valeur de $1/C$, on peut remonter à la température de Curie. La figure IV.38 montre donc la courbe $1/C$ en fonction de la température. Les auteurs trouvent alors par extrapolation des valeurs de $1/C$ une température de Curie de 500°C pour du HfO_2 ferroélectrique non-dopé.

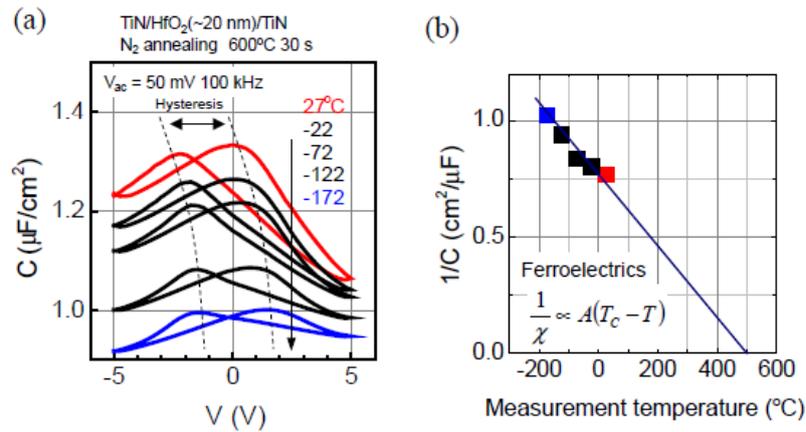


FIGURE IV.37 – (a) Caractéristiques $C(V)$ d'un échantillon $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ à différentes températures. (b) Inverse de la capacitance en fonction de la température. T_c est estimée à 500°C selon les coefficients extraits du tracé la pente linéaire. [226]

Shimizu et al. [224] ont étudié du HfO_2 dopé Y épitaxié sur YSZ. Ils regardent alors l'intensité du pic YHO-7 o(110) à environ $24,5^\circ$ (figure IV.38(a)). Ils remarquent que ce pic disparaît à environ 475°C . En traçant l'intensité de ce pic en fonction de la température, ils remarquent que la transition de phase ressemble fortement à une transition du second ordre dont la température serait alors de $T_0 = T_c = 475^\circ\text{C}$ (figure IV.38(b)).

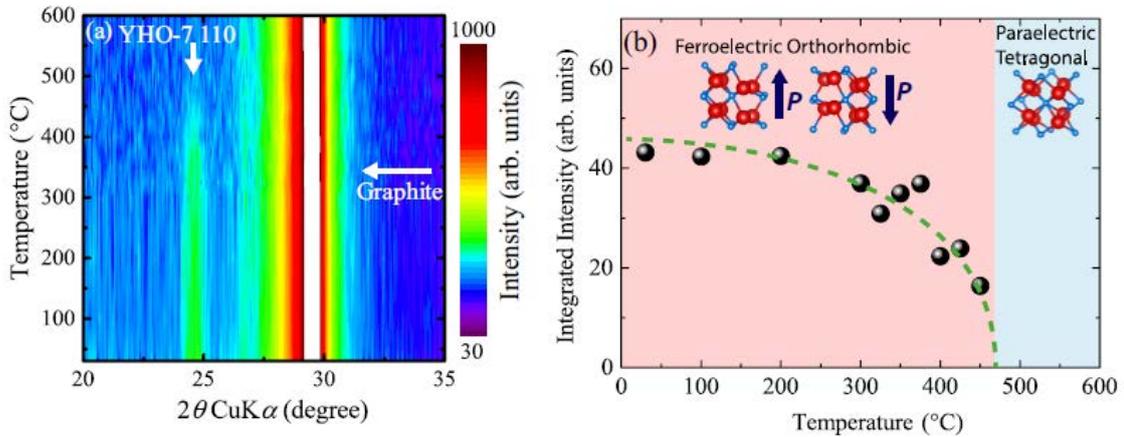


FIGURE IV.38 – A gauche : Dépendance en température du diffractogramme d'un échantillon $\text{TiN}/\text{Y}:\text{HfO}_2/\text{TiN}$ entre 20 à 35° . A droite : Intensité du pic YHO-7 o(110) en fonction de la température. [224]

On peut donc résumer l'étude de la température de Curie au tableau IV.7 :

Références	Dopants	Concentration de dopants (%)	T_c ($^\circ\text{C}$)
[225]	Si	4.4	276,5
[227]	Si	3,8 - 4,3 - 5,6	De -200 à 200
[226]	non-dopé	0	500
[224]	Y	$0,07\text{YO}_{1,5}-0,93\text{HfO}_2$	475

TABLEAU IV.7 – Détermination de la température de Curie selon différentes études.

On comprend aussi dans cette sous-section que pour observer la transition entre la phase ferroélectrique et la phase non-ferroélectrique, on s'expose à de nombreux problèmes :

- Il faut bien connaître la concentration de dopant, et, suivant cette concentration, la température de Curie peut changer de façon drastique.
- On a un matériau polycristallin et plusieurs changements de phase s'opèrent en même temps avec la température.
- Suivant le rayon atomique du dopant, on risque d'avoir deux changements de phase différents. L'analyse ne peut donc s'opérer que pour un dopant particulier et pour une concentration de dopant précise.

B - 6] Choix de Zr comme dopant

Dopant	Température de recuit optimale (°C)	Durée optimale (s)	Sources (cf. Park)
Zr	500	30	[54]
Si	1000	1-20	[54]
Al	1000	20	[54]
Y	600-1000	1-300	[54]
Gd	1000	1	[54]
Sr	800	20	[54]
undoped	600-1000	20s. (600-800°C) et 1s. (1000 °C)	[157]

TABLEAU IV.8 – Conditions de recuits pour différents dopants.

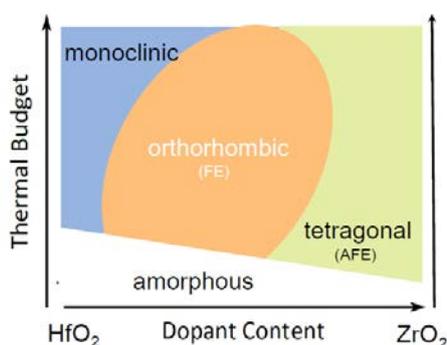


FIGURE IV.39 – Diagramme de phase du HZO en fonction de la température et de la concentration de Zr. [211, 213]

Pour cette thèse, nous avons choisi Zr comme dopant. Voici les raisons qui nous ont poussé à faire ce choix :

1. L'énergie thermique à apporter aux dispositifs, et qu'il ne faut pas dépasser en BEOL, pour l'industrie CMOS, a été estimée par STmicroelectronics et le CEA dans le projet 3εFERRO. [337] Comme expliqué plusieurs fois, cette énergie est proportionnelle à la température et aux paramètres temporels. Ainsi, ils estiment qu'il ne faut pas dépasser 450 °C et 10 min. Le HZO présente l'avantage d'avoir la température de recuit la plus basse (cf. tableau IV.8) parmi tous les dopants.
2. Le diagramme de phase "budget thermique - concentration de dopant" pour les matériaux à base de HfO_2 a été estimé comme étant celui de la figure IV.39. On voit sur ce graphique que la zone où le matériau est ferroélectrique est très étendue pour Zr en comparaison d'autres dopants. On peut aussi se référer à la figure IV.21.
3. Enfin, le ZrO_2 est déjà utilisé dans l'industrie des DRAM. [182] Ce qui permettrait de ne pas modifier les lignes de fabrication dans le cadre d'une production de masse. Notons, cependant, que c'est aussi le cas de SiO_2 et Al_2O_3 . [182]

C] Performances des composants et dispositifs à l'état de l'art

C - 1] Polarisation rémanente

Le record de polarisation rémanente a été obtenu par Müller et al. [203] en 2013 et correspond à $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour HfO_2 dopé La. Dans le même article les auteurs expliquent que pour du $\text{Al}:\text{HfO}_2$, ils ont trouvé une P_r planaire (2D) de $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le critère de Maruyama et al. [175] est donc respecté, puisque pour un ferroélectrique d'une épaisseur de 10 nm, une polarisation de 8 à $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ est suffisante. [58]

C - 2] Champ coercitif

Le champ coercitif, pour HZO, comme le montre la figure IV.40(b) diminue avec l'épaisseur d'oxyde. C'est en fait la tendance observée pour la plupart des ferroélectriques comme le montre la figure IV.40(a). L'ordre de grandeur du champ est en général de 0,5 à 2,5 MV/cm pour les matériaux à base de HfO_2 ferroélectrique.

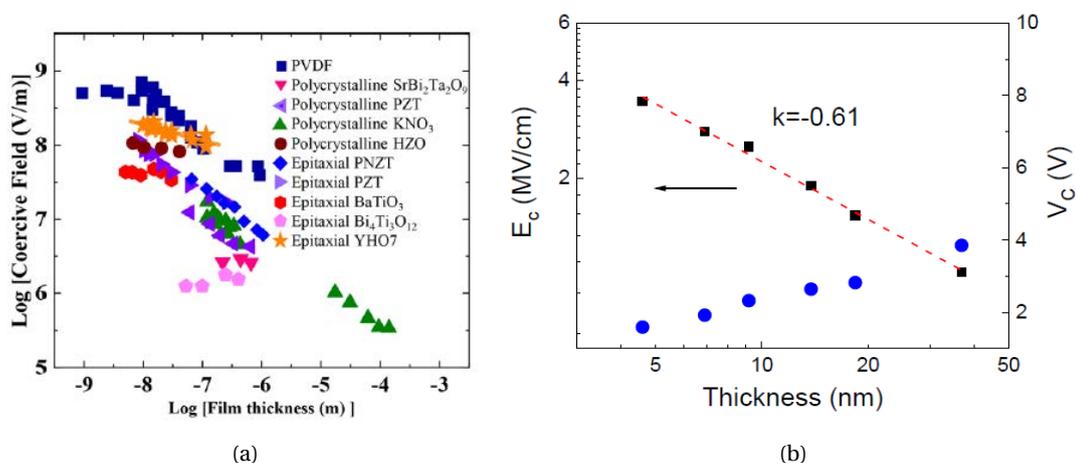


FIGURE IV.40 – (a) Logarithme du champ coercitif en fonction du logarithme de l'épaisseur. Pour l'épaisseur à $\text{Log}(10^{-9})$, on est à 1 nanomètre, et pour le champ coercitif à $\text{Log}(10^8)$ on est à 1 MV/cm. [258] (b) Champ coercitif en fonction de l'épaisseur de HZO. [259]

C - 3] Champ de claquage

Dans la littérature, pour des tests d'endurance ou de rétention, le champ électrique appliqué le plus élevé que j'ai pu trouver est de 5,7 MV/cm. [223]

Mais la plupart des auteurs effectuent des tests autour de 3 à 4 MV/cm. Or, le champ coercitif peut monter jusqu'à 2 MV/cm. Lorsque c'est le cas, il devient difficile de saturer l'échantillon sans atteindre le champ de claquage. Nous étudierons le champ de claquage au début du chapitre VII. On verra que la plupart des mesures ne permettent pas de saturer l'échantillon.

C - 4] Effet wake-up

Historiquement, la première observation d'un effet wake-up (cf. chapitre I, paragraphe B - 2)b) remonte à Sim et al. [260] et concernait les hétérostructures :

- Au/PZT/BNT/Pt/Ti/SiO₂/Si
- Au/BNT/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si

où : BNT = $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et PZT sont polycristallins.

Cependant, dans cet article, l'augmentation de P_r semble attribuable à l'augmentation des fuites, et donc du nombre de charges, avec le nombre de cycles. Rien ne prouve alors que cet effet puisse être similaire à celui observé sur HfO_2 .

En 2011, Wu et al. [261] poursuivent les travaux de Sim. et al. Ils appellent pour la première fois l'augmentation de P_r en fonction du nombre de cycles, effet "wake-up". Or, ici aussi, cet effet dit "wake-up" peut être attribué à l'augmentation des fuites et à des phénomènes de modification de la charge d'espace. Dans le même article, il note aussi que si la fréquence f diminue, P_r augmente. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

En 2012, Mueller et al. [262] sortent le premier article où l'on peut observer l'effet "wake-up". Dans l'article, les auteurs font référence à la procédure du test d'endurance effectué par Wu et al. et parlent alors de "wake-up procedure" et non pas de "wake-up effect".

Enfin, en 2013, Zhou et al. [263] sont les premiers à véritablement étudier l'effet wake-up (figure IV.41) et à le nommer ainsi. Cette fois-ci l'argument de l'augmentation des fuites n'est plus évoqué. Nous rediscuterons leurs résultats au chapitre VII.

En 2017, Fengler et al. [266] ont montré qu'il était aussi possible d'obtenir un effet wake-up sur PZT polycristallin (figure IV.42). Ainsi, cet effet ne semble pas inhérent aux matériaux à base de HfO_2 . Comme sur PZT, l'épitaxie semble permettre de supprimer l'effet wake-up, on pourrait penser que c'est aussi le cas sur les matériaux à base de HfO_2 . Pour la phase orthorhombique, ceci n'est pas clairement établi.

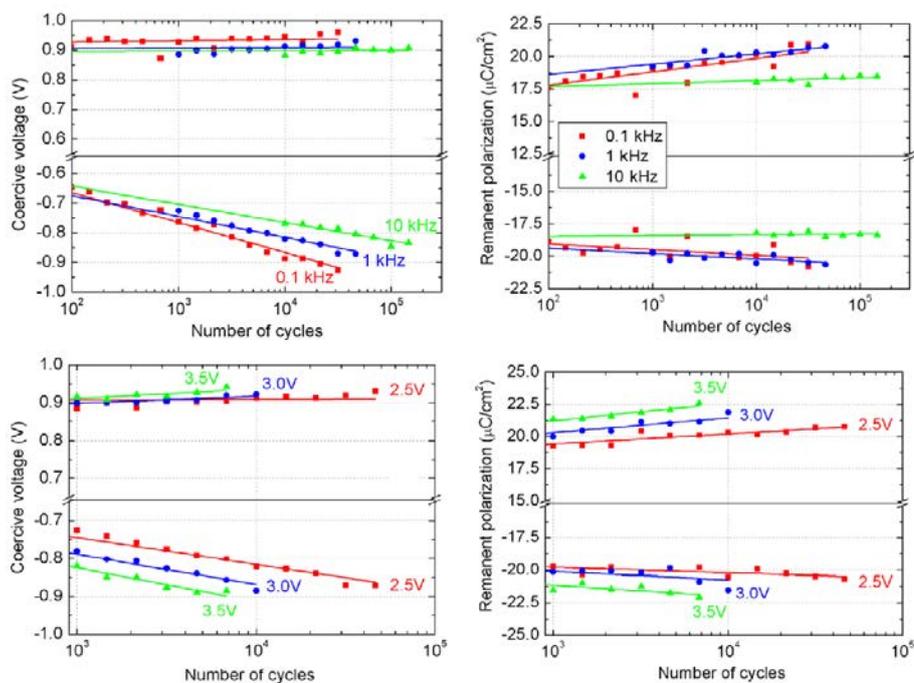


FIGURE IV.41 – Tests d'endurance en P_r et E_c en fonction (en haut) de la tension et (en bas) de la fréquence appliquées pour un échantillon $\text{TiN/Si:HfO}_2/\text{TiN}$. [263]

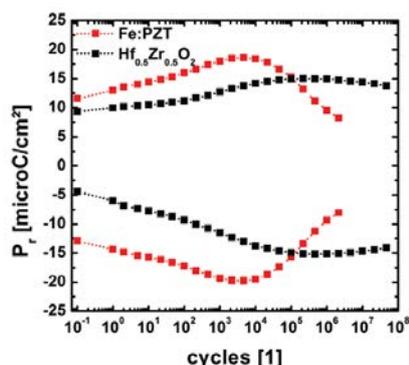


FIGURE IV.42 – Tests d'endurance pour HZO et PZT polycristallins. [266]

C - 5] Fatigue et Endurance

Le tout premier phénomène de défaillance à avoir été évoqué pour les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 est plutôt le problème d'endurance. Le record d'endurance a été obtenu pour un HZO dopé La (HZLO) [264] et est de 4×10^{10} cycles. Et nous l'avons vu, pour fabriquer une mémoire qui réponde à un cahier des charges industriel, il faut au moins 1×10^9 cycles. La plupart des matériaux à base de HfO_2 ferroélectrique claquent avant ce nombre de cycles. En comparaison, un PZT monocristallin, par exemple, est stable, i.e. il ne présente pas d'effet wake-up et la fatigue n'intervient qu'à partir de 1×10^{13} à 1×10^{15} cycles, selon [265]. Enfin, on peut voir sur la figure IV.43 que, en dépit du fait que HZLO détient le record d'endurance, HZLO présente un plus fort effet wake-up que HZO.

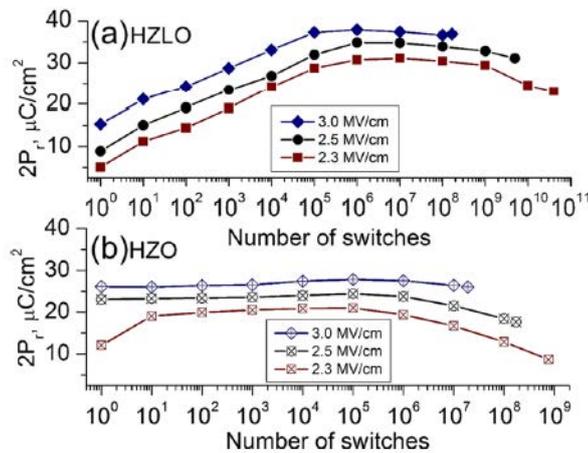


FIGURE IV.43 – Tests d'endurance pour un échantillon TiN/HZO/TiN et TiN/HZLO/TiN pour différentes tensions. [264]

C - 6] Rétenion

La rétention consiste à étudier l'évolution de $2P_r$ au cours du temps, afin de savoir si l'information stockée dans la FRAM est conservée. Les articles suivants [162, 203, 256, 267–269, 287, 288], dans le cas du HZO, mentionnent une longue rétention parfois sous chauffage comme c'est le cas de la figure IV.44.

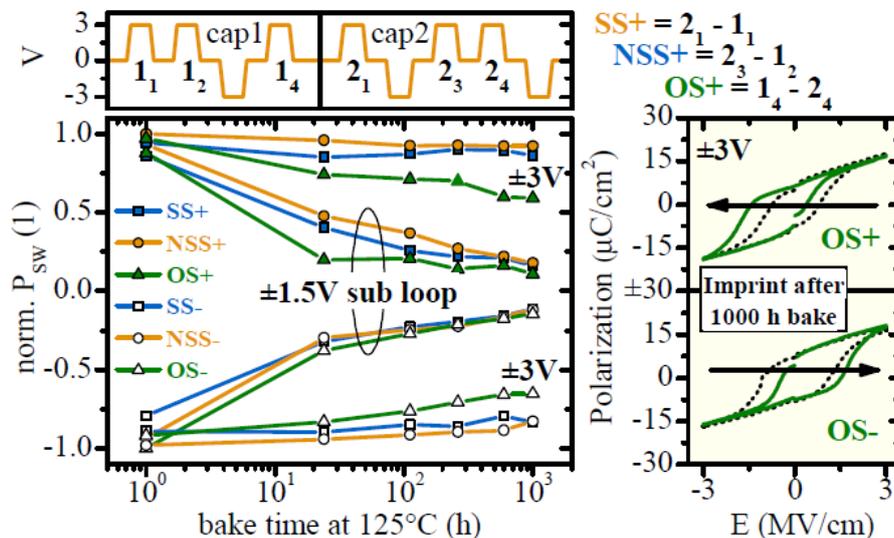


FIGURE IV.44 – À gauche : Tests de rétention d'un échantillon TiN/HZO/TiN selon différents schémas d'application d'impulsions de tension. À droite : imprint après recuit. [203]

Cependant, seulement deux des articles mentionnent explicitement une rétention d'une durée de plus de 10 ans [268, 288] (cf. figure IV.45). Et cette rétention, dans ces deux cas, est mesurée pour une tension de 4 V minimum. Or, si on s'en réfère à notre tableau chapitre II section D - 6)e], on souhaiterait avoir une tension d'opération inférieure ou égale à 3 V à 85 °C. Donc même si les tests effectués jusqu'ici laissent penser qu'une rétention de 10 ans à 3 V ou moins et 85 °C est possible, il n'y a pas encore eu un test explicite pour le prouver.

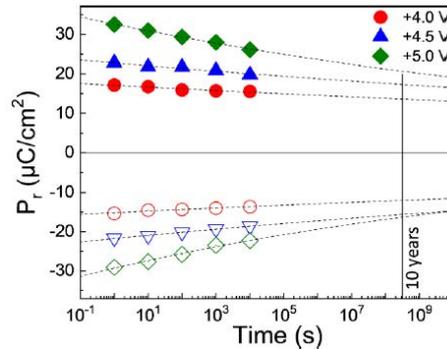


FIGURE IV.45 – Tests de rétention d'un échantillon Si/STO/LSMO/HZO/Pt. [288]

C - 7] Imprint

L'imprint a été défini au chapitre I, paragraphe B - 2)e]. C'est un phénomène étudié depuis longtemps sur tous les ferroélectriques. L'imprint peut avoir lieu lors des tests d'endurance, mais aussi lors des tests de rétention :

- Endurance : les courbes de la figure IV.41 montrent que le champ coercitif augmente avec le nombre de cycles.
- Rétention : sur la figure IV.44, lorsque l'on termine par une impulsion positive (polarisation positive), le cycle d'hystérésis, et donc le champ coercitif se déplace vers les valeurs négatives et inversement.

Ces deux observations seront rediscutées au chapitre VII.

C - 8] Courant de fuites

Nous avons défini comme objectif, au chapitre II section D - 6)e], une densité de courants de fuites inférieure à 1×10^{-7} A/cm². Comme on peut le voir sur la figure IV.46, à 1V cet objectif peut être atteint d'après les résultats de [273].

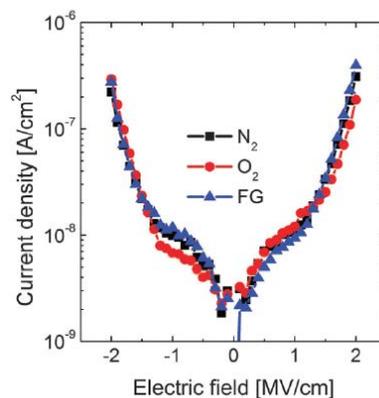


FIGURE IV.46 – Densité de courants de fuites en fonction du champ électrique appliqué pour différents types de recuits. [273]

D] Les origines des défaillances dans les matériaux à base de HfO₂

D - 1] Une origine commune?

Il existe trois hypothèses pour expliquer l'effet wake-up observé pour les matériaux à base de HfO₂ ferroélectrique :

- Une redistribution des lacunes d'oxygènes
- Un changement de phase ($m \rightarrow oIII$ ou $t \rightarrow oIII$)
- Des phénomènes de piègeage

Une des difficultés quant à la compréhension de l'effet wake-up est que ces 3 phénomènes pourraient se superposer. Ils ne sont pas actuellement en contradiction. De plus, ils pourraient bien expliquer l'ensemble du comportement électrique des matériaux à base de HfO₂ ferroélectrique et pas uniquement l'effet wake-up. Par exemple, les lacunes d'oxygène sont censées favoriser la fatigue, qui mène au claquage, et donc à une endurance limitée (cf. paragraphe D - 2)c]). La recherche sur les mécanismes de défaillance est une des plus actives actuellement en ce qui concerne les matériaux à base de HfO₂.

D - 2] Lacunes d'oxygène

D - 2)a] RRAM

Le mouvement des lacunes d'oxygène est déjà exploité par les mémoires RRAM. Mais dans le cas des mémoires RRAM, pour favoriser le mouvement de ses lacunes, et créer un mécanisme filamentaire, i.e. créer un filament de Hf que l'on vient construire puis détruire afin de modifier la résistance de la mémoire, on utilise des électrodes asymétriques, comme par exemple des électrodes Pt et TiN. Dans le cas d'électrodes symétriques, peut-on avoir un mécanisme similaire au mécanisme filamentaire qui nuirait à notre composant mémoire? Un article de Max et al. [158] étudie l'interaction entre mécanisme de modification de la résistance et ferroélectricité sur un échantillon de TiN/HfO₂/Pt. Les auteurs commencent par mettre l'échantillon dans un état de fatigue, qui, pour des couches oxydes, est censé être caractérisé par une forte augmentation des lacunes d'oxygène, [158] puis ils démontrent qu'il est possible d'effectuer un changement de résistance entre un état de résistance "haute" et "basse" par création et destruction d'un mécanisme a priori filamentaire. Dans un état de résistance haute, donc avec rupture du filament, les auteurs montrent qu'ils arrivent à obtenir le même comportement ferroélectrique. Ceci laisse penser que le mécanisme à l'origine de la fatigue dans les matériaux ferroélectriques à base de HfO₂ est bien un mouvement des lacunes d'oxygène. Comme ce mécanisme a été mis en évidence après réveil de l'échantillon, on pourrait supposer que c'est un mécanisme similaire qui est à l'origine de l'effet wake-up.

D - 2)b] XPS et interfaces TaN

Lomenzo et al. [272] ont caractérisé des échantillons de Si:HfO₂ entre des électrodes de TaN BE et TE. Par XPS, ils observent qu'aux deux interfaces BE/Si:HfO₂ et Si:HfO₂/TE de l'azote est incorporé à la couche Si:HfO₂, tandis que seul l'interface BE/Si:HfO₂ est oxydée. Les auteurs supposent alors que l'oxygène du Si:HfO₂ est pompé par la couche de TaN, créant ainsi des lacunes d'oxygène chargées positivement (VO²⁺) et des dipôles N-VO²⁺-N à l'interface inférieure BE/Si:HfO₂ où l'oxygène a été pompé par le TaN. Ceci cause une différence d'écrantage entre les 2 interfaces avec création d'un champ électrique interne. Les domaines ferroélectriques auraient alors tendance à vouloir se polariser loin de la BE. Pour les auteurs, au cours des tests d'endurance, une redistribution de charge s'effectue. Cette redistribution de charge pourrait induire des changements de phase puisque, comme on l'a vu dans la partie B - 3], une faible concentration d'oxygène est censée conduire à une prédominance des phases t et o sur la phase m. Ainsi, on observe une modification de la permittivité diélectrique au cours des tests d'endurance (voir aussi figure IV.48). Enfin,

les auteurs de l'article pensent que la cinétique est dominée par un modèle NLS (cf. chapitre I, section B - 2)a) dont nous rediscuterons plus tard.

D - 2)c] Modèle de claquage diélectrique

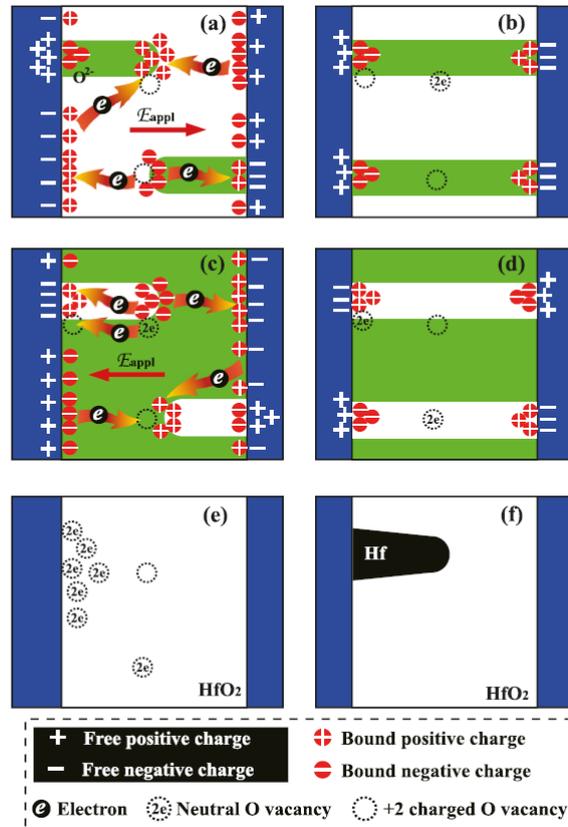


FIGURE IV.47 – Modèle de claquage diélectrique d'un HfO_2 ferroélectrique. [270]

Xue et al. ont proposé un modèle de claquage diélectrique du HfO_2 ferroélectrique dans [270]. Le mécanisme proposé est décrit figure IV.47. Ce modèle consiste en la charge et la décharge de lacunes d'oxygène lorsqu'au fur et à mesure du test d'endurance. Ce mouvement de charge et décharge des lacunes entraînent la progression d'un filament de Hf métallique depuis une interface vers l'autre jusqu'au claquage du condensateur.

D - 2)d] Analyse des courants de fuites

Pour Islamov et al. [271], les lacunes agissent comme des centres de localisation de charge. Les auteurs en analysant les courants de fuites déduisent que ce courant est dû à de l'effet tunnel entre pièges assisté par des phonons. A partir de ce constat, Islamov et al. en concluent qu'il y a bien une dynamique de piégeage/dépiégeage de charge aux niveaux des interfaces comme dans le modèle de Xue et al. (figure IV.47).

On a finalement un paradoxe entre le fait que les lacunes favorisent la phase orthorhombique qui donne naissance à la ferroélectricité, mais conduisent à des mécanismes de défaillance pour la mémoire.

D - 3] Changement de phase

D - 3)a] Tests C-V

Comme on peut le voir sur la figure IV.48, ϵ_r diminue au cours des tests d'endurance. Ceci indiquerait, selon les auteurs, un changement de phase. [274] Cependant, on ne sature pas complè-

tement l'échantillon pour éviter son claquage. Autrement dit, la partie diélectrique de ϵ_r pourrait bien être constante et seule la partie ferroélectrique serait modifiée. L'origine de la diminution de ϵ_r est-elle vraiment due à un changement de phase? Nous en rediscuterons au chapitre VII.

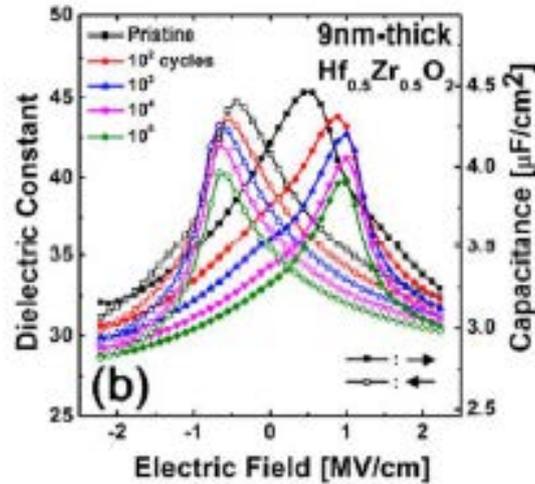


FIGURE IV.48 – Caractéristique C-V pour différents nombres de cycles. [274]

D - 3)b) TEM

Selon [275] qui retrace les travaux de [276] sur des échantillons de $\text{TiN}/\text{Gd}:\text{HfO}_2/\text{TiN}$, et comme on peut le voir sur la figure IV.49, la phase *m* décroît lors des tests d'endurance, tandis que la phase *o* croît. Les grains adjacents à l'interface avec l'électrode ont tendance à relaxer dans une phase *t* quelles que soient les conditions, bien que les grains agencés dans cette phase semblent plus nombreux pour l'état primitif, i.e. avant les tests d'endurance ("pristine" en anglais). Ceci pourrait expliquer la diminution de ϵ_r . Les auteurs en concluent alors que le changement de phase $t \rightarrow o$ aurait plus d'influence que le changement $m \rightarrow o$ sur l'échantillon.

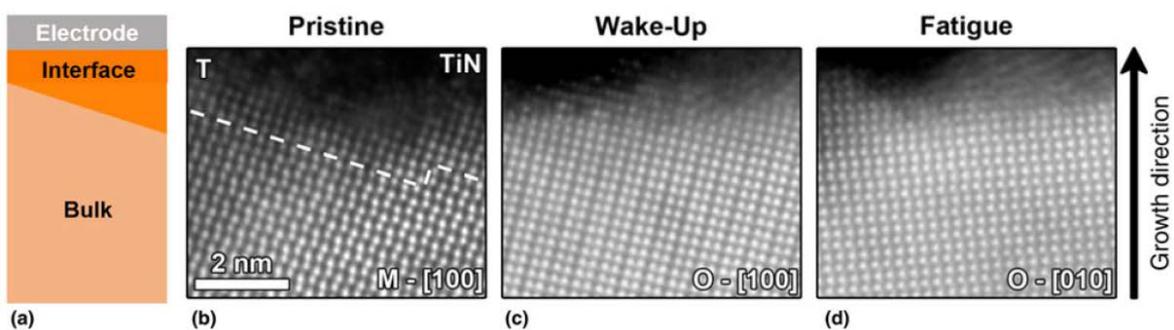


FIGURE IV.49 – Images TEM de HZO/TiN pour différents états du test d'endurance. [58]

D - 3)c) PFM

Mêlant PFM à travers l'électrode de TiN et technique TEM, Chouprik et al. [277] ont réveillé un échantillon par PFM tout en observant les changements de phase par TEM. On peut voir sur les motifs SAED la disparition de la phase monoclinique. Les analyses couplées PFM et TEM indiquent donc une transition $m \rightarrow o$.

Dans le même article, les auteurs montrent aussi que le renversement du vecteur polarisation se fait par nucléation et croissance des domaines de polarisation opposée (cf. sous-section suivante et chapitre I, sous-section B - 2)a).

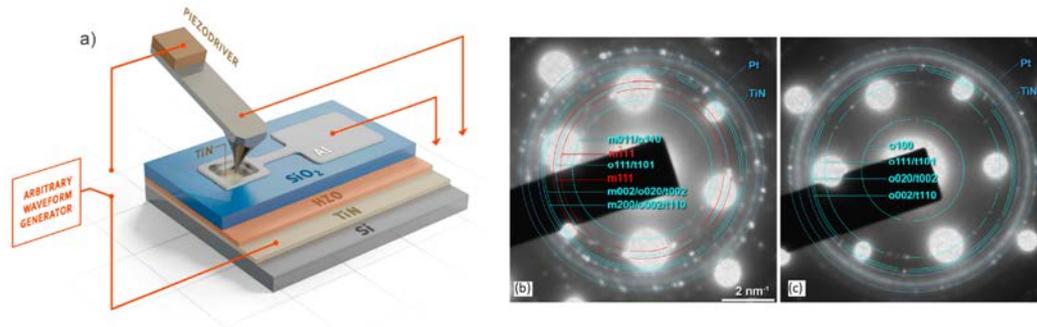


FIGURE IV.50 – A gauche : schéma de l'échantillon et du dispositif PFM. A droite : motif SAED de l'échantillon au niveau de la pointe. [277]

D - 4] Phénomènes de piégeage : imprint

Higaishi et al. [289] reprennent les mesures de Müller et al. (figure IV.44) en effectuant un chauffage de l'échantillon. Après et avant chauffage, ils observent un imprint du cycle d'hystérésis (figure IV.52). Après quelques impulsions électriques supplémentaires, ils reviennent au cycle de départ.

Nous avons vu au chapitre I, sous-section B - 2)a] que selon Higaishi et al., on peut classer les modèles d'imprint en deux catégories : les modèles de piégeage [156, 278–280] et les modèles qui ne sont pas des modèles de piégeage. Parmi ces derniers, on trouve le modèle de couche graduée [278] et le modèle d'injection de charge [281, 282]. Higaishi et al. ajoutent que le renversement des domaines est généralement considéré comme provenant soit d'une expansion des parois de domaine soit de la nucléation de nouveaux domaines. Cela mène alors soit à un modèle de piégeage des parois [278, 279], soit d'un modèle de piégeage de germination [156]. Deux modèles cinétiques de renversement de la polarisation dans les ferroélectriques peuvent alors être appliqués : le modèle KAI [61, 283, 284] et le modèle NLS [285, 286].

Les résultats d'Higaishi et al. supportent le modèle de piégeage des domaines par piégeage de germination de domaine direct ou indirect.

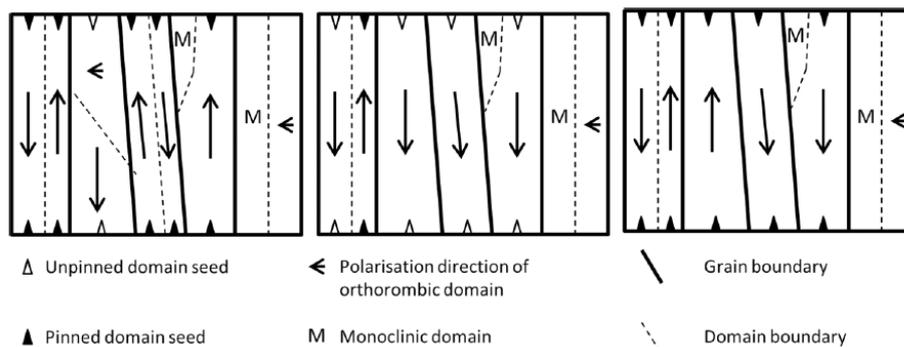


FIGURE IV.51 – Modèle pour différents états du HZO au cours des tests d'endurance. [156]

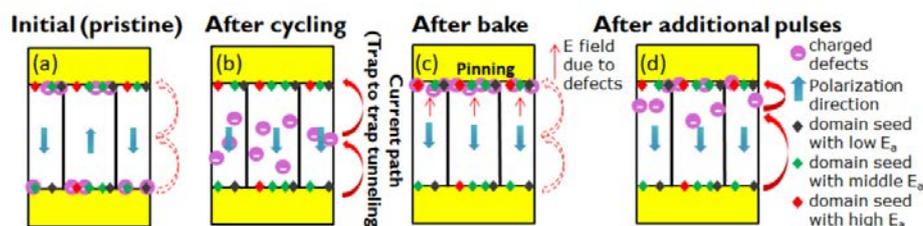


FIGURE IV.52 – Modèle d'imprint d'Higaishi et al. [289]

E] Techniques de croissance des matériaux ferroélectriques à base de HfO₂

Nous allons ici décrire les avantages qu'il peut y avoir à utiliser la pulvérisation cathodique magnétron et les raisons qui nous ont poussé à utiliser cette technique.

Technique de croissance	Première utilisation de la technique : références (années de publication l'article)
ALD/MOCVD	[10] (2011)
Sputtering	[208] (2012)
CSD	[252] (2014)
PLD	[209] (2015)
MBE	[222] (2019)

TABLEAU IV.9 – Techniques de croissance de matériau à base de HfO₂ ferroélectrique. On cite ici uniquement le premier article qui a démontré que cela était possible.

Différentes techniques de croissance ont été utilisées successivement au cours des années (cf. tableau IV.9).

En septembre 2018, nous dénombrons, dans [230], plus d'une trentaine d'articles ayant réalisé des dépôts de HZO par ALD ou MOCVD, contre 4 par co-pulvérisation et 4 par pulvérisation avec une cible unique. Et lorsque j'ai commencé cette thèse, en 2016, il n'y avait même que 2 articles ayant étudié le dépôt de HZO par pulvérisation cathodique magnétron. [228, 229] Or, les résultats de [229] étaient objectivement peu convaincants quant à la nature ferroélectrique de leurs échantillons et les résultats de [228] avaient été obtenus sur YSZ, ce qui empêche de les comparer avec ce qui se fait en ALD, i.e. des dépôts sur TiN. Pourtant, la pulvérisation cathodique présente de nombreux avantages dont nous avons déjà discuté dans le chapitre I, partie E - 2], et celle-ci était disponible à l'INL et déjà utilisée pour les dépôts de films ferroélectriques de PZT et BTO.

De plus, en 2016, aucune équipe française et encore moins une équipe académique n'avait publié de résultats sur le HfO₂ ferroélectrique.

Ainsi, l'étude par pulvérisation cathodique magnétron du dépôt de HZO ferroélectrique nous a semblé être d'une importance cruciale.

Chapitre V

La cible métallique

« *Le début ne laisse pas présager la fin.* »

Hérodote

A] Avant-propos du chapitre

Nous allons rapporter, dans ce chapitre, la plupart des études qui ont été menées avec la cible métallique. Nous verrons, cependant, au chapitre suivant que les résultats sur cible oxyde sont finalement bien meilleurs que ceux sur cible métallique. Ainsi, chaque étude présentée dans ce chapitre doit être vue comme le sous-ensemble d'une étude préliminaire ; bien que l'objectif des trois prochains chapitres soit d'optimiser nos condensateurs, les résultats de ce chapitre-ci vont principalement, in fine, conduire au bannissement de certaines gammes de valeurs des paramètres de fabrication.

De plus, tout au long de ces études, des biais de mesures ont été détectés lors de la fabrication ou de la caractérisation. Ces biais empêchent, le plus souvent, de déduire la valeur la plus optimale du paramètre étudié. Par contre, ils permettent toujours d'en déduire les gammes de valeur à éviter. Par exemple, il peut apparaître difficile de déduire quelle valeur du paramètre étudié permet d'obtenir la P_r maximale, mais si un échantillon n'est même pas ferroélectrique, il semble évident que l'on va écarter la valeur du paramètre étudié des études suivantes. Et l'on verra, de plus, que l'on peut toujours établir une corrélation entre les caractérisations structurales et la présence ou l'absence de ferroélectricité.

Le plus souvent les biais de mesures ont été identifiés a posteriori et il était impossible de refaire ces études pour des questions de timing. Ainsi, des corrections ont été apportées tout le long du déroulement de la thèse afin de minimiser les erreurs de mesures. En particulier, aux chapitres suivants, l'épaisseur de HZO a systématiquement été mesurée en déposant un substrat de SiO_2/Si à côté de notre échantillon lors de la croissance de la couche HZO. Nous verrons pourquoi dans ce chapitre.

Le lecteur veillera donc à porter un intérêt particulier aux détails des mesures.

Enfin, notons que l'intégralité des programmes d'analyses des données brutes pour ce chapitre, à l'exception des données TEM, a été réalisée par mes soins.

B] Intégration des Matériaux

Dans tout ce chapitre, nous utilisons une cible de Hf/Zr(56/44). Les raisons de ce choix sont données en annexe H.

Nos premières calibrations ont été effectuées avec les échantillons suivants : un $\text{TiN}(100\text{ nm})/\text{Si}$ et des condensateurs $\text{TiN}/\text{HZO}/\text{TiN}/\text{Si}$ avec les épaisseurs indiquées sur la figure V.1). Ils ont été analysés par GIXRD et XRR à l'INL puis envoyés au National Institute of Material Physics (NIMP), à Măgurele, en Roumanie, dans l'équipe de Lucian Pintillie, dans le cadre du projet 3ϵ -FERRO. [337] Les analyses structurales réalisées au NIMP ont été effectuées par différentes

techniques TEM. Les échantillons étaient déposés pleine plaque, i.e. sans étape de lithographie et sans Pt par-dessus le TiN (cf. figure V.1). Ils sont soit non-recuits, soit recuits entre 400 °C et 700 °C. Mais comme expliqué au chapitre III, les échantillons recuits à 700 °C ont été écartés de l'étude en raison d'une modification de la structure du TiN après recuit.

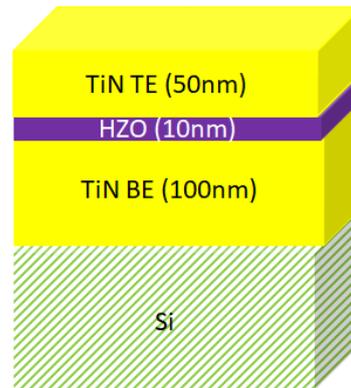


FIGURE V.1 – Structure schématique des premiers échantillons utilisés pour des analyses structurales une fois toutes les autres expériences calibrées.

B - 1] Interface Si/TiN

Le premier échantillon est un échantillon Si/TiN(100 nm) non recuit. On peut voir sur la figure V.2 qu'il subsiste une interface entre Si et TiN. Cette couche interfaciale est vraisemblablement du SiO_x en vertu des entropies de formation. Elle n'a pas d'impact sur les caractérisations électriques, puisque le contact est pris sur le TiN. Il s'agit d'une couche qui a le temps de se former entre l'instant où le procédé BOE a lieu et le début du dépôt de TiN dans le bâti de pulvérisation. Sur la cible métallique nous utilisons, sauf mention contraire, une puissance de 100 W et un débit d'oxygène de 10 sccm. Ces choix de paramètres provenaient d'une étude préliminaire que j'avais effectué sur HfO_2 .

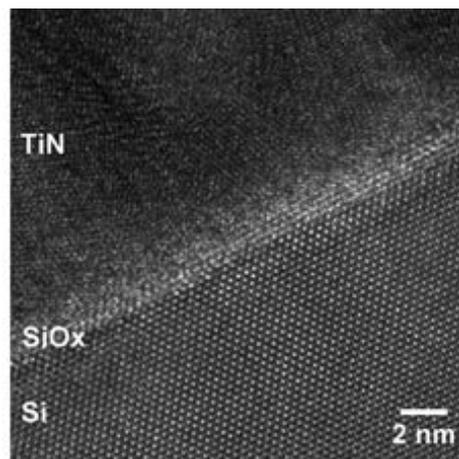


FIGURE V.2 – Image HRTEM montrant l'interface entre le TiN et le substrat de Si.

B - 2] Interfaces Si/TiN/HZO/TiN

L'image HRTEM, figure V.3 montre l'interface entre les couches TiN/HZO/TiN. Ici, nous avons choisi l'exemple de l'échantillon déposé à 5×10^{-3} mbar et recuit à 500 °C. Mais il est à noter que les figures V.2 et V.3 sont toutes les mêmes quel que soit l'échantillon. Cette image HRTEM montre la présence d'une interface entre la couche TiN et HZO. La partie plus claire de la figure à l'interface TiN BE/HZO fait environ 2 nm sur tous les échantillons. Compte tenu des procédés décrits

chapitre III, section B - 2)d], on peut supposer que cette couche est une couche TiO_xN_y , éventuellement légèrement recouverte d'une fine couche de TiO_2 .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, section D - 2)b], cette interface pourrait jouer un rôle majeur dans la croissance de HZO ferroélectrique. Il pourrait s'agir d'un pompage de l'oxygène par le TiN BE qui laisse ainsi des lacunes d'oxygène au niveau de l'interface dans la couche de HZO, ce qui favorise ensuite la croissance de la phase oIII.

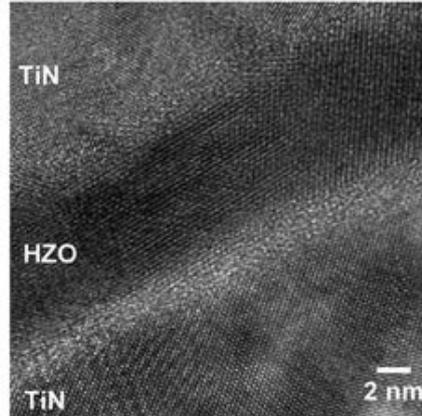


FIGURE V.3 – Image HRTEM montrant l'interface entre le le TiN BE et le HZO.

B - 3] Mesures de l'épaisseur de HZO

L'équipement à notre disposition au sein du laboratoire nous permet d'utiliser trois méthodes de mesure de l'épaisseur de couches minces.

B - 3)a] Profilomètre

Dans un premier temps, afin de déterminer la vitesse de dépôt de notre machine, on peut effectuer une photolithographie UV sur un échantillon de SiO_2/Si . Cette étape est suivie par un dépôt épais de HZO, puis d'un lift-off. La mesure au profilomètre est une mesure mécanique où une pointe balaye la surface de l'échantillon comme on peut le voir schématisé figure V.4. L'étape de photolithographie et lift-off permettant d'obtenir des plots de HZO. Le profilomètre disponible au laboratoire possède une sensibilité de l'ordre de la dizaine voire de la vingtaine de nanomètres. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer un dépôt d'une épaisseur d'au moins 100 nm à 200 nm pour minimiser l'erreur.

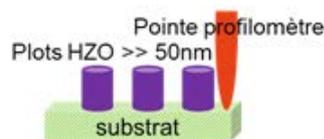


FIGURE V.4 – Schéma de la mesure d'épaisseur d'une couche de HZO au profilomètre sur un échantillon de $\text{HZO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avec un HZO très épais avec une couche de HZO dont l'architecture est réalisée par photolithographie UV et lift-off.

Cette mesure préliminaire nous permet d'estimer la vitesse de dépôt, mais comme cette mesure reste très imprécise en vertu de la sensibilité de notre profilomètre, il faut l'accompagner d'autres mesures de l'épaisseur.

B - 3)b) Mesures XRR

Le principe de la mesure XRR a été expliqué au chapitre II. Elle a d'ailleurs été employée pour mesurer les épaisseurs de TiN sur des échantillons de TiN/Si au chapitre III.

Or, ici, cette mesure ne peut s'employer aussi simplement que pour le TiN. En effet, on a, comme on vient de le voir, des interfaces entre Si et TiN BE et entre TiN BE et HZO qui sont des mélanges des espèces que l'on cherche à déposer. Cela ajoute donc des interfaces. Ceci nuit à l'efficacité de la technique XRR. On a donc eu recours à l'astuce suivante : lors du dépôt de HZO sur TiN/Si, on accole à l'échantillon un second échantillon de SiO₂/Si, avec une épaisseur de SiO₂ thermique très importante (environ 300 nm), de telle sorte que cette couche n'est visible que dans le background de la mesure XRR. Les oscillations du signal permettent donc de mesurer l'épaisseur de la couche de HZO comme on peut le voir sur la figure V.5. Le substrat de SiO₂/Si reste dans la zone des 3,5 cm citée au chapitre II, de telle sorte que l'on a normalement moins de 1 % de différence entre l'épaisseur déposée sur SiO₂/Si et celle déposée sur TiN/Si. Pour une couche de 10 nm, cela représente donc moins de 0,1 nm d'écart entre les deux échantillons.

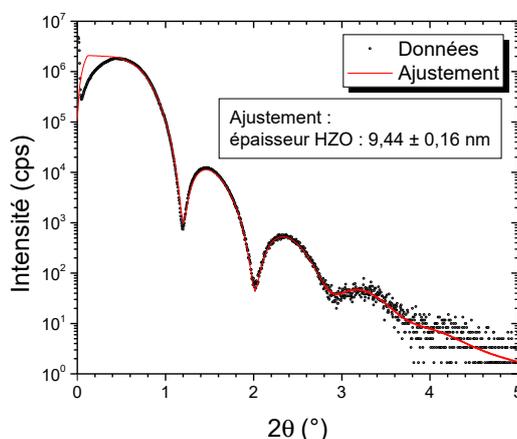


FIGURE V.5 – Courbe XRR : mesure de l'épaisseur d'une couche de HZO sur un échantillon HZO/SiO₂/Si.

Cependant, pour nous en assurer, nous avons comparé ces mesures à celles effectuées par TEM.

B - 3)c) Mesures TEM

L'échantillon sur la figure V.6 correspond au même dépôt de HZO que celui qui a été analysé par XRR dans la section précédente (figure V.5), à ceci près que l'analyse TEM correspond au condensateur TiN/HZO/TiN utilisé pour les caractérisations structurales et électriques, contrairement à la mesure XRR.

Sur cet échantillon analysé au NIMP dans le cadre du projet 3ε-FERRO, l'épaisseur mesurée est de 9,7 nm. Nous obtenons donc moins de 0,3 nm de différence avec ce qui a été trouvé à la section précédente (figure V.5). Cette différence est plus élevée que celle attendue, mais reste néanmoins tout à fait acceptable pour nos analyses. Sur la totalité de nos échantillons (10 échantillons) mesurés à la fois par XRR et TEM, on trouve une différence inférieure à 0,5 nm lorsque l'on compare les deux mesures. Cette erreur semble acceptable, compte tenu de la gamme de tension utilisée dans nos expériences (maximum 4 V).

Dans la suite, pour l'optimisation des procédés, section D], on mesure la vitesse de dépôt à partir d'un échantillon sur lequel on a effectué une mesure XRR, puis on détermine l'épaisseur à partir de cette vitesse de dépôt pour les autres échantillons. Ceci n'est pas une méthode optimale, car la vitesse de dépôt n'est pas un paramètre parfaitement reproductible sur notre machine, et c'est pour cela que cette méthode n'a été employée que dans le cadre de ces études. Au contraire, si cela n'est pas précisé dans le reste du manuscrit, cela signifie que la mesure de l'épaisseur de la

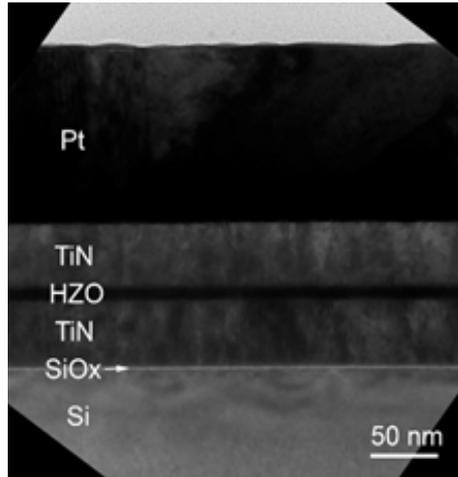


FIGURE V.6 – Mesures des épaisseurs des différentes couches d'un échantillon Pt/TiN/HZO/TiN/Si par TEM.

couche de HZO a été au minimum effectuée par XRR après dépôt sur un substrat de SiO₂/Si accolé à l'échantillon servant à la fabrication du condensateur.

B - 4] Structure Si/TiN/HZO/TiN : analyses structurales et identification des phases

La pression standard de dépôt prévue par le constructeur de la machine est 5×10^{-3} mbar. Les premiers dépôts ont donc été effectués à cette pression. Les images TEM confirment que les épaisseurs de la BE et de la TE sont cohérentes avec ce qui était attendu. A 5×10^{-3} mbar, toutes les couches de HZO font 12 nm.

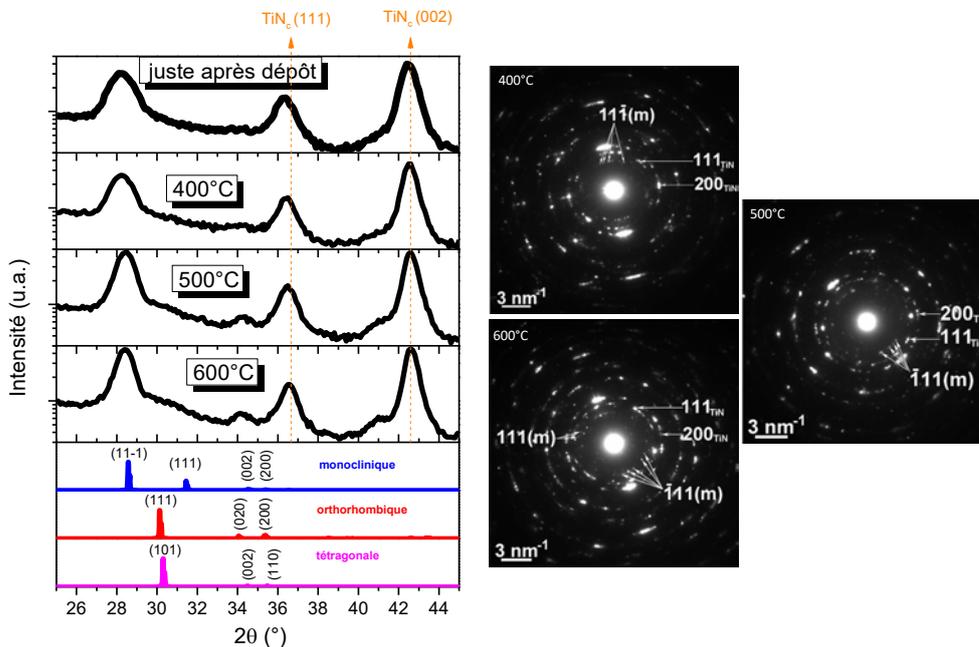


FIGURE V.7 – Identification des phases des échantillons Si/TiN/HZO/TiN déposés à 5×10^{-3} mbar, non-recuit et recuits post-dépôt entre 400°C et 600°C. A gauche : diffractogrammes obtenus par GIXRD. A droite : motifs de diffraction issus des images HRTEM.

Les analyses GIXRD, figure V.7, révèlent que, juste après dépôt (et donc avant recuit), l'échantillon est déjà monoclinique. Sur nos échantillons élaborés par pulvérisation, après recuit, on n'observe pas le pic o(111)/t(101). Par contre, la largeur à mi-hauteur du pic monoclinique m(11-1) diminue et son intensité augmente. Ceci est caractéristique de l'augmentation de la fraction de

phase monoclinique dans le matériau. Le pic qui apparaît à 34° pour les échantillons recuits à 500°C et 600°C correspond au pic $m(020)$.¹ Ceci est confirmé par les mesures HRTEM qui montrent qu'à 600°C , on observe de nouvelles orientations de la phase monoclinique.

D'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, pour des dépôts ALD, la littérature montre que les films de HZO sont amorphes avant recuit. Notons alors que nos dépôts s'effectuent à température ambiante, tandis que les dépôts ALD s'effectuent pour la plupart à des températures supérieures au minimum à 150°C .

Nous avons alors suspecté qu'il était nécessaire d'obtenir la phase amorphe avant d'obtenir la phase orthorhombique. Deux possibilités s'offraient alors à nous pour tenter d'obtenir la phase amorphe : diminuer ou augmenter l'énergie apportée aux ions incidents lors du dépôt. Pour modifier l'énergie des ions incidents il existe deux possibilités évidentes qui viennent immédiatement à l'esprit : modifier la puissance et modifier la pression. La modification de puissance n'est a priori pas très efficace, puisque c'est généralement ce que l'on effectue pour modifier la vitesse de dépôt sans modifier les autres paramètres (chapitre II, section A - 1]). On verra au chapitre suivant que c'est une voie que j'ai exploré sur la cible d'oxyde. La modification de la pression devrait être plus efficace. D'autant plus que nous avons vu au chapitre II, section A - 1] qu'entre 1×10^{-2} mbar et 1×10^{-3} mbar, il existait une pression critique de transition compact/colonnaire pour des structures plus épaisses.

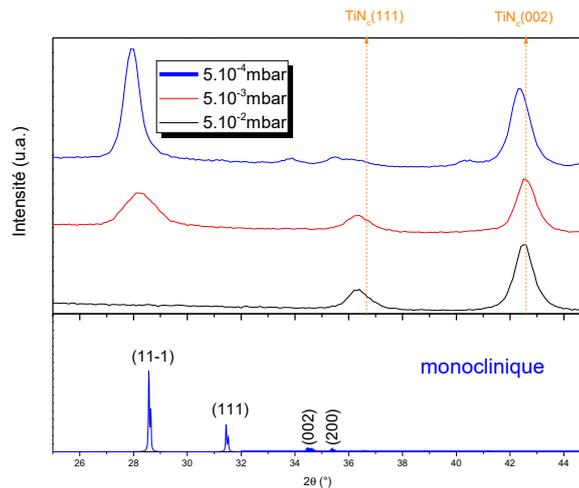


FIGURE V.8 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour des échantillons non recuits TiN/HZO/TiN élaborés à 3 pressions différentes.

Nous avons donc effectué trois dépôts à des pressions de : 5×10^{-4} mbar, 5×10^{-3} mbar et 5×10^{-2} mbar afin de se trouver respectivement en-dessous, dans et au-dessus de la gamme de pression critique de transition colonnaire/compact. Notons qu'il est difficile de stabiliser de manière constante la pression 5×10^{-4} mbar sur notre machine de dépôt. Comme attendu, la vitesse de dépôt augmente avec la diminution de la pression. Les vitesses de dépôt ont été mesurées préalablement (en mesurant l'épaisseur par XRR) afin de déposer environ 10 nm à chaque fois. Les résultats, présentés sur la figure V.8, montrent alors très clairement qu'à 5×10^{-2} mbar, la couche est amorphe, à 5×10^{-3} mbar, la couche est monoclinique et à 5×10^{-4} mbar, l'intensité du pic $m(11-1)$ augmente, sa largeur à mi-hauteur diminue et les pics $m(002)$ et $m(200)$ apparaissent. Par conséquent, plus la pression diminue, plus il semble que l'échantillon cristallise, délaissant la phase amorphe au profit de la phase monoclinique.

1. Il y a également un pic à environ 34° dans l'indexation des phases orthorhombique ($o(020)$) et tétragonale ($t(002)$), mais puisque les pics principaux ne sont pas présents, il est peu probable que ce pic appartienne à l'une de ces deux phases.

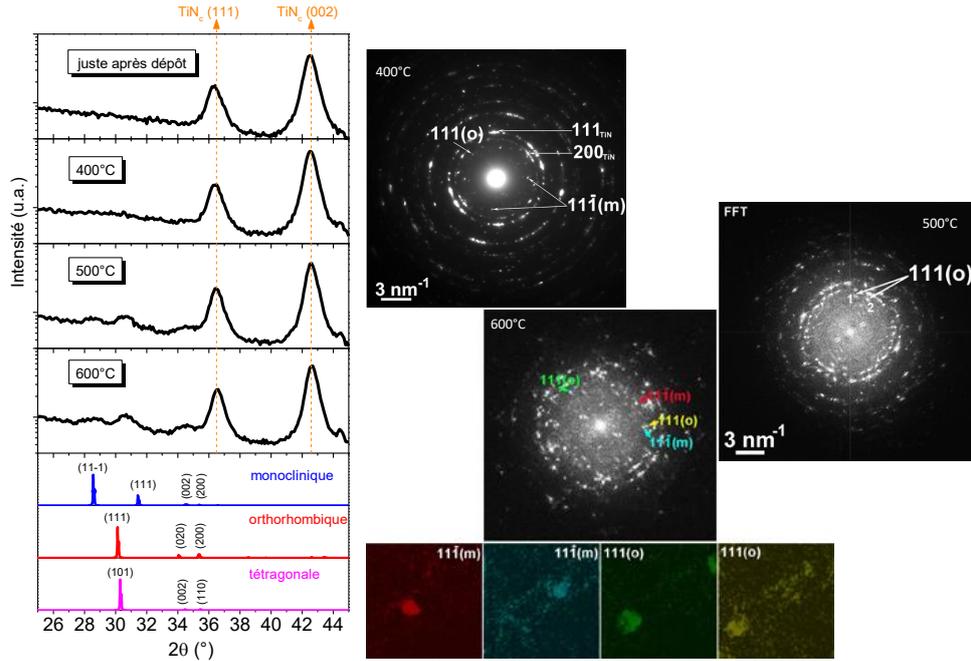


FIGURE V.9 – Identification des phases des échantillons Si/TiN/HZO/TiN déposé à 5×10^{-2} mbar, non-recuit et recuits post-dépôt entre 400 °C et 600 °C. A gauche : diffractogrammes obtenus par GIXRD. A droite : motifs de diffraction issus des images HRTEM et SAED.

Nous avons alors effectué les mêmes caractérisations structurales que sur la figure V.7, mais pour des échantillons déposés à 5×10^{-2} mbar. Les résultats sont présentés figure V.9.

On remarque que pour 400 °C, l'échantillon est toujours amorphe pour les mesures GIXRD, tandis que l'échantillon analysé par TEM présente une phase orthorhombique. Les échantillons recuits à 500 °C et 600 °C sont, quant à eux, orthorhombiques pour les deux types d'analyses. En GIXRD, on voit apparaître le pic o(111)/t(101). Pour la GIXRD, on peut aussi voir apparaître le pic (11-1) de la phase monoclinique pour 500 °C et 600 °C. Dans le cas des analyses TEM, on voit le pic m(11-1) pour les échantillons recuits à 400 °C et 600 °C. Dans le cas de l'échantillon recuit à 500 °C, c'est probablement l'aspect local de l'analyse TEM qui empêche de voir la phase m, contrairement aux mesures GIXRD qui couvre une surface d'environ 5×5 cm².

L'échantillon est donc polycristallin au sens où il présente plusieurs phases et plusieurs orientations cristallines pour ces phases.

Enfin, les mesures TEM montrent que les épaisseurs sont les suivantes :

- TiN BE : épaisseur \approx 110 nm
- HZO : 9 nm < épaisseur < 10 nm
- TiN TE : épaisseur \approx 60 nm, sauf pour l'échantillon recuit à 600 °C où l'épaisseur vaut 72 nm.

Les différences entre l'épaisseur mesurée et l'épaisseur nominale n'ont pas de raison d'influencer nos caractérisations.

Enfin, les pics du TiN se décalent vers la droite quand la température augmente, signifiant une augmentation de la valeur de 2θ , et donc une diminution du paramètre de maille du TiN. Le TiN devient plus dense et compact avec l'apport d'énergie thermique.

B - 5] Structures Si/TiN/HZO/TiN/Pt

Les pointes de caractérisation électrique sont en tungstène, le contact électrique W/TiN est très mauvais et le TiN est un matériau dur, très peu ductile, contrairement au Pt, ce qui empêche un bon contact mécanique. Il est donc nécessaire d'avoir du Pt par-dessus le TiN pour assurer un bon contact mécanique et électrique avec les pointes de caractérisation. Nous avons alors fabriqué 3 séries d'échantillons. Chacune des séries correspond en fait à différentes étapes de notre compréhension des caractérisations électriques de ce matériau. Elles ont été effectuées avec environ 6 mois d'intervalles chacune.

Pour la première série d'échantillons, que nous appellerons série 1, nous avons fabriqué les mêmes échantillons que ceux qui étaient dédiés aux caractérisations structurales présentées figure V.9 (pression : 5×10^{-2} mbar et observation du pic o(111)/t(101) par GIXRD).

La deuxième série, la série 2, est constituée de quatre échantillons. Deux des échantillons sont fabriqués à une pression de 5×10^{-3} mbar et deux autres à 5×10^{-2} mbar. A chaque fois, un des deux échantillons est recuit à 450 °C (nous verrons pourquoi cette température dans la suite), tandis que l'autre échantillon n'est pas recuit.

La dernière série, la série 3, est une série dédiée à l'étude de la différence entre échantillons PMA et PDA. L'objectif est de comprendre l'influence de l'électrode supérieure. Le procédé de fabrication est résumé figure V.20.

Les électrodes servant à caractériser électriquement nos échantillons font soit 20 µm, soit 50 µm de diamètre. Ce choix sera justifié au chapitre VII.

B - 6] Série 1

Pour la série 1, on réalise la structure II, section B - 3], figure II.9 avec 100 nm de TiN BE, 10 nm de HZO, 50 nm de TiN TE et 100 nm de Pt.

Les premiers protocoles utilisés lors de cette thèse étaient adaptés à des matériaux pérovskites monocristallins ou texturés, mais pas aux matériaux ferroélectriques à base de HfO₂ polycristallins. En effet, pour HZO, on ne peut pas faire les mesures indépendamment de l'ordre dans lequel on les effectue à cause de l'effet wake-up, de la fatigue ou de l'imprint. C'est pour cette raison que nous allons toujours décrire nos protocoles de caractérisations électriques, les résultats étant très dépendants de ces protocoles.

Pour un échantillon vierge, on commence nos tests avec des mesures C(V), car ces mesures facilitent l'estimation de la tension de claquage. On réalise des C(V) successifs de 2 V jusqu'au claquage par pas de 0,1 V. La figure V.10 présente les résultats d'électrodes capables de résister à un champ électrique d'environ 4 MV/cm² sans claquer.

La figure V.10 montre que l'échantillon déposé 400 °C ne présente pas d'ailes de papillon contrairement aux échantillons recuits 500 °C et 600 °C.

Des mesures d'endurance sont réalisées sur des électrodes vierges, afin d'observer l'évolution de la polarisation rémanente ou la somme des valeurs absolues des polarisations rémanentes négatives et positives, aussi appelé P_{sw} (pour "switching") en fonction du nombre de cycles.

Pour cette section, les résultats ont été obtenus en appliquant tout d'abord 10 séquences PUND de 2,5 kHz pour la mesure. La fréquence est donnée en équivalent DHM (voire chapitre II, section D - 5]). Puis, on envoie des signaux rectangles bipolaires d'une amplitude de 3,5 V avec une fréquence de 2,5 kHz ou 1 MHz, suivi par une mesure PUND de même amplitude et de fréquence 2,5 kHz.

La figure V.11 montre l'évolution des mesures P(E), extraites de la séquence PUND, en fonction du nombre de cycles. L'échantillon est ici clairement identifié comme un ferroélectrique, les effets des courants de fuite sont très peu visibles sur les courbes P(E) pour les grands nombre de cycles. Un effet wake-up est observé. La polarisation rémanente atteint 6 µC/cm² après 10⁶ cycles et juste avant claquage de l'échantillon.

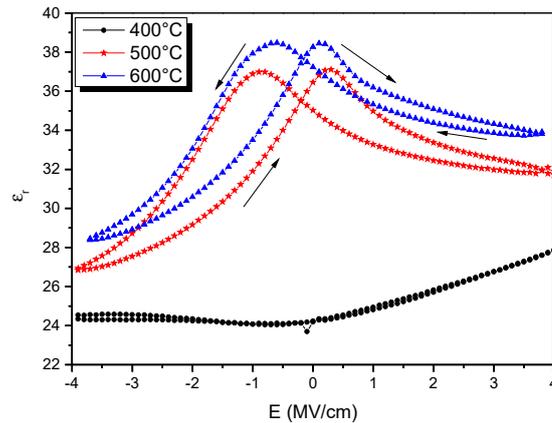


FIGURE V.10 – Permittivité diélectrique en fonction du champ appliqué sur les échantillons TiN/HZO/TiN/Pt de la série 1.

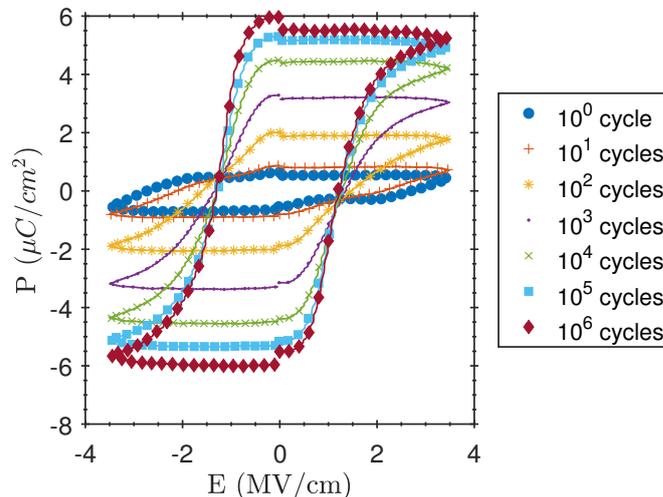


FIGURE V.11 – Courbes $P(E)$ intégrées à partir mesures PUND pour un échantillon fabriqué à une pression de 5×10^{-2} mbar et recuit à 600°C . Les paramètres de cyclage et de mesure sont : $f_{cyc} = f_{mes} = 2,5$ kHz ; $U_{cyc} = U_{mes} = 3,5$ V.

L'échantillon est ici défini comme ferroélectrique au sens de la définition "moderne" de matériau ferroélectrique, décrite au chapitre I, i.e. qu'il possède une polarisation spontanée, dont la direction de polarisation peut être modifiée sous l'action d'un champ électrique et renversée de façon réversible.

Sur cette figure, on peut aussi remarquer que le champ coercitif est d'environ $2,7$ MV/cm pour le premier cycle et atteint environ $1,2$ - $1,3$ MV/cm après 10^6 cycles en diminuant avec le nombre de cycles. On obtient généralement un E_c de plus en plus symétrique au fur et à mesure des cycles. Il est arrivé que parfois E_c augmente au cours des cycles pour la cible métallique, mais cela est généralement dû à une augmentation des fuites liées à la fatigue. Quelques articles montrent d'autres tendances : par exemple, [263] observe une augmentation de E_c avec le nombre de cycles, et [292] observe une augmentation puis une diminution de E_c avec le nombre de cycles. Nous verrons nous-même une différence avec la cible oxyde. Cela pourrait dépendre des dopants, mais dans tous les cas, l'évolution de E_c avec le nombre de cycles ne semble pas très étudiée, et encore mal comprise, dans la littérature.

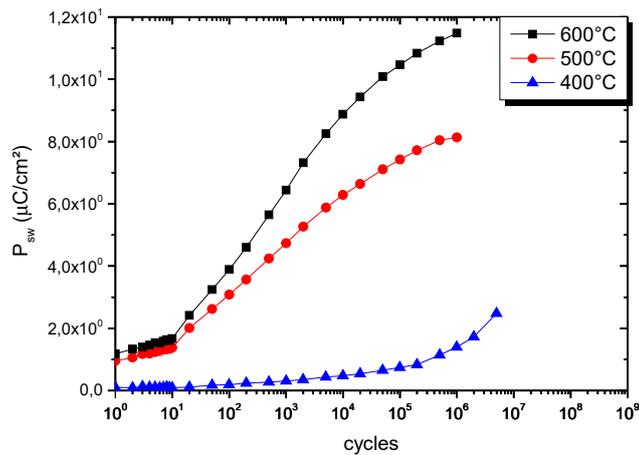


FIGURE V.12 – Tests d’endurance pour les échantillons de la série 1 fabriqués à une pression de 5×10^{-2} mbar et recuits entre 400 °C et 600 °C. Les 10 premiers cycles sont obtenus par application de séquences PUND uniquement. Ensuite, on effectue un cyclage avec un signal bipolaire rectangle puis une mesure par application d’une séquence PUND. Les paramètres de cyclage et de mesure sont : $U_{cyc} = U_{mes} = 3,5$ V et $f_{cyc} = f_{mes} = 2,5$ kHz.

La figure V.12 compare les tests d’endurance des échantillons de la série 1. P_{sw} semble augmenter avec la température, en accord avec les observations de [240] et ce qui a été décrit au chapitre précédent. On observe une augmentation de la P_{sw} correspondant à l’effet wake-up. On n’atteint pas l’état de fatigue, à cause d’une fréquence trop élevée. En effet, nous démontrons au chapitre VII section D - 1] que l’augmentation de la fréquence conduit à l’augmentation de la contrainte électrique, ce qui induit une endurance plus faible. Donc l’échantillon claque avant d’atteindre l’étape de fatigue.

Enfin, nous remarquons que l’échantillon recuit à 400 °C possède une P_r nulle au début puis celle-ci augmente. Regardons cela plus en détail, avec la figure V.13.

Sur la figure V.13, le courant indiqué par la ligne bleue contient le courant de retournement de la polarisation, les fuites et le courant de déplacement dû au caractère diélectrique du matériau, le courant correspondant à la ligne rose contient le courant de fuite et le courant de déplacement, et enfin le courant représenté en rouge contient la différence des deux précédents. Lors de la caractérisation des échantillons de la série 1, nous avons tout d’abord pensé que l’échantillon recuit à 400 °C n’était pas ferroélectrique, comme expliqué dans [230], car nous observions uniquement ce qui est montré figure V.13(a). Or, en utilisant des conditions de cyclage différentes et pour un grand nombre de cycles, on voit apparaître sur les courbes bleues et rouges, un pic de retournement de la polarisation à partir d’environ 10^4 - 10^5 cycles.

Remarque :

Cet échantillon questionne la définition de ferroélectricité, puisque l’on n’observe pas de polarisation spontanée à l’échelle "macroscopique", mais après un certain nombre de cycles, la direction de polarisation peut être modifiée sous l’action d’un champ électrique et renversée de façon réversible. On parlera de comportement du matériau FEL pour "ferroelectric-like" dans la suite du manuscrit afin de caractériser ce comportement particulier.

L’origine du comportement FEL semble être la même que pour l’effet wake-up (cf. chapitre IV).

Pour aller un peu plus loin sur ce matériau, nous avons aussi utilisé une fréquence de 1 MHz. En effet, comme l’échantillon présentait une importante endurance, nous avons souhaité tester son endurance dans des conditions moins "stressantes" et voir au bout de combien de cycles le matériau claquait. De plus, la condition 1 MHz se rapproche des conditions d’utilisation dans un cadre industriel (cf. tableau II.1, chapitre II, section D - 6)e]).

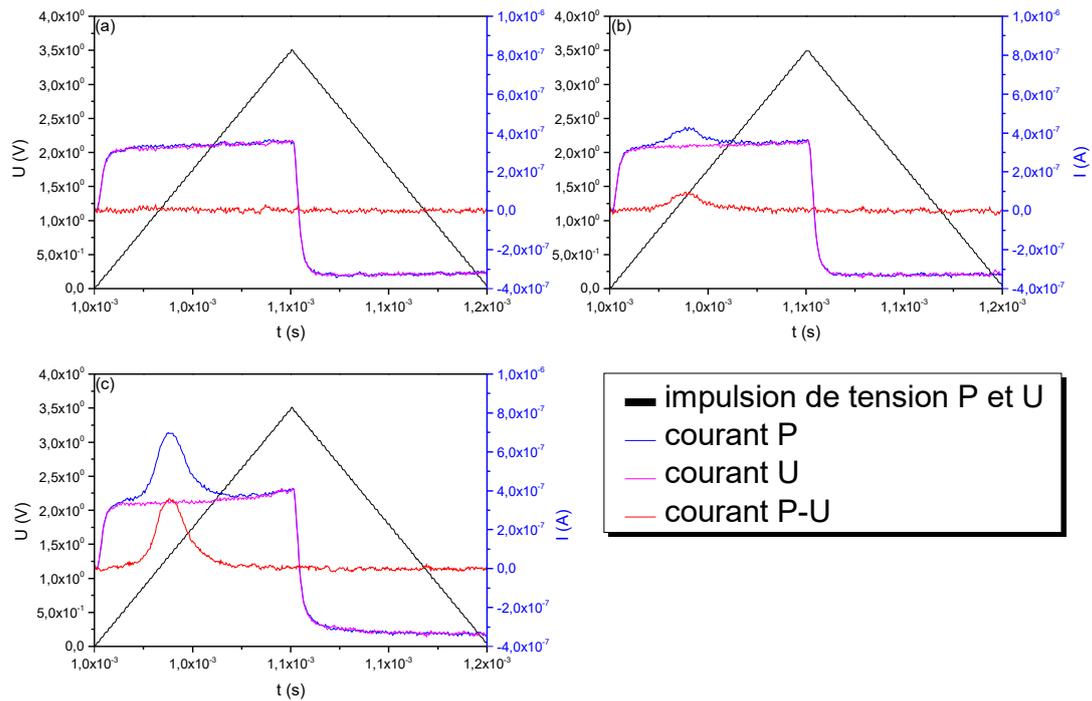


FIGURE V.13 – Tension appliquée (U) et courants (I) P, U et P-U en fonction du temps pour l'échantillon recuit à 400 °C mesuré à (a) 1 cycle (b) 10^5 cycles (c) juste avant claquage.

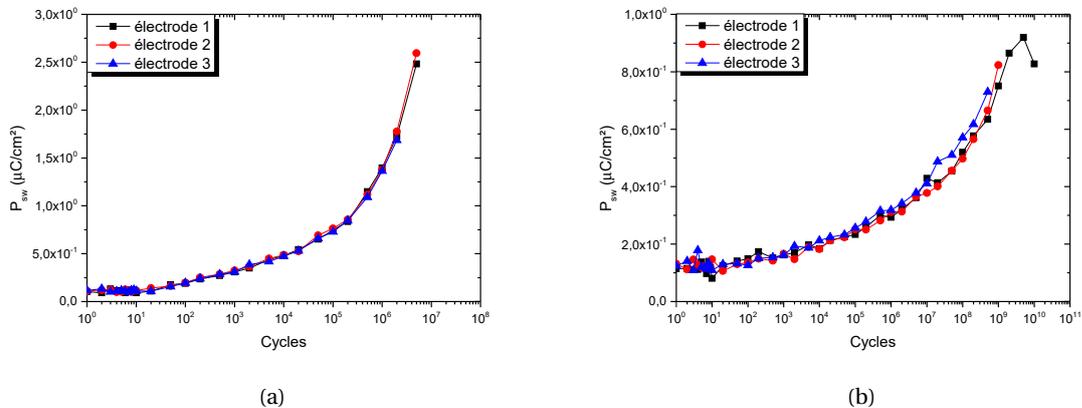


FIGURE V.14 – Tests d'endurance pour l'échantillon recuit à 400 °C réalisés à chaque fois sur 3 électrodes différentes pour une période (et une fréquence) de : (a) $f_{cyc} = 2,5$ kHz and (b) $f_{cyc} = 1$ MHz

La figure V.14 présente la comparaison entre les tests d'endurance réalisés pour des impulsions² rectangulaires et bipolaires de 2,5 kHz et 1 MHz, avec une mesure par PUND équivalente à 2,5 kHz où les résultats sont présentés pour 3 électrodes à différents emplacements de l'échantillon pour tester la reproductibilité de la mesure. A 1 MHz, on peut voir que le claquage se produit au plus tard après 2×10^{10} cycles. Le record d'endurance pour les matériaux à base de HfO_2 est détenu par [264] où le matériau est du $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ dopé avec 1 % de La (HZLO) et leur matériau claque après 4×10^{10} cycles. Ainsi, l'endurance de ce matériau est supérieure à ce qui est attendu par les industriels. Cependant, les très faibles valeurs de polarisation rémanente rendent cette composition peu intéressante pour des applications. De plus, la polarisation diminue lorsque la fréquence augmente, et on peut observer de la fatigue juste avant le claquage.

2. Le terme impulsion est ici employé tel qu'il a été défini au chapitre II, paragraphe D - 5)c.α).

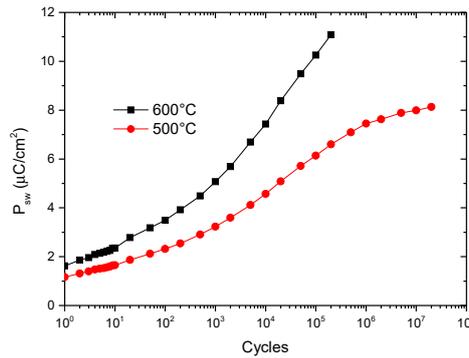


FIGURE V.15 – Tests d’endurance pour les échantillons recuits à 500 °C et 600 °C pour $f_{cyc} = 1$ MHz ; $f_{mes} = 2,5$ kHz ; $V_{cyc} = V_{mes} = 3,5$ V.

Nous avons aussi essayé d’utiliser une fréquence plus élevée pour les échantillons à 500 °C et 600 °C comme le montre la figure V.15. La même tendance est observée : le claquage a lieu à un nombre de cycles plus élevé, la polarisation rémanente diminue.

Enfin, notons que nous n’étions pas les premiers à observer un comportement tel que celui de l’échantillon recuit à 400 °C. Un comportement très semblable avait déjà été observé par [291] pour un film de HZO de 5 nm déposé par ALD et recuit à 500 °C.

Il pourrait être intéressant d’élucider ce comportement.

L’endurance élevée obtenue avec l’échantillon recuit à 400 °C pourrait en partie s’expliquer par les données montrées en figure V.16.

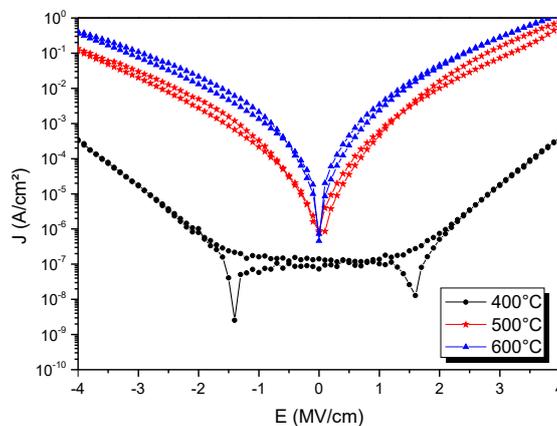


FIGURE V.16 – Densité de courant en fonction du champ appliqué pour les 3 échantillons de la série 1.

La figure V.16 présente les mesures de courants de fuite. Le principe de la mesure a été expliqué au chapitre II, section D - 5b]. On peut observer une différence significative entre les 3 échantillons. Les courants de fuite augmentent avec l’augmentation de la température. L’endurance, quant à elle, diminue avec l’augmentation de la température. Ainsi, l’endurance des échantillons pourrait être en grande partie reliée aux fuites des échantillons. De plus, on peut noter que les échantillons présentant le plus de fuites ont généralement tendance à claquer pour des tensions moins élevées. Des études supplémentaires mériteraient cependant d’être menées afin vérifier ces deux observations.

B - 7] Série 2

Suite à la fabrication de l'échantillon FEL, nous avons souhaité vérifier que les échantillons fabriqués à 5×10^{-3} mbar n'étaient pas non plus FEL. Pour cela nous avons fabriqué quatre échantillons : deux à 5×10^{-3} mbar, dont un recuit à 450 °C et l'autre non-recuit et deux à 5×10^{-2} mbar, dont un recuit à 450 °C et l'autre non-recuit. L'épaisseur de HZO mesurée par XRR est de 9 nm pour l'échantillon à 5×10^{-3} mbar et 11 nm à 5×10^{-2} mbar.

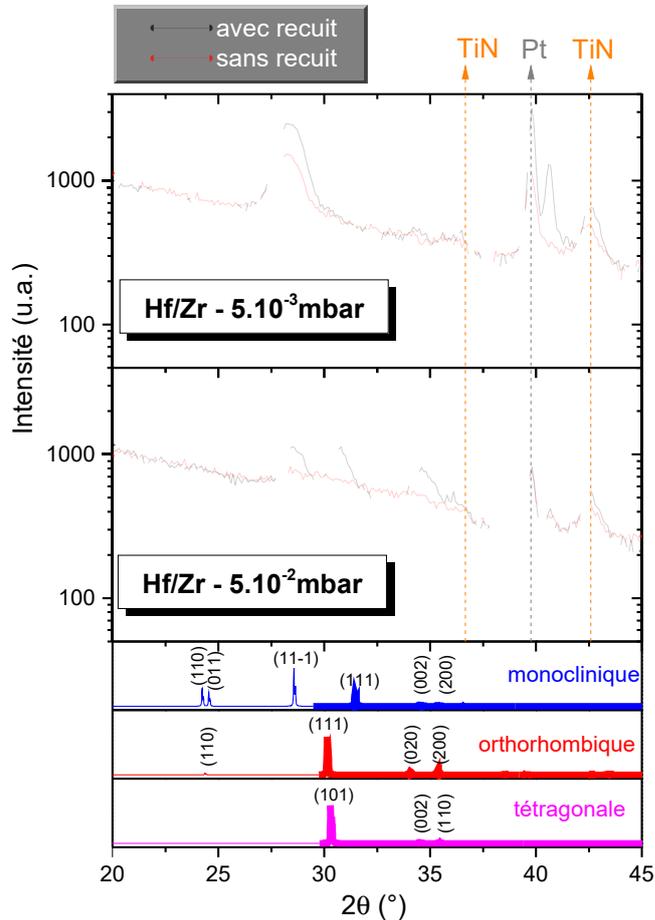


FIGURE V.17 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour les 4 échantillons de la série 2.

La figure V.17 présente les résultats des mesures obtenues par GIXRD. On remarque que, comme dans la section précédente, pour les échantillons déposés à 5×10^{-3} mbar, on a uniquement la phase m avec comme pic prédominant le pic m(11-1) déjà présent avant recuit et qui s'intensifie après recuit. Pour les échantillons déposés à 5×10^{-2} mbar, la couche de HZO est d'abord amorphe puis on obtient le pic o(111)/t(101), ainsi que le pic m(11-1), ce qui prouve la coexistence d'au moins deux des trois phases. Le pic à environ 40,7° reste un mystère. Il pourrait correspondre à une couche d'accroche de Ti qui a parfois été insérée entre TiN et Pt, en dépit du fait que l'on s'attend à un pic théorique à environ 40,17°, ou alors à un pic très décalé de la phase orthorhombique du HZO.

Nous avons ensuite caractérisé électriquement les deux échantillons recuits.

Sur la figure V.18, on remarque que l'échantillon à 5×10^{-3} mbar ne présente pas une belle courbe d'hystérésis et que les valeurs sont extrêmement faibles pour la polarisation. Il s'agit en réalité de fuites non compensées. L'échantillon n'est absolument pas ferroélectrique. Au contraire, pour l'échantillon à 5×10^{-2} mbar, on note une courbe d'hystérésis après suppression des fuites. Les fuites sont a priori bien compensées compte tenu de l'allure de l'hystérésis. L'échantillon est

soit FE soit FEL. Pour préciser nos mesures, nous les avons aussi effectuées à 3,0V et 1 MHz afin de stresser un peu moins l'échantillon et nous avons tracé P_{sw} en fonction du nombre de cycles.

Les résultats montrent que l'échantillon déposé à 5×10^{-3} mbar, même après 10^9 cycles n'est toujours pas FE ou FEL, tandis que l'autre échantillon est entre un comportement FE et un comportement FEL. On voit l'effet wake-up, ainsi que, pour les conditions 1 MHz-3,0V, la fatigue, à partir d'environ 10^8 cycles. L'échantillon n'a toujours pas claqué après 10^9 cycles.

Ceci prouve finalement que la phase que l'on observe à 5×10^{-2} mbar correspond à la phase oIII, ou en tout cas à la phase FE, puisqu'il y a correspondance entre l'apparition de cette phase et le comportement FE. Le comportement FEL peut néanmoins apparaître, comme c'est le cas dans la section précédente, lorsque les grains de la phase oIII ne sont pas observés par GIXRD mais sont observables par HRTEM. Les échantillons fabriqués à 5×10^{-3} mbar sont dans la phase m avant et après recuit. Cette phase est DEO.

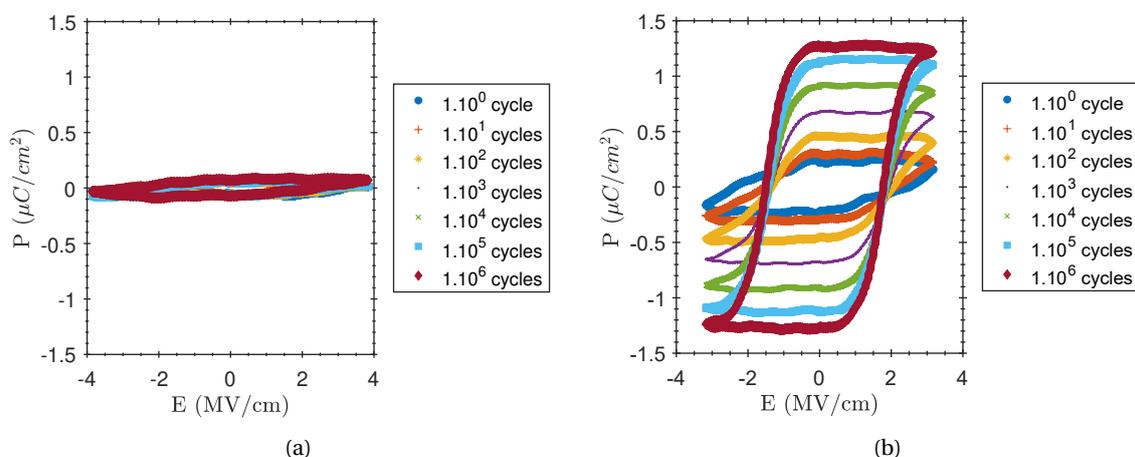


FIGURE V.18 – Courbes $P(E)$ obtenues par PUND après corrections des fuites en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon déposé à (a) 5×10^{-3} mbar et (b) 5×10^{-2} mbar. Les deux échantillons sont recuits à 450°C . Les conditions sont : $f_{cyc} = f_{mes} = 2,5$ kHz et $V_{cyc} = V_{mes} = 3,5$ V.

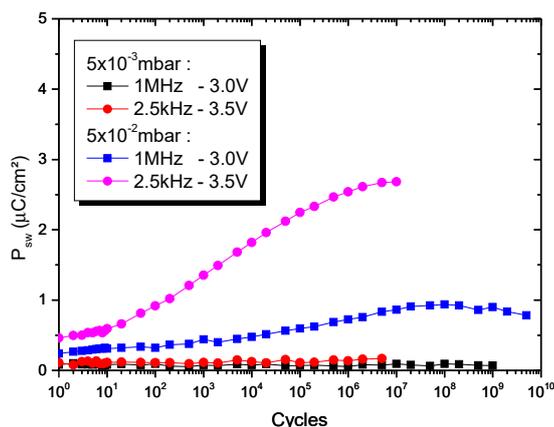


FIGURE V.19 – Tests d'endurance pour les échantillons de la série 2 recuits à 450°C . Les conditions de cyclage sont précisées sur la figure. Lors de la mesure $f_{mes} = 2,5$ kHz et $V_{mes} = V_{cyc}$.

B - 8] Série 3 : PMA vs PDA

Les échantillons réalisés pour cette série ont les mêmes épaisseurs pour chacune des couches pour la série 1. Cependant, pour chaque échantillon une moitié de l'échantillon est recuit

sans électrode supérieure (PDA), puis les électrodes supérieures sont déposées, et l'autre moitié de l'échantillon est recuit avec les électrodes supérieures déjà présentes (PMA). Le procédé de fabrication est schématisé figure V.20. Les températures de recuit sont 450 °C, 500 °C et 550 °C.

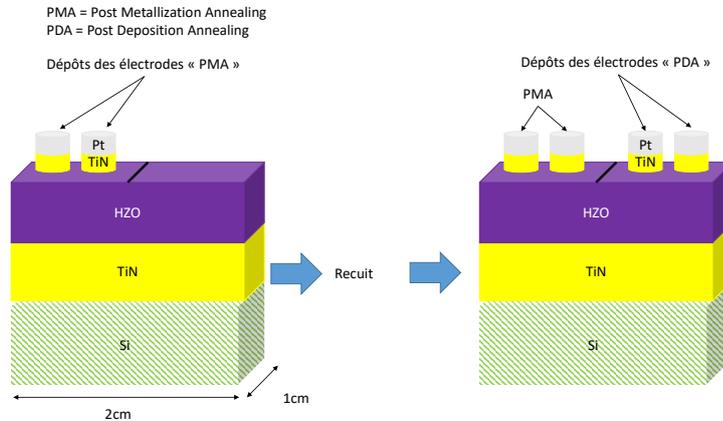


FIGURE V.20 – Illustration du procédé de fabrication des échantillons de la série 3 : PMA vs PDA.

Sur la figure V.21, on constate que, pour chacun des échantillons, les fuites sont plus élevées pour l'échantillon PDA lorsque le champ électrique est négatif. La P_r est aussi plus faible pour ces échantillons. Et enfin, sur les courbes $P(E)$, lorsque le champ électrique est négatif, les échantillons PDA présentent ce que l'on appelle un "œil" au niveau de la saturation, i.e. une forme arrondie caractéristique d'une augmentation des fuites. D'ailleurs le fait que les courbes PDA soient systématiquement ouvertes est le signe d'une compensation partielle des fuites entre le courant P et le courant U . Tous les signes distinctifs de dissymétries cités précédemment (œil et non-compensation des fuites) se déroulent toujours du même côté de l'hystérésis et uniquement pour les échantillons PDA. Ces dissymétries sont aussi accentuées lorsque le nombre de cycles augmente.

Contrairement aux résultats de Böscke et al. [10], il ne semble donc pas que l'absence d'électrode supérieure empêche l'échantillon d'être ferroélectrique, mais les propriétés des échantillons PDA sont dégradées en comparaison des échantillons PMA. Cela pourrait avoir plusieurs origines, comme par exemple : des contraintes différentes entre échantillons PMA et PDA, la création de lacunes d'oxygène lors du recuit pour le PDA, ...

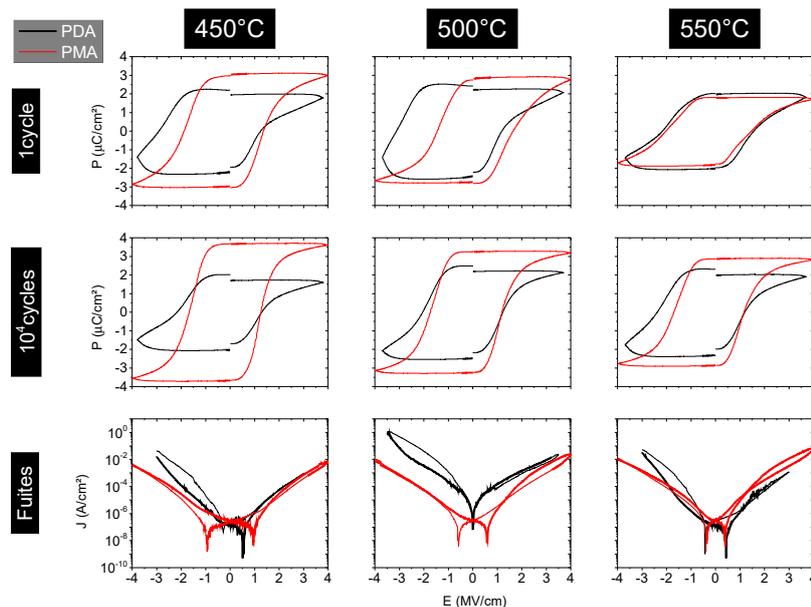


FIGURE V.21 – Comparaison entre les échantillons PMA et PDA.

B - 9] Conclusion sur les trois séries d'échantillons

Dans cette section, nous avons étudié 3 séries d'échantillons. Sur ces 3 séries, nous avons réussi à fabriquer à plusieurs reprises des échantillons ferroélectriques. Ces 3 séries ont permis de démontrer qu'avoir une phase amorphe avant recuit et pouvoir observer un pic $o(111)/t(101)$ par GIXRD sont des conditions nécessaires à l'obtention de propriétés ferroélectriques "classiques" après recuit. Nous avons observé qu'il était possible d'obtenir un comportement "ferroelectric-like" sans forcément réussir à observer le pic $o(111)/t(101)$ si l'on observait une phase amorphe par GIXRD, mais que la phase orthorhombique était observée par TEM. Nous avons démontré que seuls les échantillons déposés à 5×10^{-2} mbar présentent des propriétés FE ou FEL. A 5×10^{-3} mbar, les échantillons sont monocliniques, ce qui semble empêcher la formation de la phase orthorhombique après recuit.

La première série semble montrer que la polarisation rémanente est plus élevée pour une température de recuit plus élevée. Mais les fuites semblent aussi augmenter avec la température, et en vue d'application FRAM en technologie CMOS, on souhaite effectuer des recuits ne dépassant pas 450°C , et limiter les fuites. Sur les séries précédentes, nous avons vu qu'avec 450°C , pour la cible métallique, nous étions dans une zone de transition entre les échantillons qui vont avoir un comportement FEL et les échantillons FE "classiques". Nous avons néanmoins sélectionné cette température pour la suite de nos études et tous les échantillons qui vont être étudiés par la suite seront recuits à cette température.

Nous avons vu que la méthode de caractérisation influait sur les valeurs des cycles $P(E)$ lors du wake-up. Dans ce chapitre nous n'allons pas trop en discuter, nous reviendrons dessus plus en détail au chapitre VII et notre étude se focalisera, dans ce chapitre, sur l'aspect fabrication.

Enfin, nous avons étudié une série comparant des recuits PMA et PDA. Il a été démontré que les recuits PDA n'empêchaient pas la stabilisation de la phase $oIII$, ni l'observation de propriétés FE, mais qu'ils conduisaient à la génération de courants de fuite plus importants, observables sur les courbes d'hystérésis par "l'ouverture d'un œil" d'un côté, ce qui est caractéristique des fuites partiellement compensées.

Suite à nos trois séries, et sauf mention contraire, nos échantillons seront désormais élaborés à 5×10^{-2} mbar et recuit par RTA à 450°C pendant 30 s sous atmosphère N_2 après dépôt de l'électrode supérieure.

Pour les échantillons FE, on remarquera que l'on a quand même une faible P_r par rapport à la littérature. Cela peut être expliqué par un problème de stœchiométrie (rapport Zr/Hf [292] et/ou lacunes d'oxygènes). Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

C] Etudes d'autres électrodes

Dans cette section, nous allons étudier quelques échantillons que j'ai souhaité réaliser afin de voir ce qu'il se produirait si nous utilisions d'autres matériaux disponibles sur notre bâti de pulvérisation ou si nous changions la structure des condensateurs, ce qui est nécessaire pour certaines applications.

Les résultats obtenus doivent être vus comme un ensemble de tests préliminaires et mériteraient pour chacun d'entre eux des études plus approfondies.

Ces études ont été réalisées avec un protocole différent, pouvant présenter encore quelques imperfections. Par exemple, nous avons effectué des $C(V)$ jusqu'à la valeur maximale avant claquage, puis nous avons effectué nos tests d'endurance sur la même électrode en entrant le nombre de cycles PUND à envoyer sur l'échantillon manuellement entre chaque mesure. Cela induit trois biais dans les mesures :

- les cycles $C(V)$ peuvent conduire à un effet wake-up. Ainsi la première mesure n'est pas réellement la mesure d'un seul et unique cycle mais aussi de la ou des mesures $C(V)$ précédentes.
- Les mesures n'étant à l'époque pas automatisées, la durée des pauses entre chaque sé-

quence n'était pas maîtrisée, conduisant à une relaxation. Nous en discuterons au chapitre VII.

- les séquences PUND ne sont pas les plus adéquates pour le cyclage. Il est plus pertinent de soumettre l'échantillon à des impulsions rectangulaires et bipolaires plutôt qu'aux impulsions du PUND définies au chapitre II, car nous soumettons alors l'échantillon à 5 signaux triangulaires.

Cependant, à partir d'un certain avancement du wake-up (environ 10^3 cycles jusqu'à 10^5 cycles), ces biais deviennent négligeables.

Toutes les mesures ont été effectuées sur des pads de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre.

Enfin, avec cette méthode, on s'est aussi limité à 10^6 cycles pour les tests d'endurance, car à partir de 10^7 cycles, il faut près de 42h de mesure (le temps du cycle PUND ($1,5\ \mu\text{s}$) multiplié par 10^7). Ceci peut empêcher de déceler le caractère FEL de certains échantillons.

C - 1] Electrodes de platine

Nous avons vu par les observations TEM que la nature de l'interface TiN BE/HZO était de nature oxyde et s'apparentait à une couche TiO_xN_y avec $x \neq 0$ d'environ 2 nm. Nous pensons, suite à des observations XPS, qu'il est possible que la nature de l'interface Pt BE/HZO soit plutôt de nature métallique (liaison Pt-Hf ou Pt-Zr). On peut alors s'attendre à un comportement différent avec des électrodes de Pt.

C - 1)a] Comparaison entre Pt BE par pulvérisation et évaporation

C - 1)a.α] Structure cristalline du Pt en fonction de la méthode d'élaboration

Dans un premier temps, nous déposons du Pt pleine plaque sur deux couches d'accroche différentes et par deux méthodes différentes. Dans le premier cas, la couche de Pt est déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de SiO_2/Si sur lequel on a déposé environ 5 nm de couche d'accroche de TiO_2 . Pour le second cas, on dépose une couche de Pt par Electron beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) sur un substrat de SiO_2/Si sur lequel on a déposé environ 5 nm de couche d'accroche de Ti. L'EBPVD consiste à évaporer le matériau que l'on souhaite déposer à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le procédé se fait sous ultravide. Dans les deux cas, la couche de Pt fait $100\ \text{nm} \pm 10\ \text{nm}$. On nommera dans ce qui va suivre la première couche "Pt(pulvé)" et la deuxième "Pt(évap)". Nous caractérisons ces deux couches par XRD en configuration $2\theta/\omega$.

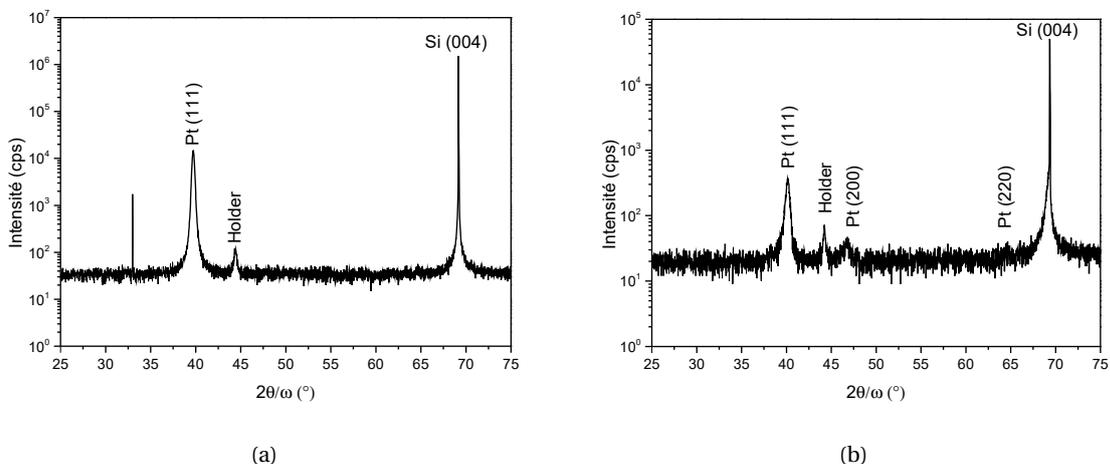


FIGURE V.22 – (a) Diffractogramme obtenu par XRD en configuration $2\theta/\omega$ pour l'échantillon Pt(pulvé) ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(5\ \text{nm})/\text{Pt}(100\ \text{nm})$). (b) Diffractogramme obtenu par XRD en configuration $2\theta/\omega$ pour l'échantillon Pt(évap) ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}(5\ \text{nm})/\text{Pt}(100\ \text{nm})$).

La figure V.22(a) montre que l'échantillon Pt(pulvé) est texturé et très fortement orienté (111), tandis que l'échantillon Pt(évap) est poly-orienté.

Ainsi, ces échantillons vont aussi permettre d'étudier l'influence de l'orientation cristalline sur nos échantillons. En effet, le TiN est, comme on l'a vu, poly-orienté.

C - 1)a.β] Elaboration des échantillons avec électrodes de Pt

Nous avons ensuite réalisé les 3 échantillons qui sont présentés sur la figure V.23. Sur les schémas, j'ai omis les couches tampons et l'oxyde natif de SiO_x . Les conditions de dépôt par pulvérisation correspondent aux conditions de l'annexe D avec la cible métallique pour HZO.

La réalisation d'un échantillon Pt(évap)/HZO/Pt(évap) n'est pas possible, car la couche de Pt(évap) TE se détache lors de l'étape de lift-off.

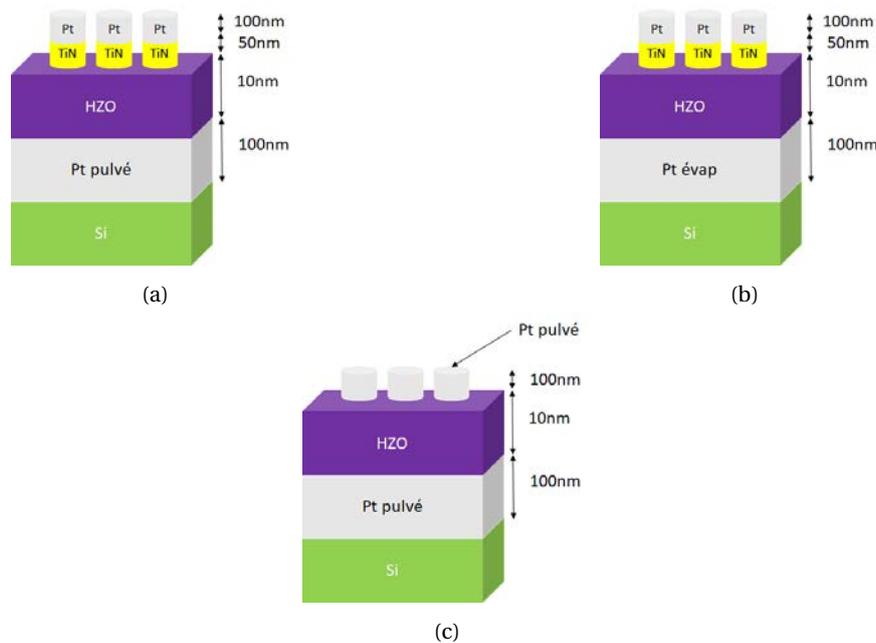


FIGURE V.23 – Schéma des structures des 3 échantillons réalisés avec les électrodes de Pt et la cible métallique. Il est indiqué si les électrodes de Pt ont été réalisées par pulvérisation ou par évaporation. Les couches tampons, ainsi que l'oxyde natif de SiO_2 , sont omis sur les schémas. En (c) il n'y a pas de couche tampon entre HZO et Pt TE.

C - 1)a.γ] Caractérisation structurale

Pour la caractérisation structurale, on compare, figure V.24, les résultats des diffractogrammes obtenus par GIXRD entre nos trois structures décrites figure V.23 et une référence TiN/HZO/TiN. On observe quelques différences mineures avec la référence mais rien de notable en ce qui concerne les pics principaux : o(111)/t(101) et m(11-1). Ainsi, on peut s'attendre à obtenir des résultats similaires en caractérisation électrique. Notons que l'on paramètre notre mesure sur l'angle critique du HZO. Donc on ne voit nécessairement l'électrode supérieure de TiN.

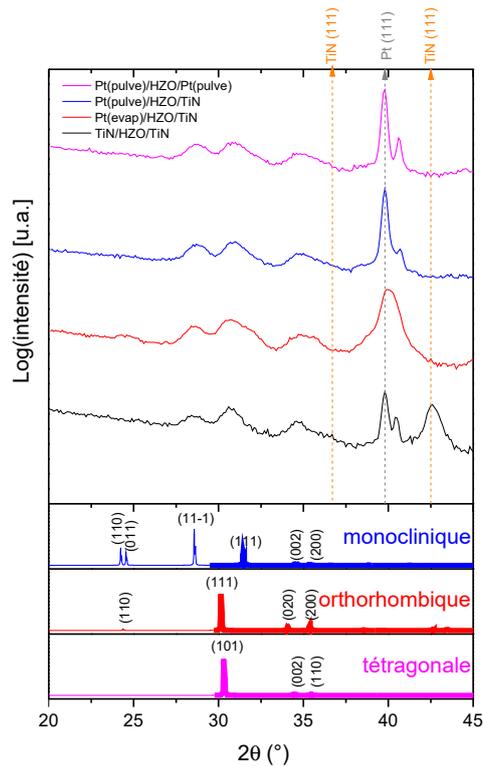


FIGURE V.24 – Comparaison des diffractogrammes obtenus par GIXRD pour les 3 structures présentées figure V.23 et pour un échantillon de référence TiN/HZO/TiN.

C - 1)a.δ] Caractérisation électrique de l'échantillon Pt(évap)

Pour l'échantillon Pt(évap), la figure V.25(b) montre l'ouverture d'un œil. Cette caractéristique est typique des échantillons dont les fuites prédominent à tel point sur un éventuel courant de retournement qu'il est impossible de déterminer si l'échantillon est ferroélectrique ou non. En effet, sur la figure V.25, l'échantillon manifeste un faible courant de retournement en comparaison des fuites, indiquant la présence de comportement FE. Mais la non-compensation des fuites empêchent de pouvoir l'affirmer. Enfin, après 1000 cycles à 4 V, l'échantillon claque.

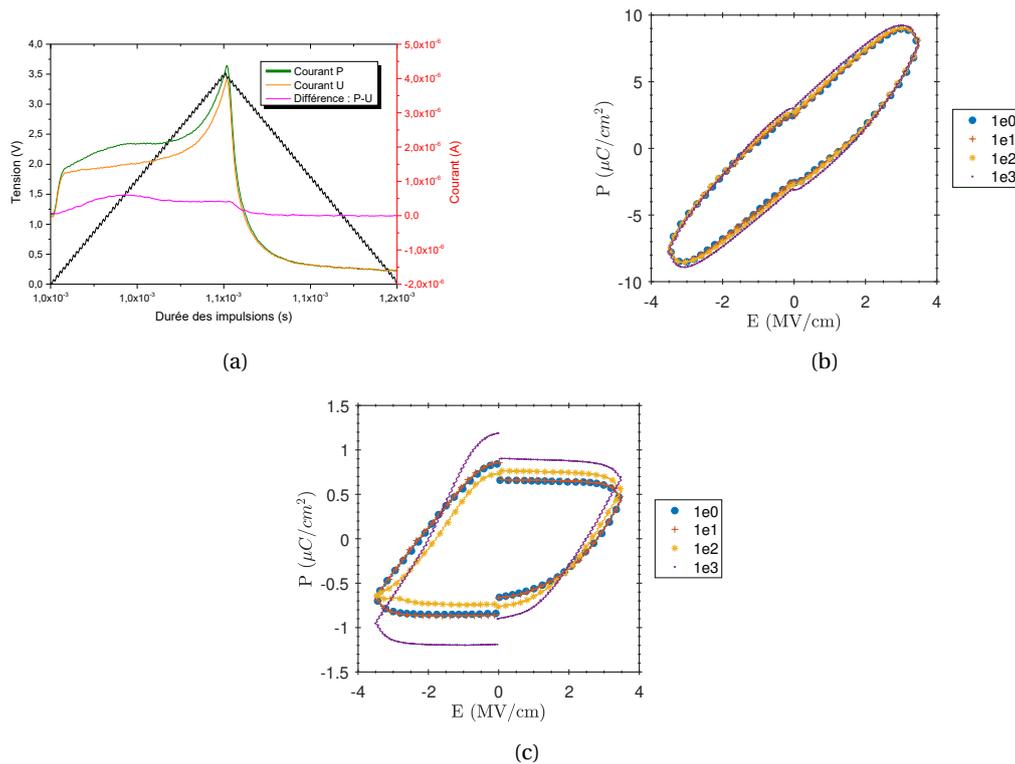


FIGURE V.25 – (a) Réponse des courants P (vert), U (orange) et P-U (magenta) au signal de tension positif en noir après 10^3 cycles. (b) Courbes d'hystérésis P(E) obtenues à partir des signaux P et N pour l'échantillon Pt(évap). (c) Courbes d'hystérésis P(E) obtenues à partir des signaux P-U et N-D pour l'échantillon Pt(évap).

C - 1)a.ε] Caractérisation électrique de l'échantillon Pt(pulvé)

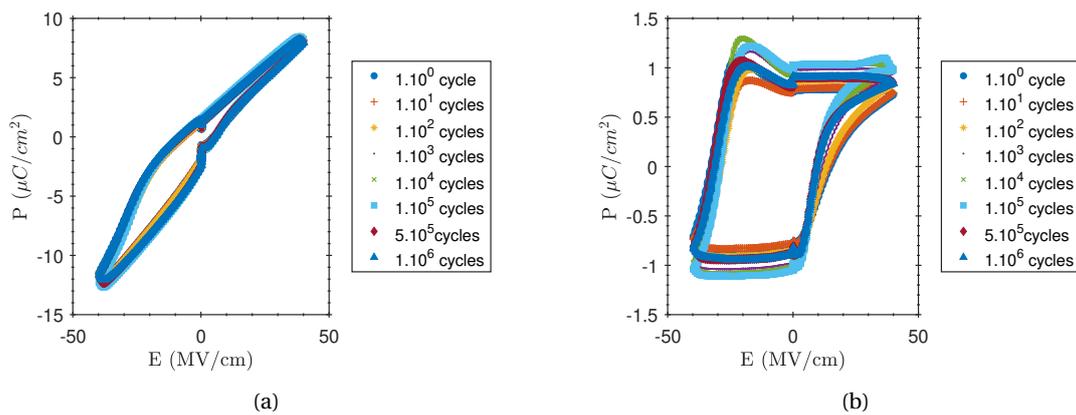


FIGURE V.26 – Courbes d'hystérésis P(E) pour l'échantillon Pt(pulvé) obtenues à partir (a) des signaux P et N (b) des signaux P-U et N-D.

Pour l'échantillon Pt(pulvé), on observe les deux caractéristiques P(E) figure V.26. Les caractéristiques V.26(a) et V.26(b) sont bien celles d'un FE. La figure V.26(b) est caractéristique d'un fort imprint de l'échantillon. La courbe d'hystérésis n'est plus centrée en 0 mais fortement décalée, et dans ce cas-ci, vers les valeurs négatives. Ceci n'est pas étonnant étant donné la dissymétrie des électrodes (qualité, nature chimique,...), comme cela a déjà été rencontré dans le cas du PZT. [89] Enfin, après 10^6 cycles à 4 V, l'échantillon n'a toujours pas claqué.

Dans notre séquence PUND, on appelle les pauses des "points de repos", car l'échantillon n'est pas soumis à une contrainte électrique lors des pauses et est donc au repos. Si on décale le point de repos soit vers des tensions positives, soit vers des tensions négatives, il est possible d'obtenir

un cycle recentré.

Ce comportement a déjà été observé par Islamov et al. [296, 297] comme montré sur la figure V.27. Dans leurs deux études, ils utilisent un échantillon Si/SiO₂(natif)/TiN/Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Pt où TiN fait 10 nm pour [296] et 15 nm pour [297] et Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂ fait 10 nm dans les deux cas. Pt est déposé par évaporation à travers un masque. Compte tenu du fait que Pt est en BE dans notre expérience et en TE pour Islamov et al., le comportement électrique est inversé.

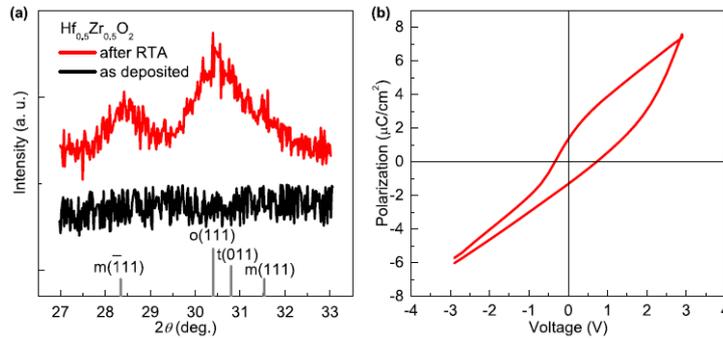


FIGURE V.27 – (a) Diffractogramme XRD avant et après RTA de films de Si/SiO₂/TiN/Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Pt (b) Courbe d’hystérésis P(V) correspondant au même échantillon à température ambiante. Images tirées de [295] et reproduites de (a) [297] et (b) [296].

C - 1)a.ζ] Caractérisation électrique de l’échantillon Pt(pulvé)/HZO/Pt(pulvé)

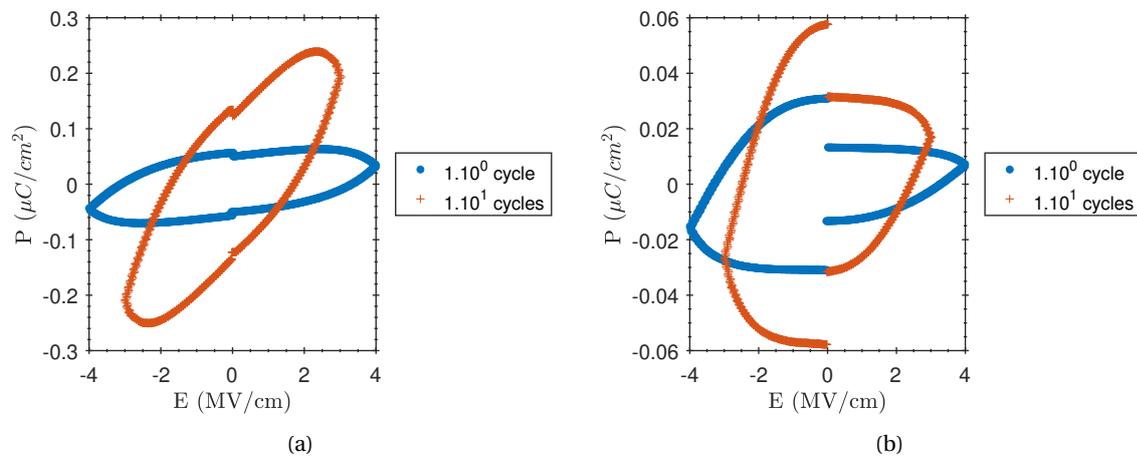


FIGURE V.28 – (a) Boucle d’hystérésis P(E) réalisée à partir des courants P et N pour un échantillon Pt/HZO/Pt où la croissance de Pt s’est déroulée par pulvérisation cathodique magnétron. (b) Boucle d’hystérésis P(E) réalisée à partir des courants P-U et N-D pour le même échantillon.

La figure V.28 montre à nouveau l’ouverture d’un œil. Pour cet échantillon, il est encore plus difficile que pour le précédent de déterminer si l’échantillon est ferroélectrique ou non, car les fuites sont beaucoup trop importantes en comparaison d’un éventuel pic de retournement. L’échantillon claque après 100 cycles.

C - 1)a.η] Conclusion sur les électrodes de Pt

Dans cette partie, nous souhaitons tester l’incidence des électrodes de Pt dont nous supposons que l’interface avec HZO est de nature métallique. Il semble que cette interface nuise aux propriétés ferroélectriques. En diminuant la P_r, les fuites deviennent prédominantes sur le signal de courant. Ceci empêche de mesurer le courant de retournement de la polarisation qui semble pourtant présent sur ces échantillons. De plus, pour l’échantillon Pt(pulvé), on voit un fort imprint. Or, les diffractogrammes obtenus par GIXRD étaient très similaires aux résultats des échantillons

TiN/HZO/TiN, montrant la présence, et la prédominance sur les autres pics, du pic o(111)/t(101) censé impliquer la ferroélectricité.

Nous avons aussi voulu tester l'influence du caractère poly-orienté ou texturé du Pt par analogie avec notre TiN poly-orienté. Il semble que finalement le film de HZO sur Pt texturé possède de meilleures propriétés ferroélectriques. Ainsi, le caractère poly-orienté du TiN ne semble pas être le paramètre le plus important pour induire la ferroélectricité des films de HZO.

Enfin, à l'issue de cette étude, il semble évident que le Pt ne peut pas remplacer l'électrode de TiN pour une application FRAM, en particulier s'il n'est pas texturé. Il est fort probable que la nature des liaisons à l'interface joue sur la qualité des courbes d'hystérésis qui est, ici, très dégradée en comparaison d'électrode de TiN. Une étude complémentaire où la couche de HZO serait réalisée avec la cible oxyde pour obtenir une polarisation rémanente plus élevée, ainsi qu'un suivi par diverses méthodes de spectroscopie, comme l'XPS par exemple, serait nécessaire pour prouver que la nature des liaisons entre HZO et Pt est bien métallique et que ce sont bien ces liaisons qui nuisent aux propriétés ferroélectriques. Ce type d'électrodes pourrait éventuellement avoir un intérêt pour d'autres applications.

C - 2] Electrodes de tungstène

Nous avons vu au chapitre IV, section B - 4)d], que [247] et [248] semblent montrer que la TE de W permet d'obtenir des valeurs de P_r supérieures à celles obtenues avec du TiN. Karbasian et al. [248] expliquent que la raison principale est la quasi-absence d'interdiffusion entre W et HZO, tandis qu'en comparaison l'interdiffusion est très importante entre HZO et TiN. Nous avons donc voulu tester ce matériau. Pour ce chapitre, néanmoins, l'électrode TE n'a pu être réalisée pour des questions de timing. Mais si l'explication de Karbasian et al. est juste, l'interdiffusion ne devrait pas non plus avoir lieu pour la BE.

C - 2).α] Structure cristalline du W sur silicium

Dans un premier temps, on dépose W par pulvérisation cathodique magnétron sur Si désoxydé par procédé BOE et on caractérise sa structure cristalline par XRD.

On réalise un diffractogramme de Si/W, figure V.29, par XRD en configuration $2\theta/\omega$. On voit apparaître les pics du W selon deux plans (110) et (211). Le pic (110) est de loin le plus fin et le plus intense.

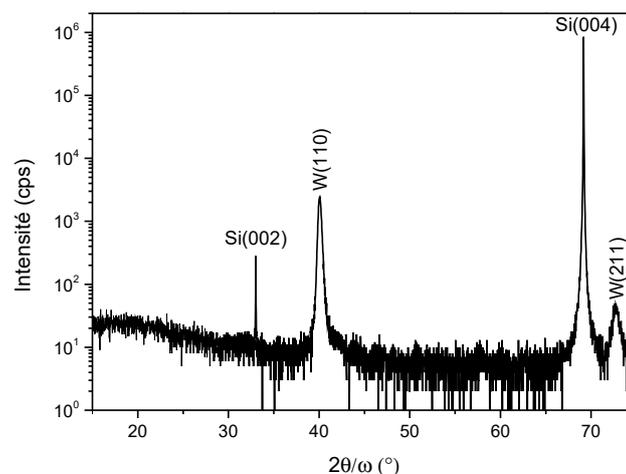


FIGURE V.29 – Diffractogramme obtenu par XRD en configuration $2\theta/\omega$ pour un échantillon de Si/W.

C - 2).β] Elaboration de l'échantillon

La structure Si/W/HZO/TiN/Pt (figure V.30) a été réalisée par pulvérisation cathodique. Il n'y a pas, pour cet échantillon, de couche tampon.

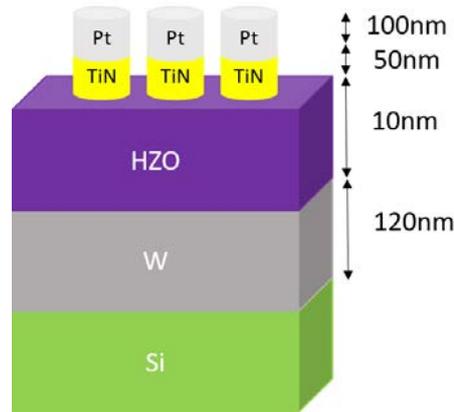


FIGURE V.30 – Schéma de la structure de l'échantillon réalisé avec une BE de W et la cible de Hf/Zr métallique. Toutes les couches sont réalisées par pulvérisation

C - 2).γ] Caractérisation structurale de l'échantillon

La figure V.31 montre une fois encore la présence et la prédominance sur les autres pics du pic o(111)/t(101). On s'attend donc à obtenir un échantillon aux propriétés ferroélectriques.

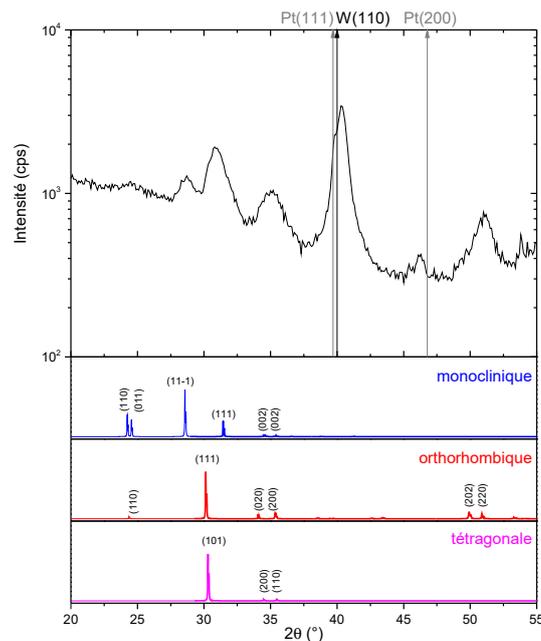


FIGURE V.31 – Diffractionogramme obtenu par GIXRD de l'échantillon avec une BE de W.

C - 2).δ] Caractérisation électrique de l'échantillon

Lors des caractérisations électriques, on observe au tout début un faible pic de courant de retournement de la polarisation lorsque l'on soumet l'échantillon à un signal de tension en triangle positif, mais on ne voit rien pour une tension négative (figure V.32(a)). Après 10^6 cycles, on voit clairement le pic de courant de retournement des deux côtés mais les fuites ont fortement augmenté côté positif, atteignant presque la même valeur que le courant de retournement (figure V.32(b)).

Finalement, les figures V.33(a) et (b) montrent que, pour cet échantillon, la seule différence notable avec un échantillon TiN/HZO/TiN est le fait que les fuites sont beaucoup plus importantes. Pour l'observer, on peut par exemple comparer la figure V.32(a) pour W/HZO/TiN avec la figure V.35 pour TiN/HZO/TiN. On suppose alors que celles-ci proviennent de l'utilisation de l'électrode

de W, sans que nous soyons en mesure d'apporter une explication pleinement satisfaisante. L'effet de réveil se produit entre 100 et 1000 cycles.

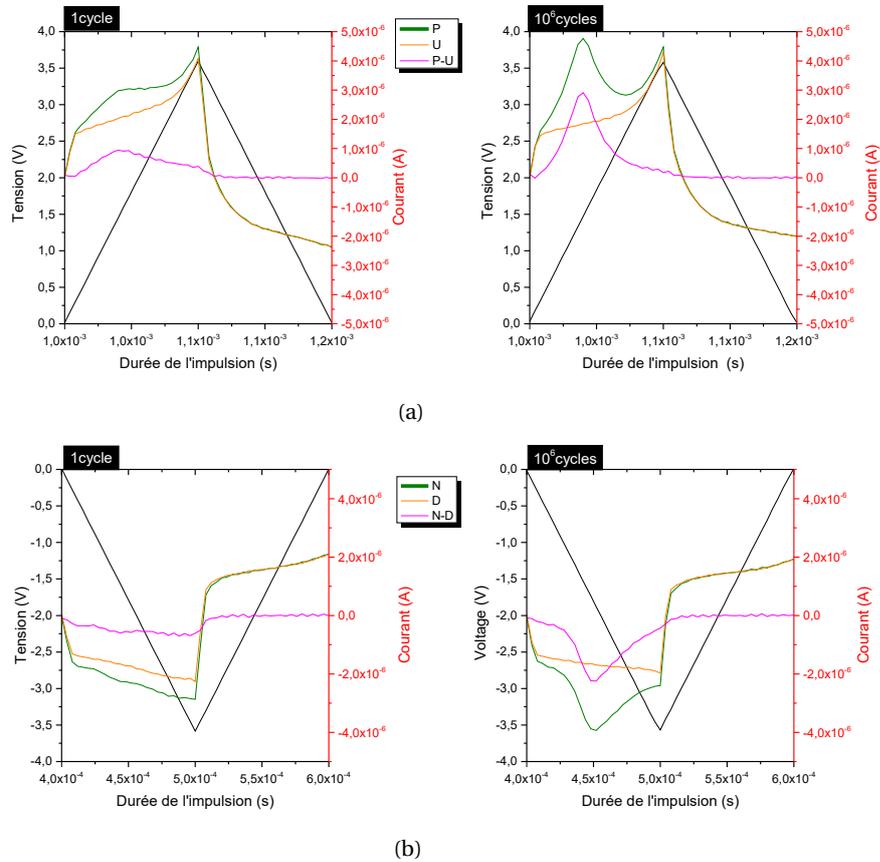


FIGURE V.32 – (a) Réponse des courants P (vert), U (orange) et P-U (magenta) au signal de tension positif en noir à gauche : pour 1 cycle et à droite : après 10³ cycles. (b) Réponse des courants N (vert), D (orange) et N-D (magenta) au signal de tension négatif en noir à gauche : pour 1 cycle et à droite : après 10³ cycles.

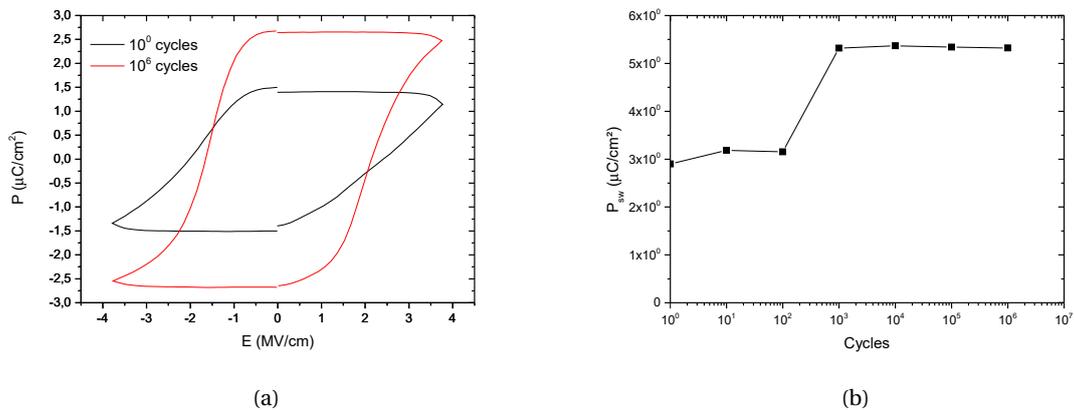


FIGURE V.33 – (a) Boucle d'hystérésis P(E) après 1 et 10⁶ cycles (b) Test d'endurance.

C - 2).ε] Conclusion sur la BE de W

Contrairement aux articles [247, 248], on n'observe pas d'augmentation de P_r avec une électrode de W. On observe uniquement une augmentation des fuites.

On peut alors légitimement se demander si les auteurs des articles n'ont pas en fait observé la même chose en pensant qu'il s'agissait d'une augmentation de P_r . Notamment, dans [247] (voir

figure IV.30 du chapitre IV), on voit clairement un décrochage côté P_r . Ce décrochage est caractéristique de fuites non-symétriques. De plus, les auteurs présentent des courbes I-V mais sur ces courbes I-V on peut voir le courant de retournement. Ces courbes ne correspondent donc pas à des courbes de mesure des courants de fuite comme on les trace d'habitude. Afin de prendre des précautions, les auteurs ont cependant pris les valeurs de P_r dans les deux carrés en pointillé sur la figure IV.30 du chapitre IV. Ceci n'est pas suffisant pour dire que le courant de fuite n'est pas comptabilisé dans leurs mesures. Or, pour montrer la corrélation entre CTE et les valeurs de P_r , ils ne corrigent pas le courant du courant des fuites comme avec la technique PUND. Il serait alors plus approprié de l'utiliser pour une telle étude ou au moins comparer les courants de fuite entre les différentes électrodes.

Ainsi, non seulement nous ne retrouvons pas la même chose que les auteurs de [247], mais en plus, nos résultats remettent en doute la corrélation que les auteurs ont établi entre CTE et valeurs de P_r .

C - 3] Conclusion de la section

Dans cette section, nous avons comparé des électrodes de Pt et W avec TiN et nous avons essayé de fabriquer de nouvelles structures.

Les résultats pour les électrodes Pt montrent une dégradation des propriétés ferroélectriques du HZO. Compte tenu du fait que l'on observe toujours une prédominance $o(111)/t(101)$, notre interprétation est que la principale cause de la dégradation ne viendrait pas de la différence de paramètres de maille entre TiN et Pt, mais plutôt de la modification de la nature des interfaces qui seraient des interfaces oxydes dans le cas de TiN et des interfaces métalliques dans le cas de Pt.

On a pu aussi comparer un Pt texturé et un Pt poly-orienté. Le Pt texturé donne de meilleurs résultats, ce qui semble vouloir dire que l'origine de la ferroélectricité ne serait pas à chercher dans la nature polycristalline du TiN.

Enfin, notons que quel que soit le cas, les courants de fuite lors des mesures $P(E)$ semblent augmenter. Aucune explication claire n'a pu être dégagée pour cette observation.

Pour une électrode de W BE, on remarque que les résultats sont très similaires aux résultats avec TiN à ceci près que les fuites ont là aussi augmenté. L'augmentation des fuites est aussi visible pour un W TE dans l'article de Cao et al. [247] Nous pensons qu'il est possible que ces fuites soient la réelle cause de l'augmentation de P_r dans cet article et que la méthode DHM pour la caractérisation électrique n'est pas la plus optimale pour obtenir une corrélation entre CTE et valeurs de P_r .

N'observant pas d'amélioration pour les échantillons dans la présente section, mais plutôt des dégradations des propriétés ferroélectriques, nous avons donc choisi, dans la section suivante, de conserver les mêmes matériaux et la même structure que ceux présentés en figure V.1. Nous étudierons les conséquences d'autres modifications pour optimiser les procédés de fabrication.

D] Optimisation des procédés

Les études qui suivent pourront être appelées "études systématiques", car elles reproduisent systématiquement un échantillon à l'identique en modifiant uniquement un paramètre à chaque fois. On effectuera successivement les études systématiques suivantes :

- variation de l'épaisseur du TiN BE
- variation de l'épaisseur de HZO
- variation de l'épaisseur de TiN TE
- variation du débit d'oxygène dans la chambre de pulvérisation durant le dépôt de HZO

Par ces expériences, l'objectif est d'optimiser notre condensateur. La variation de TiN TE et BE permettent de modifier les relations de contraintes avec HZO, la variation de l'épaisseur de HZO permet de vérifier les résultats de la littérature concernant la ferroélectricité, i.e. que l'épaisseur optimale est de 10 nm et la ferroélectricité disparaît pour des épaisseurs supérieures à 30 nm environ, et enfin la variation du débit d'oxygène nous permet d'étudier l'hypothèse selon laquelle les

lacunes d'oxygène auraient une influence majeure sur les propriétés ferroélectriques de HZO.

La méthode de caractérisation est la même que pour la partie précédente. En effet, toutes les mesures de cette section ont été effectuées sur des pads circulaires de 50 μm de diamètre.

D - 1] Epaisseur de TiN BE

D - 1)a] Estimation de l'erreur sur l'épaisseur de TiN

En théorie, par pulvérisation cathodique, la vitesse de dépôt est reproductible. Ainsi, si l'on connaît la vitesse de dépôt et le temps de dépôt pour un jeu de paramètres, alors on en déduit l'épaisseur. Dans cette section, on se base sur la vitesse de dépôt pour déterminer l'épaisseur de nos échantillons.

Or, lors de différentes mesures tout au long de ma thèse, la vitesse de dépôt mesurée est de 5,0 nm/min au minimum et de 7,2 nm/min au maximum pour TiN. Ceci permet de réaliser le tableau V.1. Cette forte variation de vitesse de dépôt est intimement lié au procédé de montage/démontage de l'équipement de pulvérisation.

Nom de l'échantillon	Temps de dépôts (min)	Epaisseur visée (nm)	Moyenne des épaisseurs (nm)	Erreur (nm)
T3	3	15,0	18,3	3,3
T4	4	20,0	24,4	4,4
T6	6	30,0	36,6	6,6
T10	10	50,0	61,0	11,0
T20	20	100,0	122,0	22,0
T30	30	150,0	183,0	33,0
T40	40	200,0	244,0	44,0
T60	60	300,0	366,0	66,0
T100	100	500,0	610,0	110,0

TABLEAU V.1 – Estimation de l'épaisseur des électrodes TiN BE et TE. La moyenne est effectuée pour une vitesse de dépôt minimale de 5,0 nm/min et maximale de 7,2 nm/min. L'erreur représente l'écart maximal à cette moyenne.

D'après ce tableau, T3 pourrait avoir une épaisseur supérieure à T4, mais pour tous les autres échantillons, on est certain d'avoir une épaisseur croissante avec l'augmentation du temps de dépôt.

Ce tableau est identique pour TiN BE et TiN TE.

D - 1)b] Caractérisation structurale

Sur les diffractogrammes obtenus par GIXRD, figure V.34, on ne voit pas de réelle modification, à part peut-être pour T40, où le pic $m(11-1)$ semble plus important que le pic $o(111)/t(101)$. Pour cet échantillon, comme on voit aussi apparaître le pic de TiN vers $36,5^\circ$, il est aussi possible que la valeur de l'angle d'incidence soit plus importante et que lors de la mesure les rayons X aient pénétré plus profondément dans l'échantillon, ce qui empêche de distinguer correctement les pics. Sur tous les autres échantillons, c'est l'inverse : le pic $o(111)/t(101)$ est plus important que toutes les autres phases, et donc on devrait obtenir des échantillons ferroélectriques pour tous les échantillons, même le T40.

Il est ici impossible d'identifier clairement les autres pics, situés entre 32° et 38° . Ceux-ci pouvant correspondre à la fois aux phases monoclinique, orthorhombique ou tétragonale du HZO.

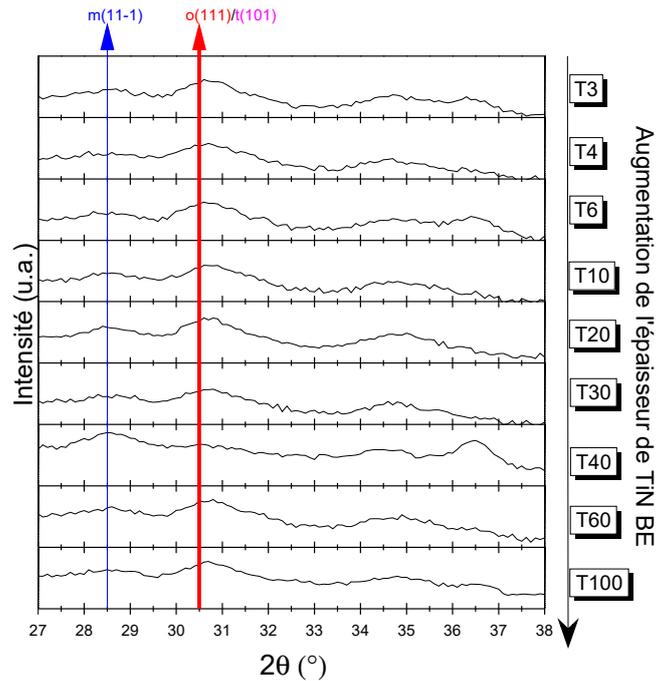


FIGURE V.34 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour différentes épaisseurs de TiN BE et un film de HZO de 10 nm.

D - 1)c] Caractérisation électrique

Tous les échantillons présentent un pic de courant de retournement distinguable des fuites tel que celui présenté en figure V.35 correspondant à l'échantillon T4 pour les signaux P et U du PUND. Par conséquent, ils sont tous considérés comme FE. Sur la figure V.35, le signal d'intensité du courant en vert donne le signal de retournement, les fuites et le courant de déplacement dû au caractère diélectrique du matériau, le signal orange donne les fuites et le courant de déplacement, le courant violet donne la différence des deux.

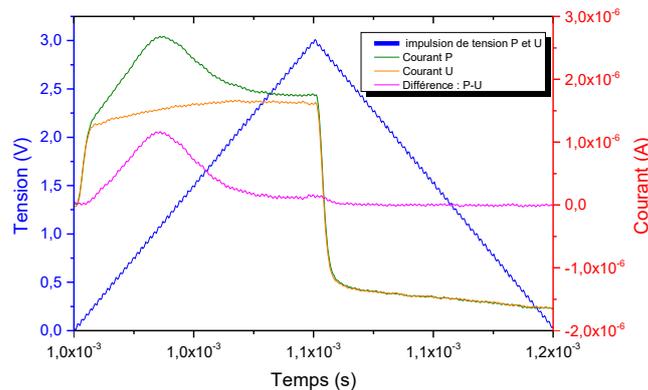


FIGURE V.35 – Chronogramme PU pour l'échantillon T4.

On trace ensuite P_{sw} en fonction du nombre de cycles (test d'endurance) afin de comparer les échantillons entre eux.

La gamme d'électrodes de T6 à T30 présente de bons résultats. Pour T3, T4, T60 et T100, on a effectué les tests d'endurance avec un champ de 3 MV/cm. Ainsi, les valeurs de P_{sw} pourraient être plus importantes pour ces électrodes, mais leur champ de claquage est inférieur à 3,5 MV/cm. Il

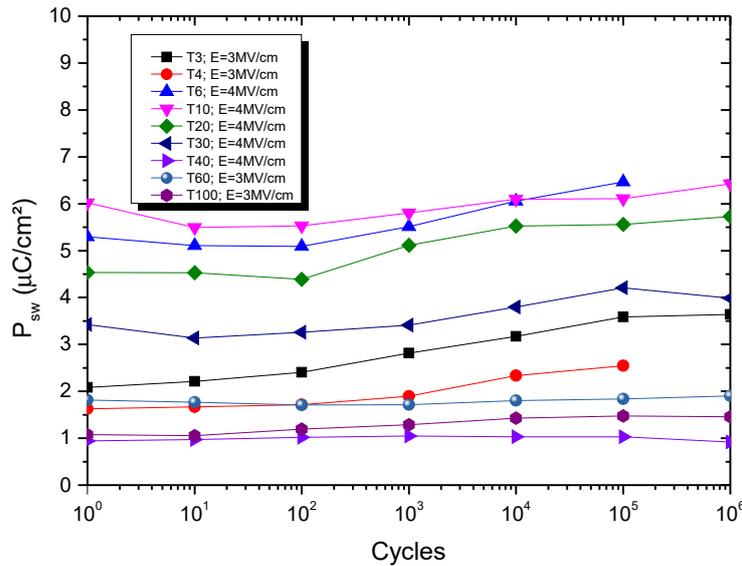


FIGURE V.36 – Tests d’endurance pour différentes épaisseurs de TiN BE.

est donc impossible d’effectuer des tests d’endurance à des valeurs supérieures. L’origine de ce claquage à des tensions plus faibles n’a pas été clairement identifiée. Bien que ce comportement ne soit pas spécialement attendu, puisque l’épaisseur de HZO est constante, nous avons cependant vu au chapitre III que les propriétés des couches de TiN déposées par pulvérisation ont tendance à changer en fonction de l’épaisseur, ce qui pourrait expliquer ces comportements. A partir de T30, P_{sw} commence à baisser de manière significative. On obtient un minimum pour l’électrode T40, ce qui est cohérent avec nos diffractogrammes, puisque c’est l’échantillon qui présentait le pic $m(11-1)$ le plus intense. Enfin pour T4 et T6, les échantillons claquent après 10^5 cycles alors que tous les autres échantillons ne sont toujours pas claqués à 10^6 cycles.

Pour l’optimisation des condensateurs, il vaut donc mieux utiliser entre 30 nm et 150 nm de TiN BE. T10 semble être l’échantillon le plus optimal, peut-être pour des raisons de symétrie entre l’épaisseur des électrodes BE et TE. Et on voit que l’erreur possible entre T3 et T4 n’a finalement que peu d’importance puisque ces deux épaisseurs seront finalement à rejeter à cause d’un trop faible champ de claquage. Dans les chapitres suivants et expériences suivantes, toutes les électrodes de TiN BE, sauf mention contraire, seront réalisées pour un dépôt de 10 min, correspondant à T10, soit environ 50 nm.

D - 2] Epaisseur de HZO

D - 2)a] Estimation de l’erreur sur l’épaisseur de HZO

La deuxième série consiste à effectuer la croissance de HZO pour des temps de dépôts croissants.

Lors des dépôts de HZO depuis la cible métallique, j’ai estimé que $v_{dépôt}$ se situait entre 0,67 nm/min et 0,83 nm/min. Ce qui permet de réaliser le tableau V.2.

Sur le tableau V.2, on voit que T6, T10 et T12 pourraient potentiellement ne pas être rangés de manière croissante en termes d’épaisseur. Pour tous les autres échantillons, on est certain que l’épaisseur augmente avec le temps de dépôt.

Nom de l'échantillon	Temps de dépôts (min)	Épaisseur visée (nm)	Moyenne des épaisseurs (nm)	Erreur (nm)
T6	6	5,0	4,5	5,0
T10	10	8,3	7,5	0,8
T12	12	10,0	9,0	1,0
T15	15	12,5	11,3	1,2
T19	19	15,8	14,3	1,6
T25	25	20,8	18,8	2,0
T32	32	26,6	24,0	2,6
T39	39	32,4	29,3	3,1
T45	45	37,4	33,8	3,6
T51	51	42,3	38,3	4,1
T58	58	48,1	43,5	4,7
T65	65	54,0	48,8	5,2

TABLEAU V.2 – Estimation de l'épaisseur de HZO. La moyenne est effectuée pour une vitesse de dépôt minimale de 0,67 nm/min et maximale de 0,83 nm/min. L'erreur représente l'écart maximal à cette moyenne.

D - 2)b) Caractérisation structurale

En GIXRD, je n'ai jamais réussi à observer des échantillons dont la couche était inférieure à 7 nm à cause d'un problème de sensibilité du diffractomètre. Ainsi, je n'ai pas réussi à observer le T6 sur la figure V.37.

Sur la figure V.37, pour T10 et T12, le pic $o(111)/t(101)$ prédomine sur tous les autres pics. Pour T15 et T19, les pics $m(11-1)$ et $o(111)/t(101)$ sont à peu près équivalents. A partir de T25 c'est $m(11-1)$ qui domine et on ne distingue plus le pic $o(111)/t(101)$. On voit que le pic $m(111)$ apparaît à partir de T25 et son intensité semble croître avec l'épaisseur. Comme l'angle est relié aux paramètres de maille, il est peut-être possible qu'une transition de phase s'opère avec l'augmentation de l'épaisseur.

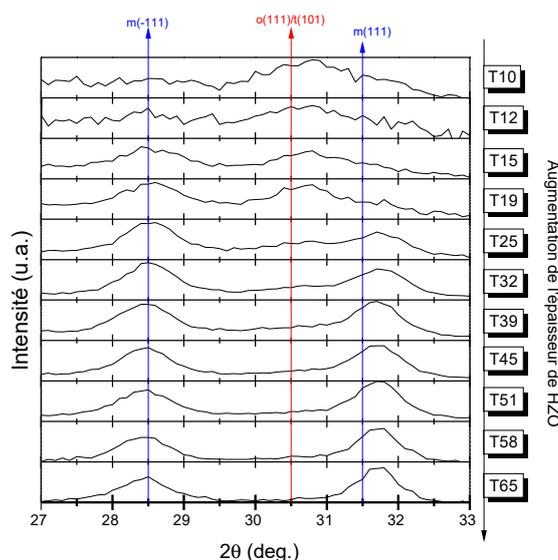


FIGURE V.37 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour différentes épaisseurs de HZO.

D - 2)c) Caractérisation électrique

Pour la caractérisation électrique, les courbes $C(V)$ pour T10 sont étranges. L'échantillon a donc été écarté de l'étude. Pour T25 à T65, la mesure est souvent compliquée car beaucoup de

condensateurs claquent pour de trop faibles valeurs de tension. Je me suis donc limité pour les C(V), aux échantillons T6, T12, T15, T19, T25, T32 et T65.

Sur la figure V.38, on observe une décroissance de C/S et de ϵ_r en fonction de l'épaisseur. Ceci est cohérent avec les observations GIXRD, car la phase m possède une permittivité diélectrique plus faible que les phases o ou t (cf. chapitre IV).

Pour T6 (6 min de dépôt, qui correspondent à ≈ 4 -5 nm d'épaisseur de HZO), on remarque cependant que ϵ_r ne suit pas la tendance de la courbe, contrairement à C/S. Il pourrait s'agir d'une erreur sur l'épaisseur. Mais puisque T6 ne peut être observé par GIXRD, car la couche de HZO est trop fine, on ne connaît donc pas sa structure cristalline, qui pourrait être différente des autres échantillons.

L'ordre de ces valeurs ne semble pas changer lorsque l'on répète la mesure. L'effet wake-up ne semble donc a priori pas avoir d'incidence sur la décroissance de la courbe C/S en fonction du temps de dépôt.

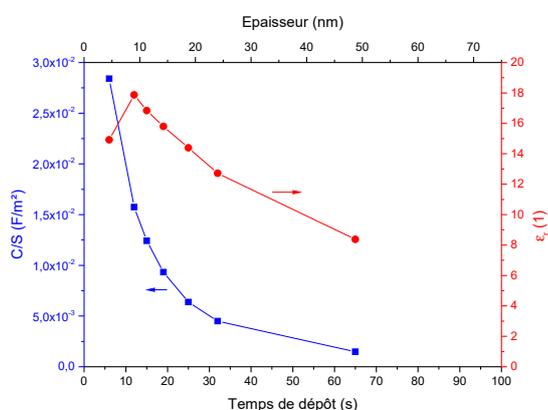


FIGURE V.38 – En bleu : capacité divisée par la surface du pad en fonction du temps de dépôt. En rouge : permittivité diélectrique du matériau en fonction de l'épaisseur. L'épaisseur indiquée sur le graphique est l'épaisseur moyenne estimée depuis la moyenne des vitesses de dépôts ($\frac{0,67+0,83}{2} = 0,75$ nm/min).

On va maintenant caractériser les échantillons pour déterminer leurs natures (a priori FE ou DEO).

D'après la figure V.39, on peut obtenir trois types de résultats : le premier cas, V.39(a), correspond à un échantillon de faible épaisseur, le T6. Celui-ci ne semble a priori pas présenter de pic de retournement, mais un pic important de fuite. L'échantillon ne semble pas FE. Le deuxième cas, figure V.39(b), correspond au T12. Pour celui-ci, on observe un pic de retournement avec de faibles fuites. L'échantillon est FE. Le dernier cas, V.39(c), correspond à T25 et on montre que l'on ne voit pas de courant de retournement mais les fuites restent elles aussi extrêmement faibles. L'échantillon, compte tenu des caractérisations GIXRD, semble DEO.

Il est possible pour les comportements d'échantillons tels que T6 et T25 d'avoir des fuites mal compensées qui conduisent à l'observation d'hystérésis. Cependant ces hystérésis n'ont rien d'un caractère FE, elles proviennent uniquement d'erreur de compensation de fuites. Ceci est appelé l'effet banane et est un effet très connu sur les ferroélectriques auquel [293] nous demandait de prendre garde en 2007. Le nom "banana effect" provient d'un trait d'humour auquel s'est livré l'auteur qui consiste à comparer la courbe d'hystérésis non corrigée des fuites et du courant de déplacement d'une banane et d'un ferroélectrique dont le nom est souvent abrégé en BANANA (comme pour BTO, PZT, HZO,...). Dans cet article, comme c'est notre cas ici pour T6 et T25, Scott montre que l'on peut obtenir des courbes d'hystérésis à partir de courant de fuites (ou même uniquement avec le courant de déplacement dans le cas de mesures DHM), qui n'ont rien à voir avec la ferroélectricité. Comme c'est aussi le cas, ici, nous n'avons pas représenté sur la figure V.40, les échantillons qui ne présentent pas de pic qui puisse être clairement identifié comme un retournement de la polarisation.

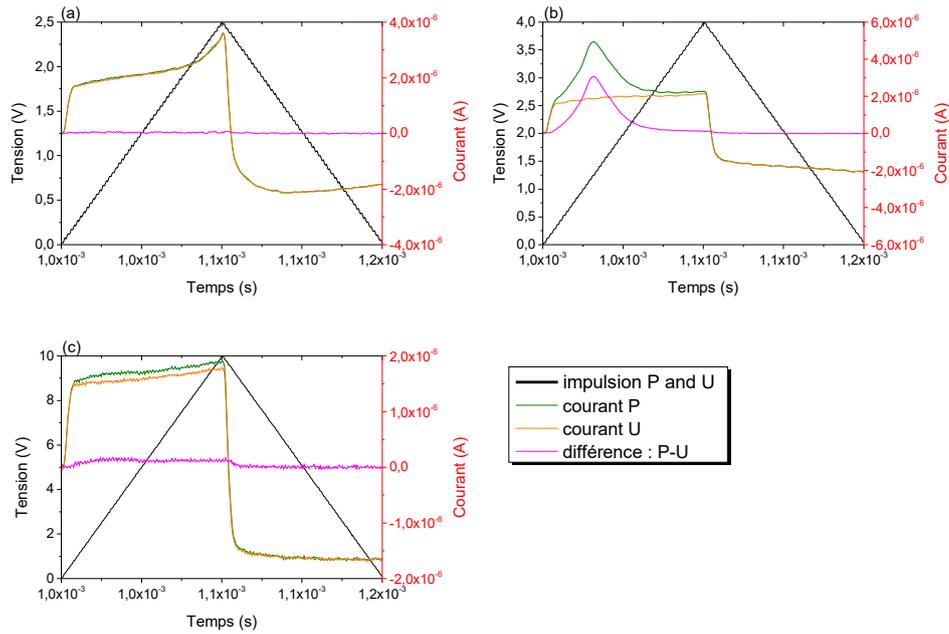


FIGURE V.39 – Illustration des différents résultats obtenus : exemples de (a) T6, (b) T12 et (c) T25 lors des mesures P et U après 10^5 cycles.

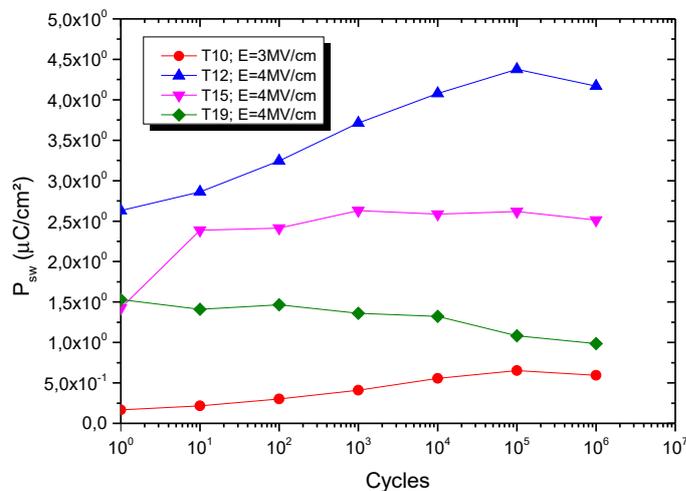


FIGURE V.40 – Tests d’endurance pour différentes épaisseurs de HZO ferroélectriques.

Seuls T10, T12, T15 et T19 présentent un pic de retournement de polarisation et sont donc représentés sur la figure V.40. Ceci est cohérent avec les diffractogrammes, i.e. que l’on prouve une nouvelle fois qu’il est nécessaire d’observer le pic $o(111)/t(101)$ pour avoir un comportement FE. On remarque que P_{sw} est maximal pour T12 et diminue lorsque l’épaisseur augmente ensuite, i.e. pour T15 et T19. T10 est en-dessous de tous les autres mais il a été cyclé à $3\text{ MV}/\text{cm}$, car, comme dans le cas de T6, sa faible épaisseur induit des fuites plus importantes qui limite son champ de claquage à une valeur inférieure à $3,5\text{ MV}/\text{cm}$. Ainsi, la P_{sw} à $4\text{ MV}/\text{cm}$ doit être plus importante, mais l’échantillon claque avant d’avoir atteint cette valeur de champ électrique.

Notre objectif était d’optimiser le matériau par l’observation de tendance(s). Les résultats montrent qu’il faut se positionner autour d’un dépôt de 12 min, i.e. autour de 8-12 nm. Ceci

est cohérent avec la littérature qui prévoit un maximum de P_r à 10 nm. [290, 337] Quelques différences cependant subsistent : à environ 20 nm (T25), on n'observe déjà plus la phase o et on ne détecte pas de phase FE, tandis que les auteurs de [246] observent la phase o et la FE jusqu'à 25 nm. Ils observent aussi ceci pour un échantillon de 5,5 nm. Dans notre expérience, pour T6 dont l'épaisseur est estimée entre 4 et 5 nm, nous n'arrivons pas à analyser l'échantillon, l'épaisseur d'isolant étant trop fine.

D - 3] Epaisseur de TiN TE

Dans cette dernière expérience sur l'épaisseur, on fait varier l'épaisseur de TiN TE. Les temps de dépôt sont les mêmes que dans le cas de la TiN BE.

D - 3)a] Caractérisation structurale

Sur la figure V.41, on n'observe pas de changement pour les phases m et o. On a à peu près toujours la même chose. Par contre, on remarque que l'intensité du pic de TiN(111) augmente avec l'épaisseur de TE. Ceci n'était pas forcément observable avec la TiN BE puisque l'on calibre en général l'angle ω en fonction de la couche de HZO. Il est donc très fortement probable que l'on ne pénètre pas toujours totalement à travers la TiN BE, tandis que l'on pénètre intégralement la TiN TE.

Comme précédemment, il n'est pas possible de déterminer si le pic à environ $34,5^\circ$ appartient à la phase monoclinique, orthorhombique ou tétragonale.

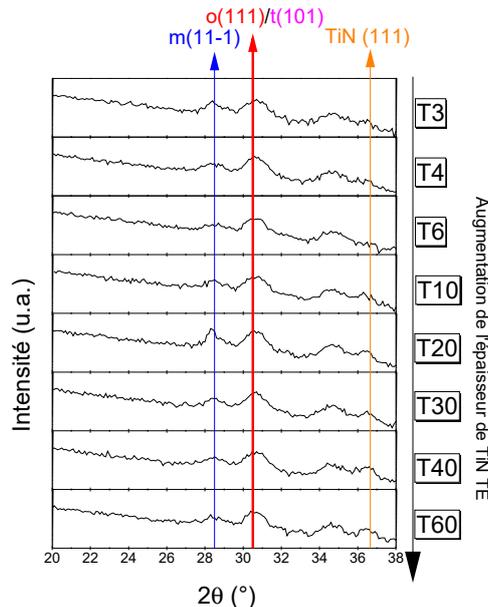


FIGURE V.41 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour différentes épaisseurs de TiN TE.

D - 4] Caractérisation électrique

Lors du premier cycle de mesure, les électrodes de T3 ne peuvent pas dépasser 1,75 MV/cm sans claquer. Après effet wake-up jusqu'à 10^5 cycles, l'échantillon est comme "renforcé". En dépit de fuites qui augmentent avec la tension, on arrive à soumettre l'échantillon jusqu'à 5 MV/cm sans le claquer. P_{sw} passe alors de 2 à 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ceci permet de saturer l'échantillon. Dans l'état réveillé, après un grand nombre de cycles, pour tous les échantillons, il est possible d'augmenter la tension au-delà de la tension que celui-ci pouvait supporter à un faible nombre de cycles.

Ainsi, nous avons effectué la même expérience que pour T3 sur chacun des échantillons. Tous

réagissent de la même façon : ils sont comme "renforcés" après réveil jusqu'à 10^5 cycles en ceci qu'ils claquent à des tensions plus élevées, et l'on peut, en conséquence, les faire saturer plus facilement.

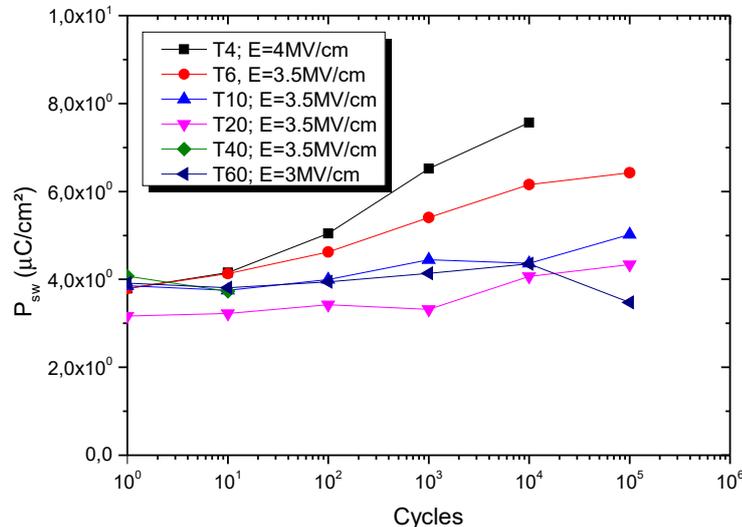


FIGURE V.42 – Tests d'endurance pour différentes épaisseurs de TiN TE.

Nous avons ensuite comparé ces échantillons entre eux lors des tests d'endurance. La figure V.42 montre que l'on a un maximum de P_{sw} pour T4. Cependant, T4 a été cyclé à 4 MV/cm. Il est donc normal que P_{sw} soit plus élevée. Pour T10, T20 et T60 les valeurs sont relativement similaires. Cependant, T60 a été cyclé à 3 MV/cm et présente un œil sur sa courbe d'hystérésis. Autrement dit, T60 a des fuites importantes qui surévaluent sa valeur de P_{sw} et l'on souhaiterait éviter ces fuites. Enfin, pour T40, l'échantillon a claqué au bout de 10^2 cycles. L'épaisseur 200 nm ne semble, là encore, pas convenir pour notre étude.

On pourrait donc retenir T4, T6, T10 ou T20. Or, j'ai décidé de fabriquer un échantillon avec des électrodes BE et TE d'épaisseurs identiques afin d'anticiper d'éventuels effets d'asymétrie dans les différentes caractérisations électriques. En effet, ces asymétries pourraient, éventuellement, être causées par l'asymétrie en épaisseur des électrodes. Parmi les épaisseurs qui semblent bien fonctionner à la fois pour la BE et pour la TE, j'ai choisi l'épaisseur de 50 nm (correspondant à T10) pour fabriquer mes condensateurs dans les chapitres suivants. Pour d'autres applications que les FRAM, il peut être intéressant d'avoir des épaisseurs différentes pour les électrodes (e.g. les FTJ).

D - 5] Influence du débit d'oxygène lors du dépôt de HZO

Lors de cette étude, on a effectué deux séries d'échantillons :

- une série où le débit d'oxygène introduit dans la chambre de pulvérisation va de 0 à 14 sccm. Comme ces débits sont plutôt bas comparés à ce que l'on peut introduire dans la chambre, on parlera de série "O2bas" pour désigner cette première série d'échantillons.
- une série où le débit d'oxygène introduit dans la chambre de pulvérisation va de 5 à 50 sccm. Comme la plupart des débits sont supérieurs à 14, on parlera de série "O2haut" pour la désigner.

Dans la plupart des cas, on indiquera le débit plutôt que la série, et on rappelle que tous les autres paramètres de fabrication restent constants, comme indiqué en introduction.

D - 5)a) Etude du dépôt

Les figures V.43(a) et (b) comparent la vitesse de dépôt obtenue sur la balance à quartz avec la vitesse de dépôt obtenue par XRR. Comme les valeurs sur la balance à quartz n'a pas été calibrée, les vitesses sont définies à une constante près. Mais cela permet d'obtenir la tendance de la courbe. Sur la figure V.43 on a aussi ajouté la tension sur la cible pour décrire l'empoisonnement de la cible. On remarque que la tension d'autopolarisation progresse selon 2 paliers : le premier entre 0 et 3 sccm, on a une droite entre 3 et 9 sccm, puis un second palier entre 9 et 14 sccm, puis à nouveau une droite. La vitesse de dépôt, dans les deux cas, en dépit d'un point étrangement plus bas à 0 sccm qu'à 1 sccm lors des mesures XRR, décroît entre 0 et 4 sccm avant d'atteindre une valeur limite qui ne bougera plus jusqu'à la fin. Il semble donc que la cible est totalement empoisonnée dès 5 sccm et que la vitesse de dépôt ne varie presque plus.

Pour la suite, je me suis servi de la vitesse de dépôt mesurée par XRR pour déposer 10 nm de HZO.

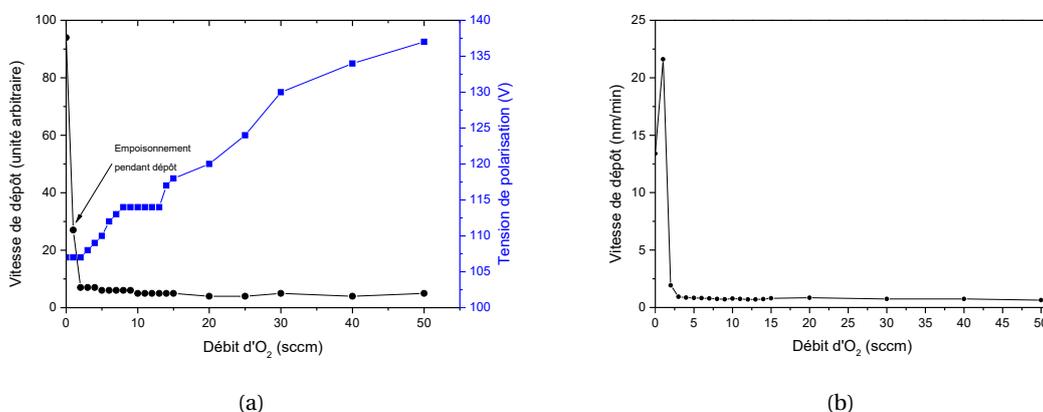


FIGURE V.43 – Comparaison entre (a) Vitesse de dépôt, mesurée sur la balance à quartz, et tension de polarisation de la cible en fonction du débit d'oxygène dans la chambre de pulvérisation. (b) Vitesse de dépôt, calculée à partir de l'épaisseur mesurée par XRR, après le dépôt, en fonction du débit d'oxygène dans la chambre de pulvérisation.

D - 6] Caractérisation structurale

La figure V.44 présente les résultats des mesures GIXRD pour les séries O2bas et O2haut. Comme précédemment, il n'est pas possible de déterminer si le pic à environ 34,5° appartient à la phase monoclinique, orthorhombique ou tétragonale. Et on remarque que l'on ne voit pas le pic de TiN(111). Comme expliqué auparavant, l'absence de ce pic semble être causé par le fait que l'on paramètre la GIXRD sur les pics du HZO. Ainsi, on ne voit pas systématiquement ce pic. On concentrera donc notre analyse sur les deux pics principaux du HZO : m(11-1) et o(111)/t(101).

La figure V.44(a) présente les résultats des mesures GIXRD pour la série O2bas (après dépôt des électrodes supérieures et recuit). On peut remarquer que pour 0 sccm, on a quand même un pic m(11-1) de HZO. Comme on est en incidence rasante, cela provient vraisemblablement de l'oxydation à l'air du Hf/Zr. A partir de 2 sccm, on voit déjà apparaître un pic o(111)/t(101). Ce pic sera conservé jusqu'à 14 sccm et semble plutôt modifié en fonction des paramètres d'observation (angle d'incidence par exemple) plutôt qu'avec l'échantillon. De 2 à 14 sccm, m(11-1) est aussi présent, mais c'est le pic o(111)/t(101) qui semble très légèrement prédominer.

La figure V.44(b) présente les résultats des mesures GIXRD pour la série O2haut (après dépôt des électrodes supérieures et recuit). On remarque qu'à partir de 20 sccm, le pic o(111)/t(101) semble diminuer et tendre vers une intensité égale à celle du pic m(11-1).

On s'attend donc à ce que tous les échantillons soient ferroélectrique à l'exception du 0 sccm, dont on s'attend à ce qu'il ne soit même pas isolant.

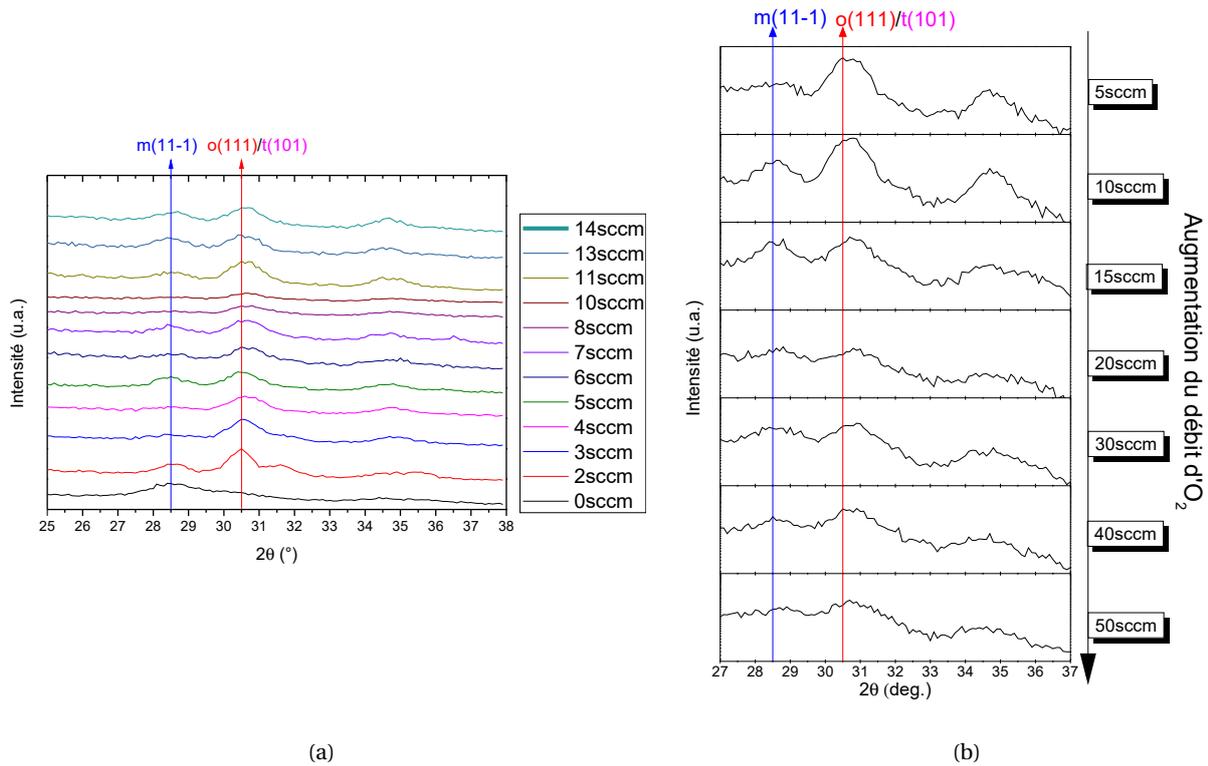


FIGURE V.44 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour la série O2bas. (b) Diffractogramme obtenus par GIXRD pour la série O2haut.

D - 6)a] Caractérisation électrique

En pratique, en dessous de 3 sccm, l'échantillon claque immédiatement. A partir de 3 sccm, on ne peut pas dépasser 1,5 V, avant claquage, ce qui est inférieur ou égal au champ coercitif. Donc on ne peut effectuer nos mesures qu'à partir de 4 sccm. La figure V.45 donne les valeurs de P_{sw} en fonction du nombre de cycles de 4 sccm à 50 sccm. Le champ appliqué n'est cependant pas toujours le même, car il n'est pas possible d'effectuer, sur tous les échantillons, des tests d'endurance pour des tensions supérieures à 3 V. La valeur de champ utilisé donne alors une indication sur la "fragilité" de l'échantillon.

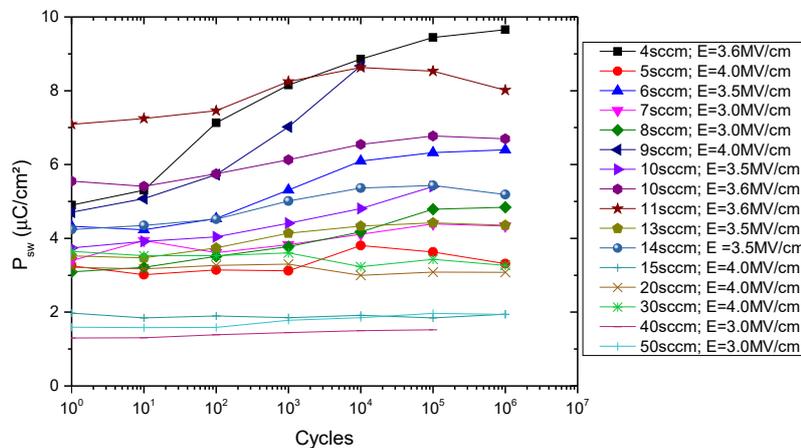


FIGURE V.45 – Tests d'endurance pour les séries O2bas et O2haut.

Sur la figure V.45, pour 4 sccm, on a un effet wake-up très important et on atteint une P_{sw} assez élevée, la plus élevée de cette série. A 5 sccm, bien que le champ soit plus élevé, la P_{sw} est toute petite. A 11 sccm, avec un champ plus faible, on atteint des valeurs de P_{sw} supérieures à celles du 5 sccm. Pour 50 sccm, on voit que P_{sw} est très faible, mais reste supérieure à 40 sccm.

Lors de cette étude, nous recherchions avant tout à atteindre la saturation. En effet, dans un échantillon idéal, i.e. dont le champ de claquage E_{bd} est élevé et ne présentant pas d'effet wake-up, si on effectue le test d'endurance à un champ E appliqué suffisamment important, la valeur de P_{sw} ne varie plus lorsque l'on augmente ce champ. Ceci n'est malheureusement pas possible. Non seulement on n'arrive jamais à saturer notre échantillon, car le champ de claquage est très proche du champ coercitif, mais en plus on a toujours de l'effet wake-up.

On pourrait néanmoins refaire l'étude à 3 MV/cm afin de comparer les valeurs de P_{sw} pour une valeur identique du champ appliqué. Cependant, les résultats présentés ici suffisent pour mettre en évidence le fait que l'on n'arrivera pas à retrouver les mêmes résultats que [157, 211, 241] présentés chapitre IV, sous-section B - 3], et qui montrent que lorsque la concentration de lacunes diminue, la phase orthorhombique diminue, et donc P_{sw} diminue. En effet, il y a plusieurs exemples sur la figure V.45 où, pour deux valeurs de débit d'oxygène, c'est la valeur de débit la plus haute qui présente la P_{sw} la plus élevée alors même que le champ est plus faible que pour la valeur de débit la plus basse. Par exemple, on a déjà cité le cas de 5 et 11 sccm, ou 40 et 50 sccm. Ces exemples prouvent que l'on ne retrouvera pas la même tendance. Il ne se dégage, comme on l'a déjà dit, pas de tendance claire. Il est possible que cela soit dû à quatre défauts de fabrication :

- Il y a un problème de stabilisation de la pression d'oxygène lors de l'ouverture de la valve pour les bas débits (inférieurs à 5 ± 1 sccm).
- Un autre biais pourrait être la mesure d'épaisseur de HZO. Par exemple, à 3 V, le champ appliqué est de 3 MV/cm pour une épaisseur de HZO de 10,0 nm et de 3,3 MV/cm pour 9,0 nm. Donc avec un 1,0 nm de différence, on augmente la valeur du champ appliqué sur l'échantillon de 300 kV/cm, ce qui n'est pas négligeable.³
- Une différence entre surface visée et effective des capacités peut aussi expliquer certaines observations. Ce biais n'est cependant pas suffisant à lui-seul pour expliquer les différences observées avec [157, 211, 241].⁴
- Enfin, des fluctuations de température lors du RTA peuvent aussi contribuer à ce problème de reproductibilité.⁵

Pour conclure, une forte augmentation du flux d'oxygène conduit à la baisse de P_{sw} . On a donc conservé un flux d' O_2 de 10 sccm. Cependant, une étude plus approfondie serait nécessaire pour clairement identifier la valeur optimale. En particulier, nous avons par la suite amélioré nos protocoles lors du passage aux études sur la cible oxyde. Idéalement, il faudrait reprendre l'étude en utilisant ces nouveaux protocoles pour trouver la valeur optimale du flux d' O_2 .

D - 7] Reproductibilité

Chacune des séries de l'étude systématique contient un échantillon identique. Il s'agit de l'échantillon de référence : TiN(50 nm)/HZO(10 nm)/TiN(100 nm)/Si élaboré pour un débit d'oxygène de 10 sccm lors du dépôt de la couche de HZO. Nous pouvons donc les comparer et tester la reproductibilité des mesures.

3. Pour que ce problème ne se présente plus, on mesurera l'épaisseur par XRR de tous les échantillons aux chapitres suivants.

4. Simon Martin avait mesuré au maximum un écart à la surface de 1,2 μm lors de sa thèse. [294] En supposant un tel écart, cela suffirait à expliquer pourquoi $P_{sw}(14 \text{ sccm}) > P_{sw}(13 \text{ sccm})$, mais pas pourquoi $P_{sw}(11 \text{ sccm}) > P_{sw}(5 \text{ sccm})$.

5. On chauffe 30 s à une valeur d'entrée de 450 °C sous atmosphère N_2 . La pression de N_2 est stable selon le capteur. Par contre, le correcteur PID qui régule l'intensité des lampes halogènes conduit à ce que celle-ci oscille entre 480 et 430 °C selon le capteur de température.

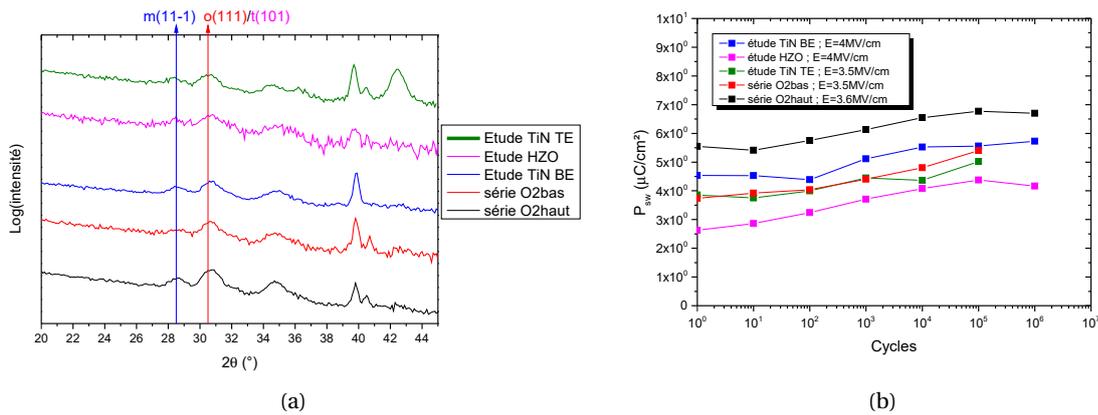


FIGURE V.46 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour les 5 échantillons identiques correspondants aux 5 séries d'échantillons réalisés lors des études systématiques. (b) Tests d'endurance pour les 5 échantillons identiques correspondants aux 5 séries d'échantillons réalisés lors des études systématiques.

En se concentrant ici aussi sur les deux pics les plus intenses de la couche de HZO, on remarque, sur la figure V.46(a), que quel que soit l'échantillon le pic o(111)/t(101) est toujours présent. On ne voit pas de différence claire entre les différents échantillons. Ce sont donc les mesures électriques qui vont nous permettre de faire la différence.

Sur la figure V.46(b), la tendance des courbes, i.e. le comportement électrique, est identique. Cependant les valeurs de P_{sw} changent radicalement. De plus, on peut observer que les échantillons où les tests d'endurance ont été effectués avec une tension de 4 V plutôt que 3,5 V ne présentent pas une P_{sw} plus élevée comme on devrait s'y attendre. Nous estimons que les biais qui pourraient conduire à ces différences sont :

- une erreur sur la mesure d'épaisseur, qui est ici calculée à partir de la vitesse de dépôt.
- une erreur sur la surface des capacités.
- un protocole de cyclage et de mesure n'est pas automatisé. Il faut entrer à la main les paramètres de cyclage et de mesure avant chaque nouvelle acquisition, ce qui peut induire des phénomènes de relaxation. Ce point sera discuté au chapitre VII.
- un problème de stabilisation de la température de recuit lors du RTA.

Ainsi, afin de minimiser ces erreurs, à partir du chapitre suivant, nous allons utiliser un protocole de cyclage et de mesure automatisé, et nous avons systématiquement mesuré l'épaisseur par XRR sur chacun des échantillons.

D - 8] Conclusion des études systématiques

Dans cette section, nous avons effectué 4 études systématiques :

- La variation d'épaisseur de TiN BE
- La variation d'épaisseur de HZO
- La variation d'épaisseur de TiN TE
- La variation du débit d'oxygène dans la chambre lors de la croissance de HZO

En faisant varier l'épaisseur de TiN BE, on a toujours le pic o(111)/t(101). La P_{sw} la plus élevée est obtenue pour T10, ce qui correspond à ≈ 50 nm et à des électrodes BE et TE symétriques.

Lors de la variation d'épaisseur de HZO, nous avons montré qu'à partir d'environ 20 nm, on n'obtient plus le pic o(111)/t(101), tandis que le pic m(111) apparaît. Il y a alors disparition des propriétés FE. Il semble aussi que ce changement de phase corresponde à une diminution de ϵ_r , ce qui est cohérent avec la littérature. Pour les échantillons présentant des propriétés FE, il se dégage une épaisseur optimale pour le HZO de 10 nm, ce qui concorde avec la littérature.

Lors de l'étude de l'épaisseur de TiN TE, nous n'avons pas établi une tendance claire. Cependant, comme la BE qui présentait la valeur optimale de P_r était d'environ 50 nm, on préférera un échantillon symétrique.

Enfin, la dernière étude ne permet pas d'obtenir la valeur optimale pour le débit d' O_2 , et on ne retrouve pas exactement les résultats de la littérature. Cependant, on peut éliminer les valeurs de débit supérieures ou égales à 15 sccm. Ainsi, il semble que l'on ait quand même quelque chose de similaire à la littérature, i.e. que pour des valeurs de débit d' O_2 importantes, les propriétés ferroélectriques sont dégradées par rapport aux propriétés obtenues à bas débit. Ainsi, pour l'étude de la cible oxyde, au chapitre suivant, pour un dépôt "standard", on n'ajoutera pas d'oxygène dans le bâti lors de la croissance de HZO afin de favoriser la phase oIII et d'obtenir les meilleurs propriétés ferroélectriques possibles.

E] Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré comment les conditions de pression influent sur la nucléation de la phase oIII et les propriétés ferroélectriques. Nous avons déterminé la pression à utiliser pour obtenir les propriétés ferroélectriques souhaitées. Trois séries d'échantillons ont permis d'obtenir un premier protocole de fabrication des échantillons. Nous avons ensuite tenté de modifier ce protocole par l'utilisation d'autres électrodes. Ceci n'a pas abouti et nous avons préféré plutôt optimiser la structure initiale. En modifiant cette structure initiale avec les études systématiques, nous avons déterminé les épaisseurs que nous souhaitions utiliser pour notre structure, ainsi que le débit d' O_2 à apporter à la cible métalliques.

Dans ce chapitre, les valeurs de P_r restent néanmoins toujours très faibles. Au mieux, elles atteignent 6 à $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ lorsque l'on utilise des impulsions rectangulaires et bipolaires avec $V_{cyc} = 3,5 \text{ V}$ et $f_{cyc} = 2,5 \text{ kHz}$ pour la partie cyclage des tests d'endurance. Dans la littérature, ces valeurs vont généralement de 15 à $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Nous pensons que cette faible valeur de P_r est un problème de stœchiométrie. Idéalement, nous souhaitons avoir $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{2-x}$ avec $x > 0$ et $1 - \left(\frac{2-x}{2}\right) < 0,125$ (cf. travaux d'Hoffmann et al. [211] présenté au chapitre IV, section D - 2). Ainsi, nous avons acheté une seconde cible, une cible oxyde de $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ (50/50). Au chapitre suivant, nous présenterons les caractérisations d'échantillons divers fabriqués avec la cible oxyde et nous comparerons ces résultats avec des échantillons fabriqués avec la cible métallique.

Chapitre VI

La cible oxyde : $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ (50/50)

« Tu vois, le monde se divise en deux catégories: ceux qui ont un pistolet chargé et ceux qui creusent. Toi, tu creuses. »

Clint Eastwood à Eli Wallach dans
Le Bon, la brute et le truand

A] Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier un par un différents échantillons qui ont été fabriqués durant ma thèse avec une cible oxyde : $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ (50%/50%). Dans un premier temps, nous les comparerons avec ceux fabriqués avec la cible métallique, avant de tester de nouvelles conditions de croissance, de nouveaux matériaux pour les électrodes et de nouvelles architectures.

On décrira les conditions de croissance et l'architecture des échantillons, puis on regardera les caractérisations structurales (XRD) de ces échantillons et enfin on étudiera leurs propriétés électriques.

D'un point de vue électrique, nous allons évoquer les premières caractérisations avancées, dont la majorité des résultats sera donnée au chapitre suivant. Ici, on se concentrera principalement sur les tests d'endurance en traçant P_{sw} en fonction du nombre de cycles ou de caractéristiques P-E pour un nombre de cycle(s) donné(s) lorsque cela est possible, sinon, on donnera uniquement les caractéristiques C(V).

L'objectif de ce chapitre est donc d'établir des corrélations entre les conditions de croissance ou l'architecture de l'échantillon avec ses propriétés structurales et électriques.

B] Comparaison entre les échantillons fabriqués avec la cible oxyde et ceux fabriqués avec la cible métallique

B - 1] Description des échantillons étudiés dans cette section

Pour effectuer la comparaison, il est alors nécessaire que les échantillons conservent la même architecture (figure VI.1) que ceux élaborés au chapitre précédent.

Le tableau VI.1 donne les pressions utilisées pour cette étude, ainsi que les épaisseurs des échantillons obtenus. Ces épaisseurs sont toujours comprises entre 9 et 11 nm. Ces échantillons sont étudiés avec et sans recuit. Lorsque les échantillons sont recuits, on utilise le procédé RTA à 450 °C sous atmosphère N_2 pendant 30 s.

Sur cible oxyde, dans tout le chapitre, à moins d'une mention contraire, on utilise 50 sccm d'argon pour bombarder la cible. La vitesse de dépôt est d'environ 5,2 nm/min à 5×10^{-3} mbar et environ 5,0 nm/min à 5×10^{-2} mbar. Les autres paramètres sont tous identiques à ceux déjà mentionnés dans les chapitres précédents et sont rappelés en annexe D.

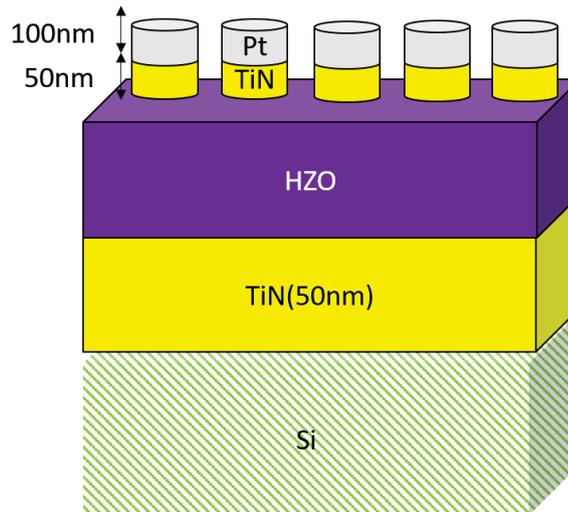


FIGURE VI.1 – Structure des échantillons servant à comparer les résultats sur cible métallique et cible oxyde.

Cible	Pression	Epaisseur
Hf/Zr	5×10^{-3} mbar	9,1 nm
Hf/Zr	5×10^{-2} mbar	11,0 nm
HfO ₂ /ZrO ₂	5×10^{-3} mbar	9,7 nm
HfO ₂ /ZrO ₂	5×10^{-2} mbar	11,0 nm

TABLEAU VI.1 – Différences de fabrication entre les échantillons

B - 2] Caractérisation structurale

Les caractérisations structurales sont résumées sur la figure VI.2. Comme dans les chapitres précédents, nous n'allons pas étudier les pics qui se trouvent de 32 à 39°, car il est impossible de les identifier à cause du trop grand nombre de possibilités correspondant aux pics des phases monoclinique, orthorhombique ou tétragonale du HZO. Les pics après 39° ne nous intéressent pas non plus car ils sont relatifs au Pt et au TiN. On étudie donc, comme au chapitre précédent, la zone se situant de 20 à 32°.

Pour la cible métallique, nous avons vu que, pour un dépôt à une pression de 5×10^{-3} mbar, l'échantillon est monphasé et se trouve dans la phase monoclinique avant et après recuit, tandis que pour une pression de 5×10^{-2} mbar, l'échantillon est amorphe avant recuit et on observe les pics m(11-1) de la phase monoclinique et o(111)/t(101) de la phase tétragonale/orthorhombique après recuit.

Pour la cible oxyde, ce qu'il se passe est plus compliqué à comprendre. A 5×10^{-3} mbar et 5×10^{-2} mbar, on observe une phase amorphe avant recuit. Après recuit, à 5×10^{-3} mbar, on observe ce qui semble être un pic o(111)/t(101), tandis qu'à 5×10^{-2} mbar, on observe les pics m(11-1), o(111)/t(101) et m(111). On peut donc penser qu'a priori ces deux échantillons vont être ferroélectriques. Comme nous allons le voir, ce n'est pas le cas. Nous allons donc devoir essayer de comprendre ces observations à partir des caractérisations électriques des sections suivantes.

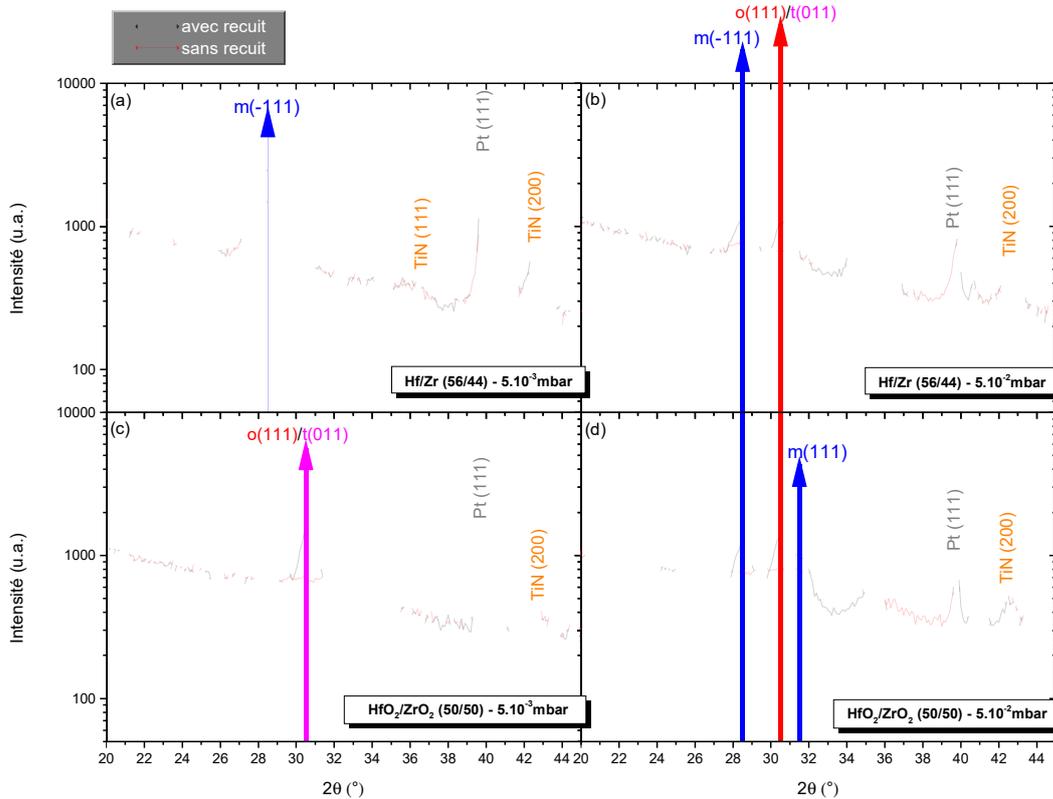


FIGURE VI.2 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour 8 échantillons élaborés à une puissance de 100 W(RF) avec les cibles oxydes et métalliques à 5×10^{-3} mbar et 5×10^{-2} mbar non recuit (en rouge) et recuit par procédé RTA (en noir).

B - 3] Caractérisation électrique

B - 3)a] C(V)

Dans les caractérisations de cette sous-section, des cycles de C(V) sont effectués de façon continue de -2 V à 2 V et on augmente par pas de $0,1$ V entre 2 cycles, sans interrompre la mesure et, ce jusqu'au claquage.

Dans ces cycles C(V), on modifie donc à la fois la tension au cours des cycles, mais l'effet wake-up, pour les échantillons ferroélectriques, va aussi jouer un rôle important. L'objectif, pour le moment, n'est toutefois pas de comprendre l'influence de l'effet wake-up sur les C(V), ce que nous ferons au chapitre suivant, mais d'obtenir la tension de claquage, de savoir si l'échantillon a un comportement proche d'un FE ou un FEL ou non, et enfin de comparer les échantillons entre eux.

La figure VI.3 présente les caractérisations C(V) pour les 8 échantillons cités précédemment. On remarque que pour la cible métallique (figure VI.3(a) et (b)), avant recuit l'échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar possède un ϵ_r supérieur à celui déposé à 5×10^{-3} mbar d'environ 25-30 %. Mais la forme reste la même : c'est une parabole convexe qui varie peu. L'origine des formes paraboliques est expliquée au chapitre II, section D - 3].

Après recuit, pour un dépôt à une pression de 5×10^{-3} mbar (VI.3(a) en haut), on observe une forme allongée pour le caractéristique C(V). Cette forme allongée semble former la ligne de base des ailes de papillons de la caractéristique C(V) de l'échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar (figure VI.3 (b) en haut). Cet échantillon semble ferroélectrique d'après sa caractéristique, qui n'est pas, cependant, la caractéristique en aile de papillon "classique". Enfin, le nombre de cycles avant claquage est à peu près le même quel que soit l'échantillon.

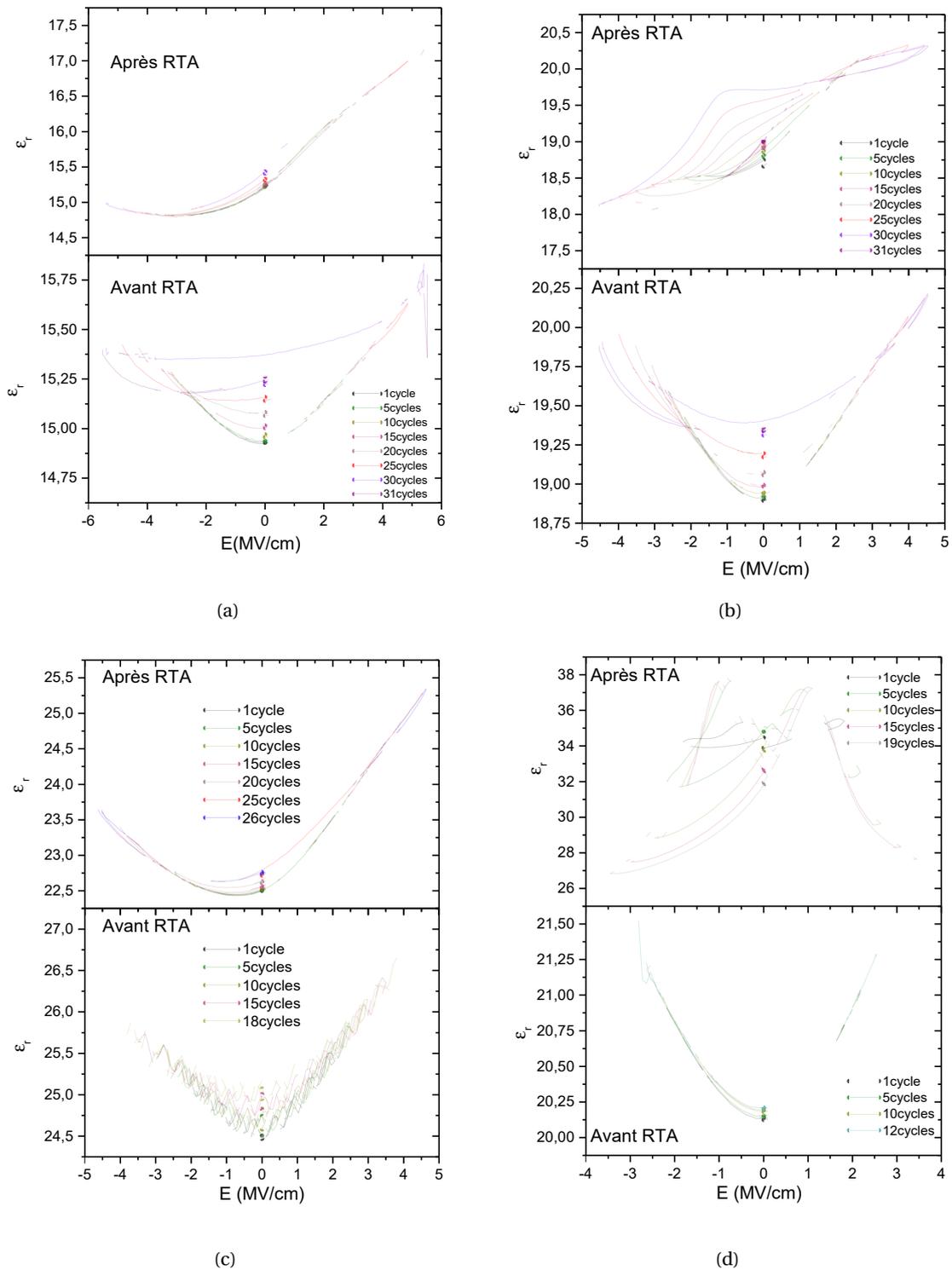


FIGURE VI.3 – Caractérisation C(V) de l'échantillon déposé à (a) 5×10^{-3} mbar - cible métallique (b) 5×10^{-2} mbar - cible métallique (c) 5×10^{-3} mbar - cible oxyde (d) 5×10^{-2} mbar - cible oxyde. En haut est toujours présentée la caractéristique C(V) après recuit, et en bas la caractéristique avant recuit.

Pour la cible oxyde, on observe une parabole convexe avant et après recuit pour l'échantillon déposé à 5×10^{-3} mbar, bien que la caractéristique s'allonge légèrement après recuit. La caractéristique C(V) de l'échantillon cible oxyde - déposé à 5×10^{-3} mbar après recuit vient contredire le fait que l'on observe un pic o(111)/t(101) en XRD. Cet échantillon ne semble en effet pas ferroélectrique comme on pourrait s'y attendre. Comme le pic qui donne lieu à la phase ferroélectrique est

similaire que l'échantillon soit dans la phase orthorhombique ou tétragonale, on pourrait penser que le pic est t(101), donc celui de la phase tétragonale. Cependant, le pic tétragonale, pour une couche d'environ 10,0 nm de HZO, est connu pour donner lieu à un comportement AFEL. La caractéristique C(V) ne correspond donc pas. On pourrait aussi supposer que l'échantillon est dans la phase cubique, qui est une phase DEO, car celle-ci possède aussi un pic dans cet zone, mais alors on devrait obtenir une valeur de ϵ_r beaucoup plus élevée. Ainsi, nous n'avons actuellement pas d'explication pour expliquer l'intégralité des données obtenues sur cet échantillon.

Pour l'échantillon cible oxyde - déposé à 5×10^{-2} mbar, on observe une parabole convexe avant recuit. Après recuit, on voit apparaître des ailes de papillons qui deviennent de plus en plus "classiques" au fur et à mesure que le nombre de cycles et la tension augmentent. On n'atteint, cependant, jamais la saturation, l'échantillon claque avant. Comme on n'a pas la saturation des ailes de papillon, on n'atteint pas leurs asymptotes, mais il semble néanmoins que la valeur de ϵ_r soit tout de même plus élevée après recuit.

Dans les deux cas, pour la cible oxyde, les valeurs de ϵ_r sont supérieures à celles obtenues pour la cible métallique. Et on remarque que le nombre de cycles avant claquage pour la cible oxyde est inférieur à celui pour la cible métallique.

En résumé, seuls les échantillons déposés à 5×10^{-2} mbar et recuit, quelle que soit la cible, présentent des ailes de papillons et sont donc potentiellement ferroélectriques.

B - 4] Mesures PUND et tests d'endurance

Dans cette partie, nous présentons uniquement les résultats pour les échantillons avec RTA. Les mesures pour les échantillons non-recuits ont aussi été effectuées et ne présentent pas de signe de ferroélectricité, ni d'antiferroélectricité.

B - 4)a] Description du phénomène de double pic et conséquences

Dans la suite, le terme impulsion sera employé tel qu'il a été défini au chapitre II, paragraphe D - 5)c.α]. La fréquence indiquée correspond à $\frac{1}{2 \times t_{pulse}}$ afin de reprendre la notation des mesures DHM.

Lors de la caractérisation de l'échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar - cible oxyde, nous avons observé la courbe P(E), figure VI.4(a), après un cycle, et la courbe VI.4(b) après 10^5 cycles.

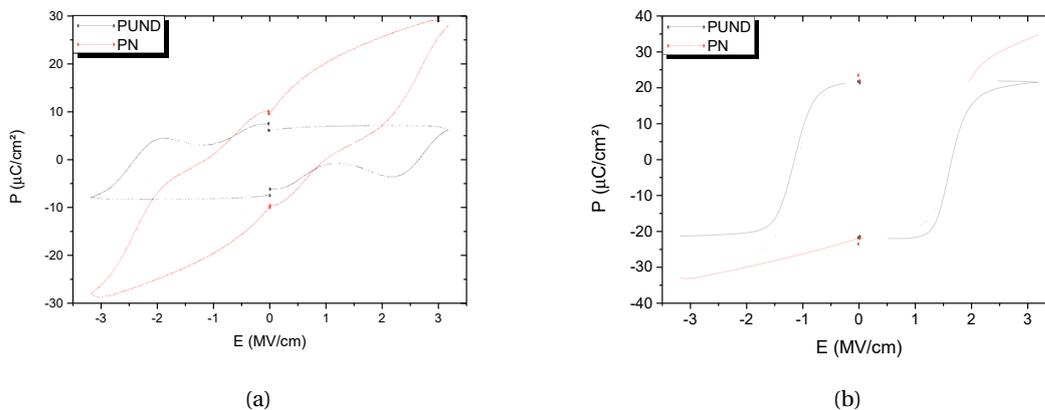


FIGURE VI.4 – Courbe P-E tirée des mesures PN et PUND (a) après 1 cycle (b) après 10^5 cycles. La mesure est réalisée avec la séquence PUND et le cyclage est réalisé avec des signaux rectangulaires bipolaires, $f_{mes} = f_{cyc} = 2,5$ kHz et $V_{mes} = V_{cyc} = 3,5$ V.

Le comportement de ces échantillons est similaire à celui d'un AFE au début des tests d'endurance, i.e. pour un faible nombre de cycles. Le comportement AFE s'atténue au fur à mesure du cyclage jusqu'à disparaître pour un grand nombre de cycles, laissant place à un comportement FE.

Ce comportement n'est pas à confondre avec celui des échantillons AFEL du chapitre IV.

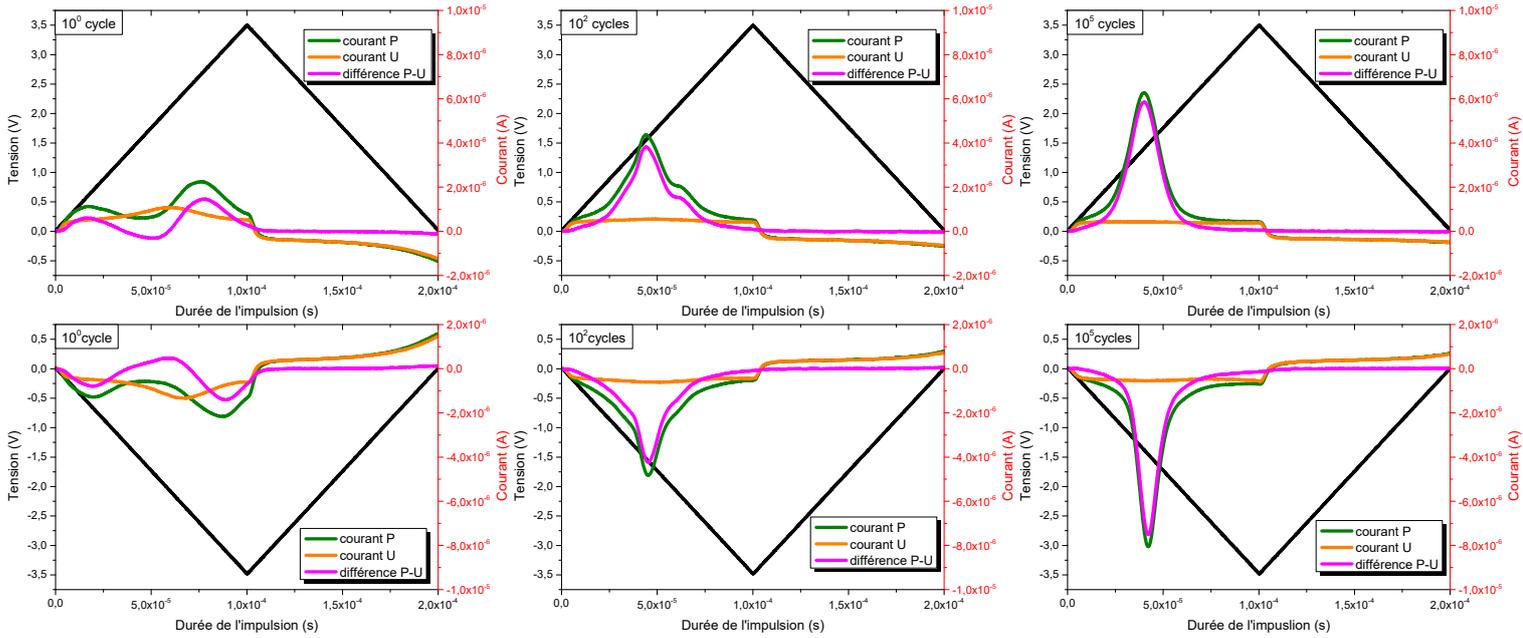


FIGURE VI.5 – Signal de courant P, U, N, D, P-U, et N-D en fonction de la durée des impulsions de tension pour l'échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar - cible oxyde pour un cyclage réalisé avec une séquence de signaux rectangulaires bipolaires et une mesure effectuée par la séquence PUND avec $f_{mes} = f_{cyc} = 2,5$ kHz et $V_{mes} = V_{cyc} = 3,5$ V.

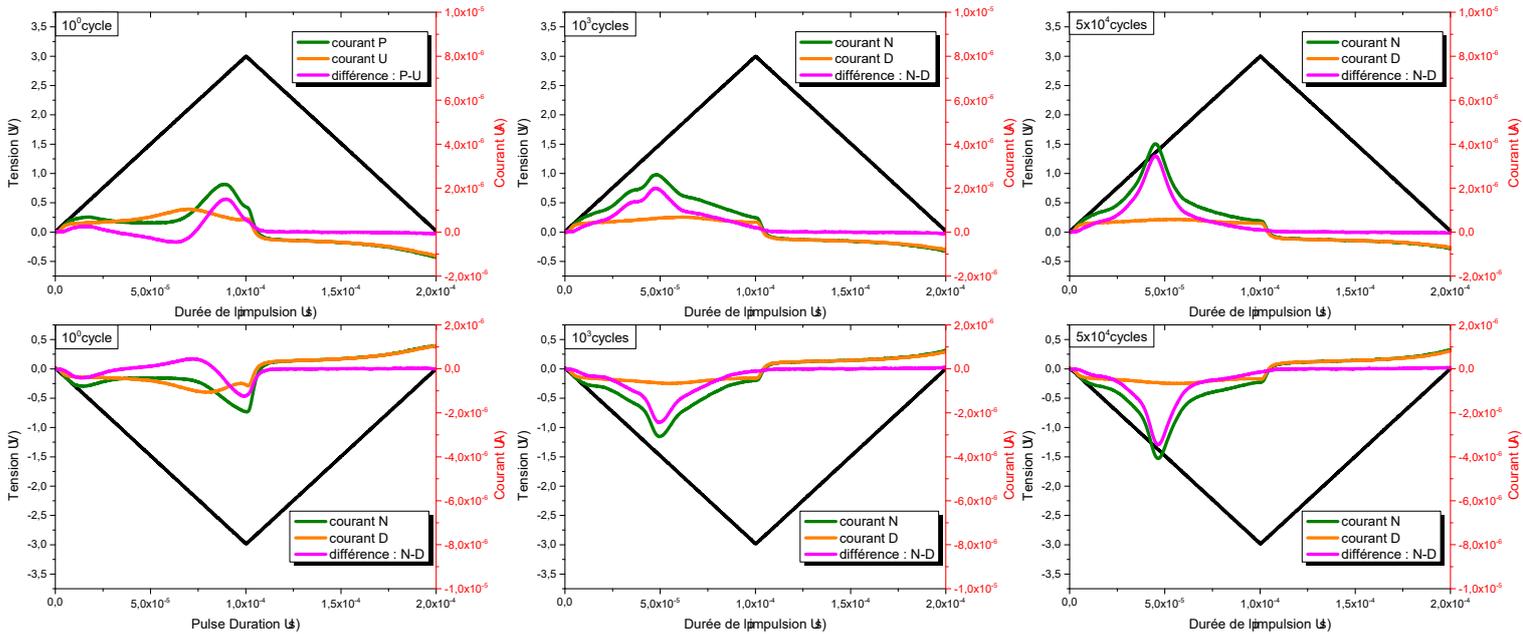


FIGURE VI.6 – Signal de courant P, U, N, D, P-U, et N-D en fonction de la durée des impulsions de tension pour l'échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar - cible oxyde à l'aide d'un cyclage réalisé avec une séquence d'impulsions rectangulaires et bipolaires à $f_{cyc} = 1,0$ MHz ; $V_{cyc} = 3,0$ V, et une mesure effectuée par la séquence PUND à $f_{mes} = 2,5$ kHz ; $V_{mes} = 3,0$ V.

L'origine du comportement AFE réside dans l'observation d'un double pic lors des mesures PUND, ce double pic disparaissant petit à petit avec l'augmentation du nombre de cycles. On peut l'observer sur les figures VI.5 et VI.6 après un premier cycle. Lors du premier cycle, on remarque une différence entre des conditions de contraintes électriques fortes : 3,5 V - 2,5 kHz (figure VI.5) et des conditions de contraintes faibles : 3,0 V - 1 MHz (figure VI.6). En contrainte faible, les pics de courants obtenus sont beaucoup plus espacés qu'en contrainte forte et on voit que l'on a plus

de difficulté à se débarrasser du double pic en contrainte faible. On peut voir aussi que les pics se rapprochent lorsque le nombre de cycles augmente jusqu'à fusionner et ne former qu'un seul et grand pic.

On peut traduire tout ce comportement en termes de domaines ferroélectriques. En effet, lorsque le temps augmente de 0 jusqu'à 1×10^{-4} s, la tension augmente. Il existe des domaines qui se retournent pour une très faible tension, tandis que d'autres domaines se retournent pour une forte tension. Les domaines ont donc deux E_c différents. Au fur et à mesure que l'on cycle, les domaines tendent vers une valeur de tension de retournement commune et intermédiaire entre les deux valeurs initiales, donc vers un E_c commun. En augmentant la contrainte électrique, on tend à ce que cette valeur intermédiaire commune soit atteinte de façon plus rapide.

Soulignons qu'il est crucial, ici, de comprendre la façon dont on trace les hystérésis P-E (cf. chapitre II, section D - 5c), car pour un AFE, les impulsions U et D contiennent encore une partie du courant de retournement. Celle-ci est décalée temporellement par rapport au courant de retournement contenu dans I(P) ou I(N), comme on peut le voir sur les figures VI.5 et VI.6. La conséquence est que les valeurs de P_r et E_c extraites de I(P)-I(U) et I(N)-I(D) sont modifiées par rapport à leurs valeurs si l'on retirait uniquement les courants de fuite et de déplacement. On obtient alors des courbes ressemblant à la courbe noire de la figure VI.4 (notée PUND dans la légende). Ces courbes n'ont pas un sens physique aussi trivial que les courbes d'un FE "classique". En particulier, sur la courbe noire de la figure VI.4(a), le maximum local à $E \approx 1$ MV/cm et $P < 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et le minimum local à $E \approx -1$ MV/cm et $P > 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ correspondent à la soustraction de deux courants de retournement, ce qui conduit à ce que I(P)-I(U) en fonction du temps est inférieur à 0, et I(N)-I(D) en fonction du temps est supérieur à 0, ce qui n'est pas attendu pour un FE.

Dans la suite, les figures semblables aux figures VI.5 et VI.6 seront appelées chronogrammes pour plus de simplicité.

Pour terminer, notons que nous ne sommes pas les premiers à reporter ce type de comportement électrique. On peut trouver le double pic dans [275] pour Sr:HfO₂ et [323] pour HZO (cf. figure VI.7).

Selon Pešić et al. [275], ce comportement s'expliquerait par un mouvement des lacunes d'oxygène. En effet, les lacunes causeraient, lors des premières étapes, un écrantage de certains domaines ferroélectriques. Lors de l'augmentation du nombre de cycle, les lacunes se déplacent, ce qui supprime l'écrantage des domaines ferroélectriques. Dans le même temps le mouvement des lacunes causent un changement de phase : une partie des cristallites dans la phase m passeraient dans la phase o. Ces deux effets combinés expliqueraient nos observations, selon les auteurs.

Park et al. [323], quant à eux, pointent plutôt du doigt un changement de phase $t \rightarrow o$. Les auteurs estiment que les domaines non-polaires (qui pourraient correspondre à des cristallites dans la phase t) de l'échantillon seraient impliqués dans ce retournement en deux étapes du courant de retournement de la polarisation. En effet, l'échantillon passe d'un état de polarisation "macroscopique", par exemple, "UP" ("DOWN") vers un état non-polaire, puis d'un état non-polaire vers un état "DOWN" (respectivement "UP"). La minimisation de l'énergie tend progressivement, selon leur modèle de transition de phase appelé par les auteurs "first-order-like", à faire disparaître la phase non-polaire.

Récemment, d'autres auteurs, comme par exemple Lomenzo et al. [324] ou Higashi et al. [289] (cf. section D - 4] du chapitre IV), ont encore proposé d'autres modèles et explications. Par exemple Lomenzo et al. [324] suggèrent que ce comportement est intrinsèquement lié aux caractères poly-phasiques et poly-orientés du matériau. Le sujet est donc, encore aujourd'hui, très discuté par les chercheurs.

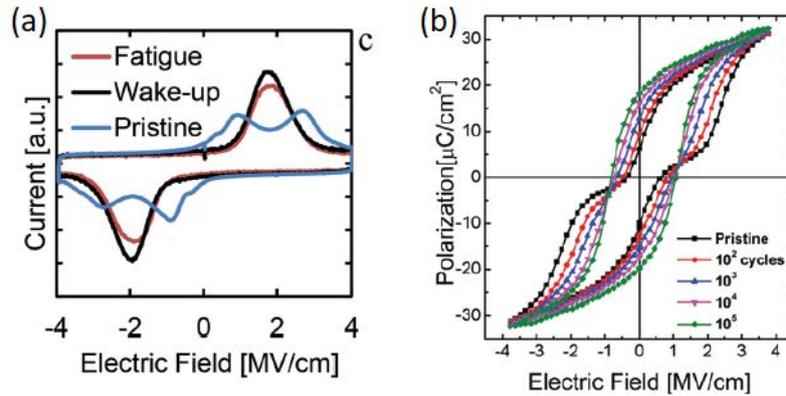


FIGURE VI.7 – (a) Observation et disparition du double pic sur les courbes I(V) pour Sr:HfO₂. [275] (b) Disparition de l’aspect AFE sur les courbes P(E) au cours des tests d’endurance pour HZO. [323]

B - 4)b) Comparaison des P_{sw} lors des tests d’endurance

P_{sw} en fonction du nombre de cycles est représenté sur la figure VI.8 pour les 4 échantillons recuits et pour deux conditions de contrainte électrique différentes.

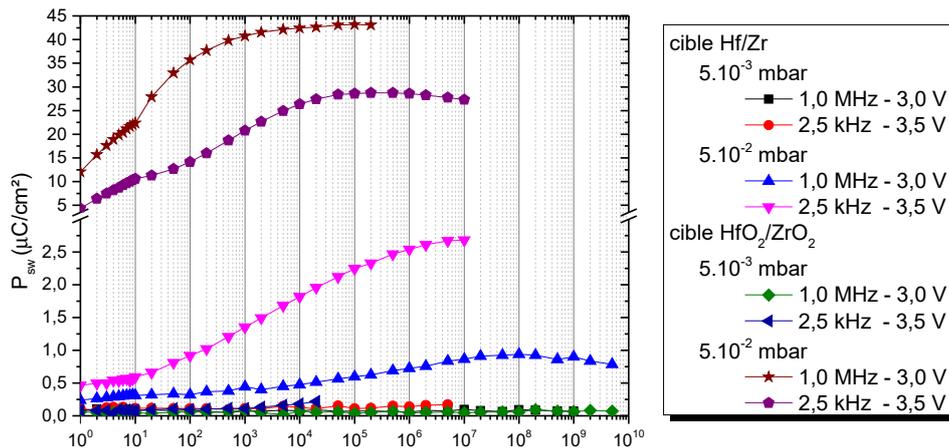


FIGURE VI.8 – Tests d’endurance pour 4 échantillons recuits. Deux conditions de contrainte sont appliquées pour chacun des échantillons. Les cycles sont effectués avec des rectangulaires et bipolaires et les mesures avec la séquence PUND ont une fréquence de 2,5 kHz, la tension étant conservée égale à celle des impulsions utilisées lors des cycles.

Nous pouvons voir que les échantillons fabriqués à 5×10^{-3} mbar, quelle que soit la cible, ne sont pas ferroélectriques puisque P_{sw} est constante et environ égale à 0. Les chronogrammes, pour ces échantillons, ne sont pas représentés ici, puisqu’ils ont peu d’intérêt à être commentés, mais notons que l’on n’observe pas de pic de retournement sur ceux-ci, même pour un très grand nombre de cycles, ce qui indique qu’ils ne sont pas non plus FEL. Le fait que P_{sw} soit très légèrement supérieure à 0 provient uniquement de fuites mal compensées.

Ceci confirme donc les résultats obtenus en C(V) pour ces échantillons et ce que nous avons débattu sur la relation entre caractérisation structurale et caractérisation électrique pour l’échantillon déposé à 5×10^{-3} mbar-cible oxyde.

Pour l’échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar-cible métallique, on constate un comportement FEL déjà décrit au chapitre précédent.

Pour l’échantillon déposé à 5×10^{-2} mbar-cible oxyde, on obtient des valeurs de $P_{sw,max}$ qui atteignent largement les valeurs de l’état de l’art pour HZO voire même dépassent celles obtenues

en pulvérisation cathodique jusqu'à aujourd'hui. [298–308]

Notons néanmoins que, pendant les premières années de recherche sur le sujet, la tendance voulait que l'on cherche à obtenir la P_r la plus élevée. Comme on l'a montré au chapitre IV, en réalité, il suffit d'obtenir une P_r de minimum $8,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour fabriquer une FRAM. L'objectif devrait donc plutôt être de chercher à obtenir les critères fixés au chapitre II, section D - 6)e] (endurance supérieure à 10^9 cycles, imprint inférieur à 20% sur 10^8 cycles à 85°C , densité de courant de fuite à 1 V inférieure à $1 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, etc.).

Dans tous les cas, le dépôt de HZO, par la suite, va donc être effectué sur cible oxyde pour une pression de 5×10^{-2} mbar afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles pour des applications utilisant les propriétés des ferroélectriques. On se cantonnera au recuit par RTA à 450°C sous atmosphère N_2 puisque l'on veut aussi minimiser le budget thermique pour l'étape de Back-End-Of-Line (BEOL).

Dans la suite, pour simplifier, on appellera forte contrainte électrique les conditions où on utilise une séquence d'impulsions rectangulaires et bipolaires de fréquence 2,5 kHz et de tension 3,5 V lors des cycles et faible contrainte électrique, les conditions où ces mêmes impulsions rectangulaires ont une fréquence de 1 MHz et une tension de 3,0 V.

C] Optimisation des procédés

Dans cette section, les échantillons conservent l'architecture de la figure VI.1, et comme au chapitre précédent, on procède à des études systématiques. Des modifications d'architecture seront présentées dans la suite, mais elles nécessitent quelques résultats préliminaires, qui vont être exposés ici, afin d'atteindre l'objectif du chapitre.

C - 1] Epaisseur de HZO

C - 1)a] Dépôt à une puissance de 100 W

Pour une puissance de 100 W, on étudie 3 épaisseurs : 8,5 nm, 11,0 nm et 13,0 nm.

C - 1)a.α] Caractérisations structurales

Les caractérisations structurales de ces 3 échantillons sont présentées sur la figure VI.9(a)

On peut observer, tout d'abord, qu'avant recuit tous les échantillons sont amorphes. Après recuit, sur le 8,5 nm, on peut voir le pic $o(111)/t(101)$ apparaître, a priori sans la présence de pic monoclinique, que ce soit le pic $m(11-1)$ ou le pic $m(111)$. Notons néanmoins qu'il existe un deuxième pic vers $35-36^\circ$ dont on connaît pas l'origine (phase monoclinique, orthorhombique, tétragonale, etc.). Pourtant, compte tenu des intensités, le plus probable est qu'il appartienne, lui aussi, à la phase orthorhombique. Pour des épaisseurs plus élevées les pics $m(11-1)$ et $m(111)$ apparaissent. Il semble, comme c'était le cas pour les échantillons élaborés à partir de la cible métallique, que plus l'épaisseur augmente, plus les pics de la phase monoclinique augmentent en intensité. L'intensité du pic $o(111)/t(101)$ augmente, elle aussi, avec l'épaisseur. Nous avons observé un changement de phase avec la cible métallique au chapitre V.

Nous allons ensuite regarder les données des tests d'endurance pour ces échantillons afin de les mettre en rapport avec les caractérisations structurales.

C - 1)a.β] Caractérisations électriques

Sur les tests d'endurance, on peut voir que la P_{sw} la plus élevée est obtenue pour l'échantillon de 13,0 nm, suivi par celle de 11,0 nm et enfin la P_{sw} de 8,5 nm (figure VI.9(b)). L'optimum n'est par conséquent pas à 10 nm, contrairement à ce qui serait attendu. Donc les conditions de dépôt ont l'air de modifier l'épaisseur optimale, i.e. celle correspondant au maximum de la polarisation rémanente. Cela pourrait notamment dépendre du paramètre de maille (condition de contrainte) ou de la taille des grains. Des études complémentaires seraient nécessaires.

Si on continuait d'augmenter l'épaisseur, il est probable que le nombre de cristallites dans la

phase orthorhombique finisse par diminuer, ces domaines devenant progressivement monocliniques par changement de contrainte induit par l'augmentation de l'épaisseur du film. Pour une gamme d'épaisseur différente, c'est ce qu'il semble se passer pour les échantillons réalisés avec la cible métallique dans la section D - 2] du chapitre V.

Enfin, notons que sous une faible contrainte électrique, l'échantillon de 13,0 nm claqué après 5.10⁷ cycles, là où les deux autres claquent au bout de 10⁷ cycles. Et que, sous de fortes contraintes électriques, l'échantillon de 8,5 nm claqué après 10⁴ cycles tandis que les deux autres claquent après 10⁵ cycles. Ceci s'explique facilement : plus le film est fin, plus il claqué rapidement. En effet, comme nous l'avons vu section B - 2)c] du chapitre I et section D - 2)c] du chapitre IV, le claquage est souvent modélisé comme un état d'extrême fatigue où un canal conducteur progresse petit à petit. Donc plus l'échantillon est fin, plus le chemin à parcourir pour ouvrir ce canal est court. On s'attendait donc à ce type de comportement.

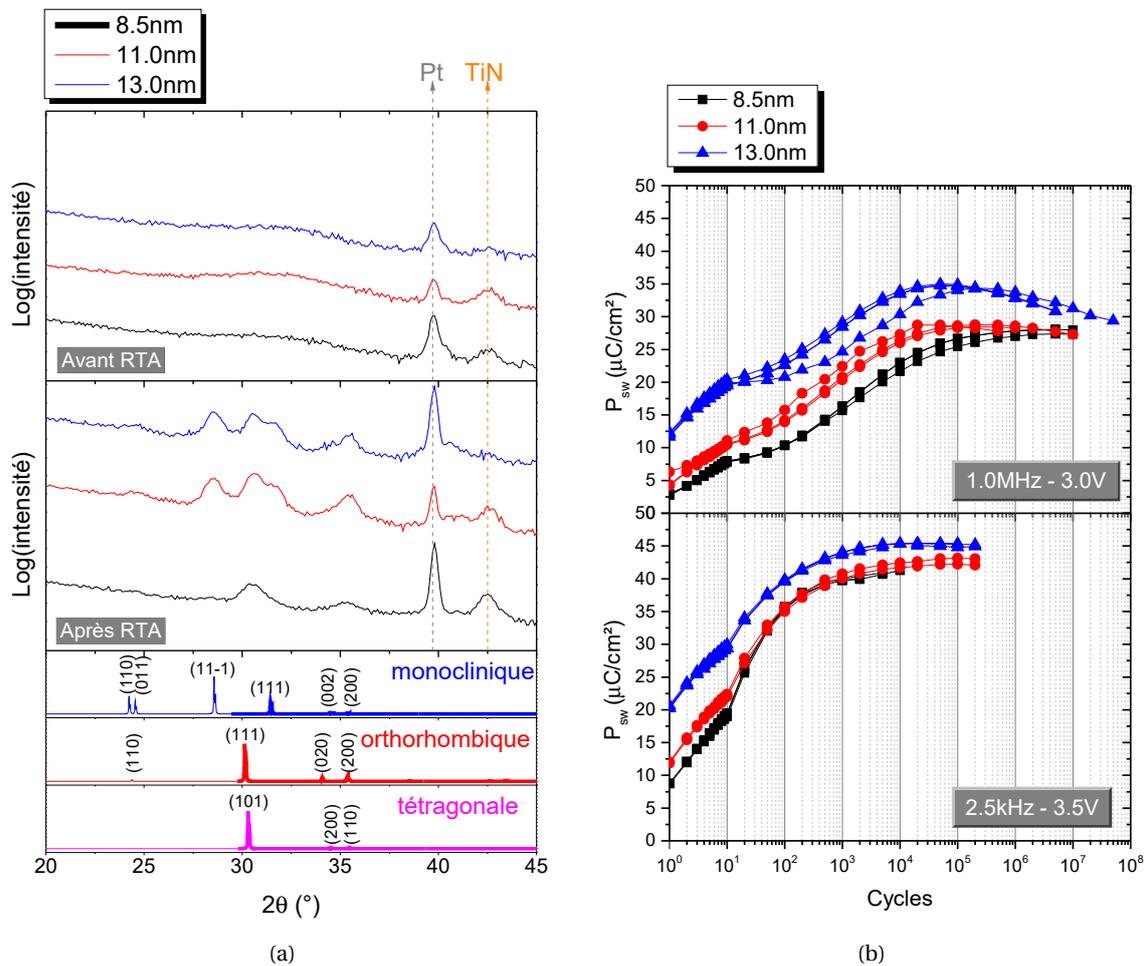


FIGURE VI.9 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour 3 échantillons déposés à une puissance de 100 W(RF) non recuit (en haut) et recuit par procédé RTA (en bas). (b) Evolution de P_{sw} durant les tests d'endurance pour 3 échantillons déposés à une puissance de 100 W(RF) avec une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas).

C - 1)a.γ] Conclusion sur les dépôts à une puissance 100 W

Dans cette sous-section, nous avons étudié le comportement de 3 échantillons ferroélectriques ayant des épaisseurs différentes. Ces échantillons possèdent une architecture décrite par la figure VI.1 et ont été élaborés avec une puissance de 100 W(RF) sur la cible oxyde.

La relation entre la valeur de polarisation rémanente et l'augmentation de la phase monoclinique ne semble pas aussi triviale que pour les travaux sur la cible métallique. Ici, il semble que l'augmentation du pic (111) de la phase monoclinique avec l'épaisseur ne gêne pas l'augmenta-

tion de la polarisation, car le pic $o(111)/t(101)$ augmente lui aussi. Mais la gamme d'épaisseur n'est pas du tout la même que pour les travaux sur cible métallique. Il est donc fort probable que si l'on continue d'augmenter les épaisseurs on retrouve les mêmes résultats que ceux obtenus sur la cible métallique.

Nous allons maintenant modifier la méthode d'élaboration du HZO et voir comment les paramètres que l'on a décrit dans cette sous-section, et par conséquent, que l'on s'attend à retrouver, sont affectés par la modification des procédés de fabrication de nos échantillons ; on commencera par étudier le changement de puissance, puis on étudiera l'influence de l'oxygène après et pendant nos dépôts.

C - 1)b] Dépôts à une puissance de 50 W

Dans le chapitre précédent et dans les sections précédentes de ce chapitre, nous avons toujours utilisé une puissance de 100 W. Cependant, cette puissance ne semble pas forcément la plus indiquée pour le dépôt de HZO depuis notre cible oxyde. En effet, il est parfois admis qu'il faut 3 min pour être certain d'avoir stabilisé son plasma en pulvérisation cathodique. Ce constat repose néanmoins sur des considérations empiriques et non pas sur une démonstration rigoureuse. Quoiqu'il en soit, à 100 W, on dépose le HZO en 2 min 30 s. Or, en apportant moins d'énergie aux atomes, le dépôt se fait de plus en plus lentement. Pour 50 W, la vitesse de dépôt est comprise entre 0,95 nm/min et 1,3 nm/min. La phase amorphe pourrait, en conséquence, être favorisée par rapport à la phase monoclinique. Ceci pourrait conduire à une amélioration des propriétés ferroélectriques. Cette hypothèse sera mise à l'épreuve dans cette sous-section.

Nous allons donc commencer par déposer des couches à une puissance de 50 W(RF). Nous commencerons par comparer ces échantillons entre eux en fonction de leur épaisseur, comme dans la partie précédente. Puis nous comparerons ces échantillons avec les échantillons déposés à 100 W(RF). L'architecture des échantillons est exactement la même pour les 2 puissances.

C - 1)b.α] Caractérisation structurale

Les caractérisations structurales de 3 échantillons élaborés à une puissance de 50 W(RF) et pour 3 épaisseurs différentes sont présentées sur la figure VI.10(a)

Elles révèlent que l'on a, sur les 3 échantillons, un pic $o(111)/t(101)$, un pic $m(11-1)$ et un pic $m(111)$. Le pic $o(111)/t(101)$ semble avoir une intensité très proche de l'intensité du pic $m(111)$ dès 11,4 nm, la plus petite épaisseur. Si le matériau se comporte comme à 100 W(RF), ou lors des dépôts avec la cible métallique, ceci signifie qu'en augmentant l'épaisseur, le pic $m(111)$ devrait augmenter et les propriétés ferroélectriques devraient se dégrader. En termes de propriétés structurales, c'est exactement ce que l'on observe sur la figure VI.10(a), et nous allons voir que c'est aussi ce que l'on observe pour les propriétés ferroélectriques.

C - 1)b.β] Caractérisation électrique

Observons maintenant les propriétés ferroélectriques de ces échantillons.

Sur la figure VI.10(b), pour les échantillons à 50 W, P_{sw} diminue d'un facteur 2 lorsque l'on passe de 11,4 nm à 12,0 nm. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du pic $m(111)$ par analogie avec nos observations au chapitre V, section D - 2].

Comme à 100 W, on remarque que l'endurance augmente lorsque l'épaisseur augmente.

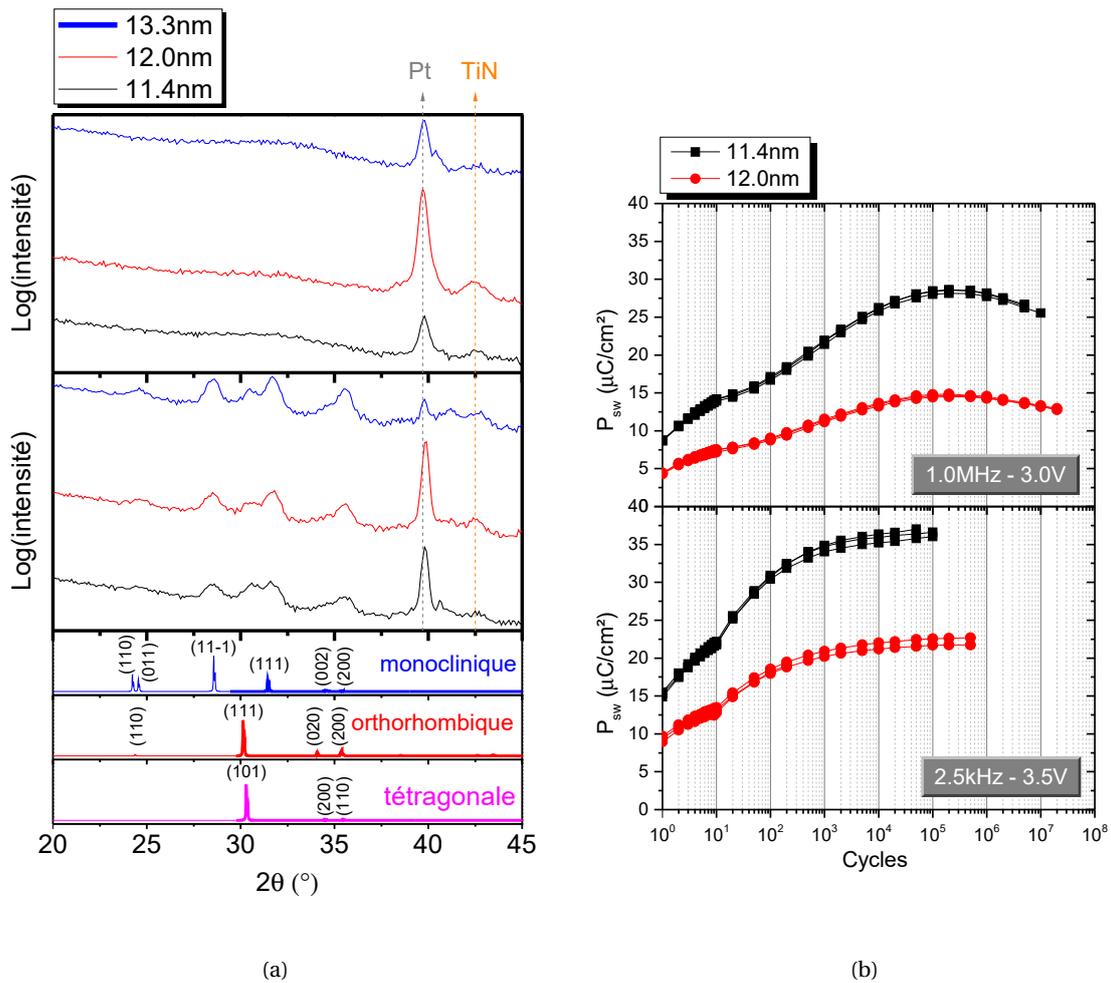


FIGURE VI.10 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour 3 échantillons déposés à une puissance de 50 W(RF) non recuit (en haut) et recuit par procédé RTA (en bas) (b) Evolution de P_{sw} (caractéristiques P(E) extraites des mesures des courants P-U et N-D) durant les tests d'endurance pour 2 échantillons déposés à une puissance de 50 W(RF) pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas). L'état d'urgence sanitaire au printemps 2020 n'a pas permis de caractériser électriquement l'échantillon d'épaisseur 13,3 nm.

C - 1)c] Comparaison entre dépôt à 100 W et dépôt à 50 W

Comparons maintenant deux échantillons ayant une épaisseur quasi-identique (11,0 nm et 11,4 nm) déposés à 50 W(RF) et à 100 W(RF).

C - 1)c.α] Caractérisation structurale

Comme précédemment, on regarde tout d'abord les caractérisations structurales. D'après la figure VI.11(a), on voit que l'échantillon déposé à 50 W(RF) a des pics m(111) et o(111)/t(101) d'une intensité très similaire, tandis que l'échantillon déposé à 100 W(RF) possède un pic o(111)/t(101) d'une intensité beaucoup plus importante.

C - 1)c.β] Caractérisation électrique

Comparons ensuite les caractérisations électriques. Sur la figure VI.11(b), dans les deux conditions de contrainte, au départ, on a l'échantillon de 100 W qui possède une P_{sw} plus faible que l'échantillon de 50 W. Pour les conditions de faible contrainte, les résultats sont plutôt similaires. En conditions de forte contrainte, le 100 W dépasse le 50 W à partir d'une dizaine de cycles jusqu'au claquage.

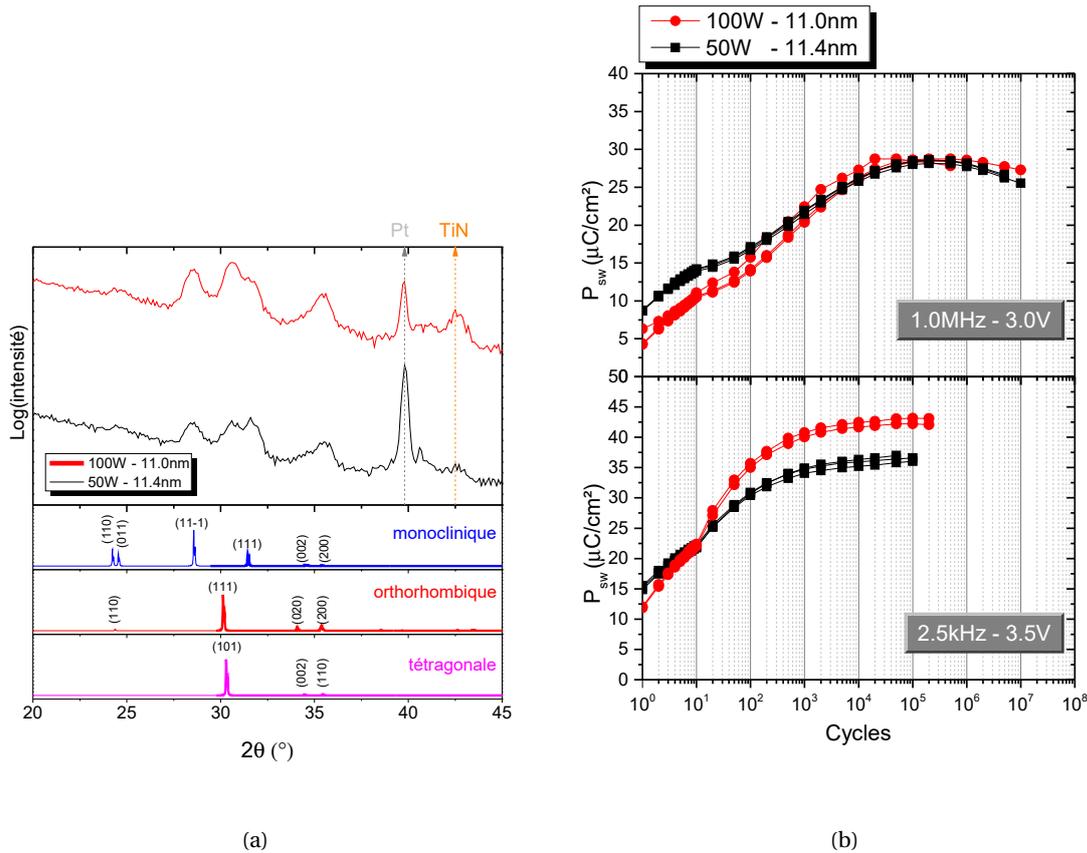


FIGURE VI.11 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD comparant deux échantillons déposés à 50 W(RF) et 100 W(RF) et ayant une épaisseur similaire. (b) Evolution de P_{sw} (caractéristiques P(E) extraites mesures des courants P-U et N-D) durant les tests d'endurance, pour 2 échantillons déposés à une puissance de 50 W(RF) (en noir) et 100 W(RF) (en rouge) et d'épaisseur très proche, pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas).

C - 1)d] Conclusion sur les méthodes d'élaboration à différentes puissances

On peut en conclure que, quels que soient les paramètres d'élaboration, pour la fabrication par pulvérisation cathodique d'échantillons possédant une architecture semblable à celle décrite sur la figure VI.1, il existe des étapes identiques dans l'évolution des propriétés structurales en fonction de l'épaisseur. Ces étapes consistent en :

1. au départ, on n'observe pas de pic correspondant à la phase monoclinique pour des épaisseurs faibles. On observe le pic o(111)/t(101) (et éventuellement d'autres pics qui semblent, eux aussi, associés aux phases orthorhombique ou tétragonale).
2. avec l'augmentation de l'épaisseur, le pic m(11-1), qui est théoriquement le plus intense pour la phase monoclinique, apparaît.
3. en continuant d'augmenter l'épaisseur, le pic m(111) apparaît lui aussi.
4. ensuite, tous les pics augmentent en intensité. Tant que cette tendance continue, P_{sw} augmente, et l'endurance augmente aussi.
5. puis, le pic m(111) continue d'augmenter, tandis que le pic o(111)/t(101) commence à décroître. Au fur et à mesure que cette tendance s'accroît P_{sw} diminue.
6. enfin, le pic o(111)/t(101) disparaît, ne laissant que des pics appartenant à la phase monoclinique. L'échantillon n'est plus ferroélectrique.

Ainsi, il est donc possible que si l'on augmente encore la puissance, le maximum de P_{sw} soit obtenu pour une couche de HZO plus épaisse. Et à l'inverse, si l'on diminue la puissance, il devrait

être obtenu pour une couche d'épaisseur plus faible. On pourrait, dans une future étude, chercher à optimiser la puissance en fonction de l'épaisseur désirée afin de maximiser P_{sw} .

C - 2] Influence de l'oxygène

Dans ces études systématiques, comme c'était le cas pour la cible métallique, nous allons essayer de comprendre comment les lacunes d'oxygène dans la couche de HZO peuvent influencer les propriétés ferroélectriques. Nous procéderons à l'élaboration de deux échantillons :

- l'un sera chauffé in situ, après dépôt de HZO, dans le bâti de pulvérisation cathodique à 200 °C, sur le capteur de la machine, ce qui représente une température sur l'échantillon inférieure à 150 °C, et placé sous 10 sccm d' O_2 à une pression d'environ 5×10^{-6} mbar. L'objectif est de ne pas procéder à la cristallisation de l'échantillon lors de cette étape (d'où une faible température) et de le recuire ultérieurement, par RTA, après dépôt de l'électrode supérieure.
- le second échantillon est déposé avec une ligne de gaz où ont été combinés Ar et O_2 à une pression de 5×10^{-2} mbar dans la chambre de dépôt. Il y a environ 1% de O_2 dans le mélange de gaz. On envoie 50 sccm du mélange. Ceci doit permettre de combler les lacunes en oxygène du HZO déposé depuis la cible oxyde.

Remarquons qu'à chaque fois les échantillons sont amorphes avant recuit, et que les pics que l'on observe, correspondent aux électrodes. Par conséquent, on n'étudiera que les caractérisations utiles : les mesures GIXRD après RTA.

Pour les 2 échantillons que l'on va étudier dans cette section, on va avoir besoin d'un échantillon de référence permettant la comparaison. On choisit de les comparer à l'échantillon déposé à 100 W(RF) de 8,5 nm, que nous avons vu dans les sections précédentes, afin d'avoir une épaisseur la plus proche possible des 2 échantillons étudiés dans cette section. Il sera représenté en noir sur toutes les courbes de la section.

C - 2)a] Recuit in-situ sous atmosphère O_2

C - 2)b] Caractérisation structurale

On procède tout d'abord aux caractérisations structurales. L'épaisseur de l'échantillon est de 8,9 nm selon les données XRR.

Sur la figure VI.12, les pics de la phase monoclinique, sur la courbe rouge, sont relativement faibles, mais d'une intensité légèrement plus élevée que pour l'échantillon de référence. Ceci peut s'expliquer simplement par son épaisseur de 8,9 nm, légèrement plus élevée que la référence, elle, d'une épaisseur de 8,5 nm, puisqu'on a vu que la taille des pics était corrélée à la fois à l'épaisseur de l'échantillon et aux conditions de dépôt. Mais on peut aussi avancer une seconde explication puisque, comme on l'a vu au chapitre IV, section B - 3] et D - 2], les lacunes favorisent l'apparition de la phase orthorhombique. Donc en comblant les lacunes, on ne favorise pas la formation de cette phase.

Cette caractérisation nous permet de supposer que l'échantillon est ferroélectrique, mais ne nous donne pas plus d'informations sur ses propriétés électriques. Nous aurions dû poursuivre avec les caractérisations électriques, mais l'état d'urgence sanitaire au printemps 2020 n'a pas permis de caractériser électriquement l'échantillon recuit in-situ sous atmosphère O_2 .

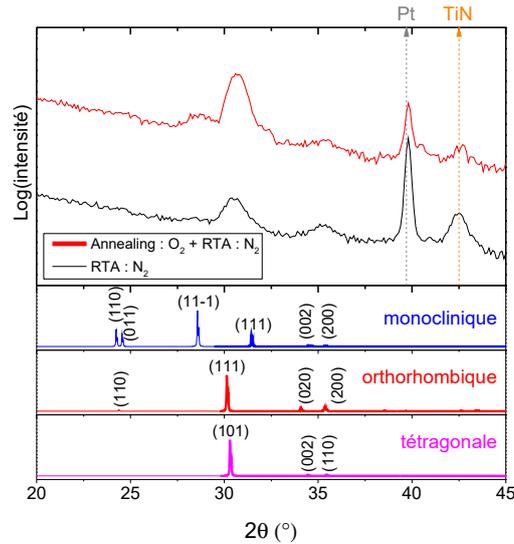


FIGURE VI.12 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD comparant notre échantillon de référence avec celui décrit dans cette sous-section.

C - 2)c] Dépôt sous gaz réactif O₂

C - 2)d] Caractérisation structurale

Pour le second échantillon où l'on ajoute de l'oxygène dans le gaz plasmagène, la mesure XRR révèle une épaisseur de 8,3 nm.

Lorsque l'on compare cet échantillon à l'échantillon de référence, nommé, sur la figure VI.13(a), "Ar", on remarque que le pic m(11-1) est plus intense. On peut interpréter cette différence par le fait que le procédé joue aussi dans les caractérisations structurales. Comme on l'a vu précédemment, l'épaisseur pour obtenir l'apparition des pics monocliniques n'est pas la même pour 50 W(RF) et 100 W(RF). Comme on ajoute du dioxygène lors du dépôt, pour ce procédé, on réduit la vitesse de dépôt. Dans ce cas précis, elle est drastiquement réduite, puisqu'elle est de 0,14 nm/min. Donc, il est normal que l'on modifie les propriétés structurales auxquelles on s'attendrait pour une même épaisseur sans oxygène. De plus, on peut aussi avancer la même hypothèse que dans la sous-section précédente, la phase orthorhombique est favorisée par les lacunes d'oxygène. Donc en comblant ses lacunes, la phase monoclinique est censée augmenter. Ce que l'on observe effectivement.

C - 2)e] Caractérisation électrique

Comparons ensuite les propriétés électriques de l'échantillon déposé sous mélange Ar/O₂ à l'échantillon de référence.

Comme on peut le voir sur la courbe VI.13(b), P_{sw} est bien plus faible pour cet échantillon. Cependant, son endurance est plus élevée : $2 \cdot 10^5$ cycles pour un échantillon en condition de forte contrainte contre 10^4 cycles pour l'échantillon de référence et $2 \cdot 10^7$ cycles contre $1 \cdot 10^7$ cycles pour l'échantillon de référence en condition de faible contrainte. Cela aurait tendance à confirmer le fait que combler les lacunes en oxygène conduit à plus de phase monoclinique, et donc à une dégradation des propriétés ferroélectriques : P_{sw} diminue. Cependant l'endurance augmente. En effet, on peut l'interpréter comme le fait que les filaments métalliques, ou canaux de conduction métalliques, qui conduisent au claquage, ont plus de difficulté à se former, puisqu'il y a moins de lacunes.

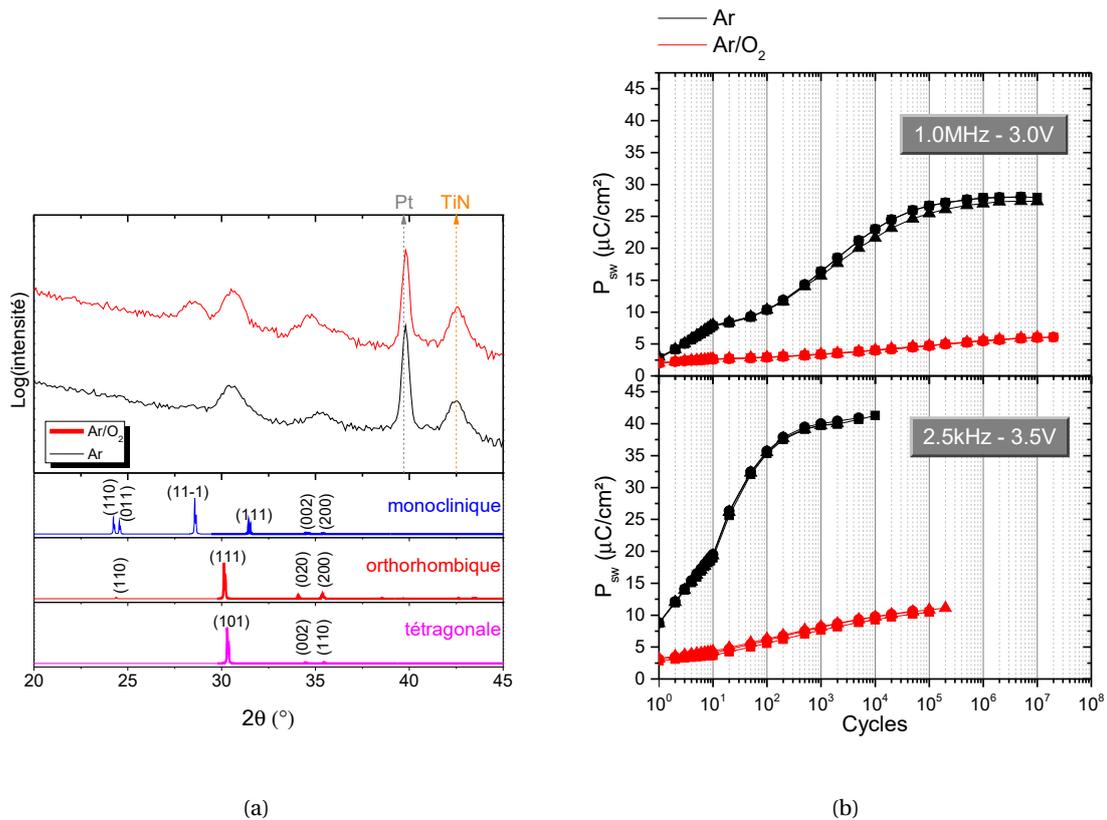


FIGURE VI.13 – (a) Diffractogrammes obtenus par GIXRD comparant notre échantillon de référence avec celui décrit dans cette sous-section. (b) Evolution de P_{sw} (caractéristiques $P(E)$) extraites des mesures des courants P et N) durant les tests d'endurance, pour 2 échantillons d'épaisseur très proche dont l'un est décrit dans cette section et l'autre est pris comme référence, pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas).

C - 2)f] Conclusion sur l'influence de l'oxygène

Il semble que l'on puisse conclure de cette étude qu'essayer de combler les lacunes d'oxygène de l'échantillon conduise à augmenter le rapport phase monoclinique sur phase orthorhombique. Ceci conduit à réduire drastiquement P_{sw} . Cependant, comme les lacunes sont comblées, l'endurance augmente.

Il est à noter, cependant, que l'endurance n'est pas améliorée d'un facteur très important, tandis que P_{sw} est divisée par 2 ou 3. Le gain en endurance est donc trop faible en comparaison de la perte de polarisation d'origine ferroélectrique. Ces échantillons ne semblent donc être pas voués à une utilisation pour des mémoires ferroélectriques.

D] Electrodes de W et modification de la structure

Dans cette section, nous allons étudier des échantillons dont on a modifié la structure ou les électrodes. On présentera les résultats pour des électrodes de W.

D - 1] Electrodes de W

D - 1)a] Description des échantillons

Dans cette sous-section sur les électrodes de W, l'épaisseur de la couche de HZO est d'environ $8,5 \pm 0,5$ nm. On étudie les deux structures proposées figure VI.14 et on les nomme dans ce qui va suivre : W/HZO/W et TiN/HZO/W.

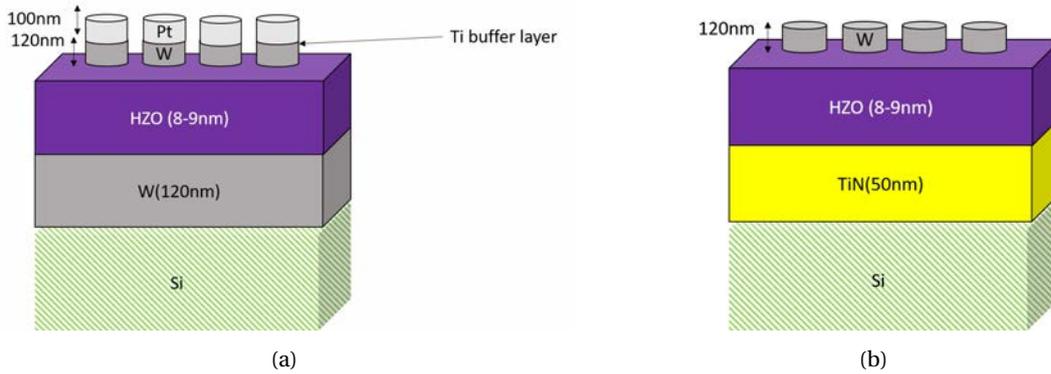


FIGURE VI.14 – (a) Structure W/HZO/W (b) Structure TiN/HZO/W.

D - 1)b] Caractérisation électrique

Les figures VI.15, VI.16 et VI.17 présentent les caractérisations électriques de ces échantillons.

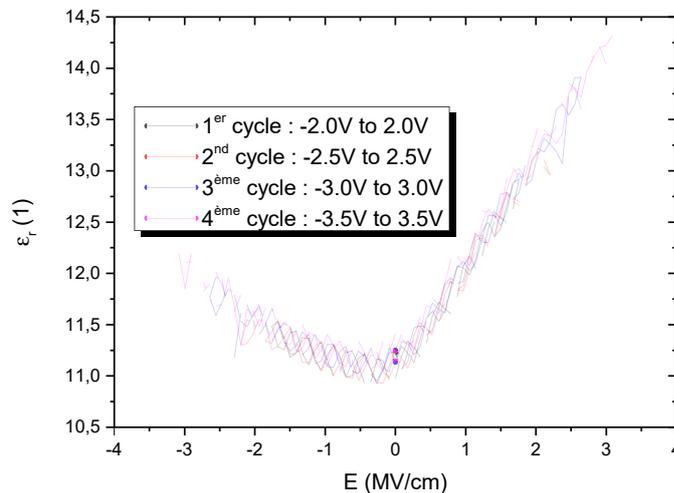


FIGURE VI.15 – Tests C(V) pour l'échantillon W/HZO/W.

Pour les pointes de W, le contact avec les TE de l'échantillon W/HZO/W (figure VI.14(a)) est difficile. En effet, la couche de Pt n'accroche pas bien sur W. C'est la raison pour laquelle je n'ai pas remis de Pt sur l'échantillon W/HZO/TiN (figure VI.14(b)). Néanmoins, j'ai réussi à effectuer des mesures C(V). Le protocole expérimental est le même que dans la section précédente. Les mesures, présentées figure VI.15 montrent que l'échantillon n'est pas ferroélectrique. De façon surprenante, il semble aussi que ϵ_r soit beaucoup plus faible que sur les échantillons avec des électrodes en TiN. Les oscillations observées pourraient être dues au problème de contact pointe/TE.

On va maintenant étudier l'échantillon TiN/HZO/W. Sur cet échantillon l'absence d'électrodes de Pt ne devrait normalement pas influencer la mesure, car la résistance d'entrée reste très faible, W comme Pt sont de très bons conducteurs, d'autant plus que les pointes de caractérisation sont elles aussi en W, et enfin W permet, comme Pt, un bon contact mécanique. La figure VI.16 montre que l'échantillon se comporte comme si l'on avait un "mélange" de la caractéristique d'un échantillon de phase monoclinique et un échantillon ferroélectrique.

Nous remarquons que pour cet échantillon aussi, ϵ_r semble plus faible que pour les échantillons avec TiN BE et TE.

Comme l'échantillon présente un aspect ferroélectrique, des tests d'endurance sont effectués sur cet échantillon.

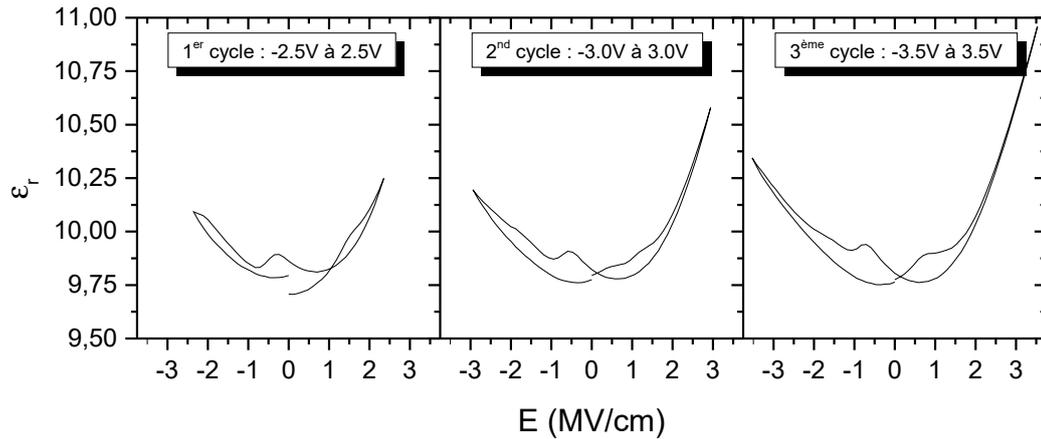


FIGURE VI.16 – Tests C(V) pour l'échantillon TiN/HZO/W.

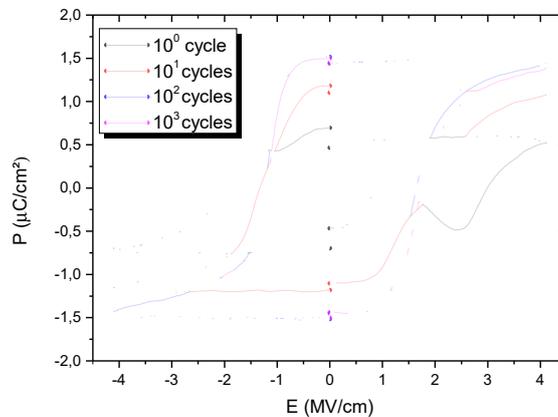


FIGURE VI.17 – Caractéristiques P(E) obtenues lors des tests d'endurance de l'échantillon TiN/HZO/W.

Les tests d'endurance montrent que l'échantillon claque après 10^3 cycles et que sa polarisation rémanente est beaucoup plus faible que celle d'un échantillon avec TiN BE et TE.

En combinant ces résultats avec ceux obtenus au chapitre précédent où l'on avait aussi étudié des échantillons possédant des électrodes de W, on peut en conclure que, lors de nos tests préliminaires, contrairement aux résultats de Karbasian et al. [248] et de Cao et al. [247], résultats détaillés au chapitre IV, section B - 4)d], le tungstène ne semble pas du tout améliorer les propriétés ferroélectriques du HZO.

Nous ne fabriquerons donc plus, dans la suite, d'échantillons possédant des électrodes en W.

D - 2] Structure en colonne : gravure RIE

Nous avons souhaité réaliser une architecture dite "mesa", abrégée en "M", ou "échantillon M" sur les figures, i.e. une architecture "en colonne" pour comparer avec nos résultats. La réalisation d'une telle architecture permet de recuire l'échantillon avec une électrode de TiN pleine plaque, ce qui modifie les conditions de contrainte. Deux échantillons ont été réalisés selon le procédé suivant (figure VI.18) : on vient déposer l'électrode supérieure en TiN pleine plaque, puis on vient déposer des pads circulaires Pt/Cr par photolithographie. On recuit ensuite l'échantillon avec les conditions indiquées sur la figure, et qui sont les mêmes que celles employées dans tout ce chapitre (cf. section B - 2] du chapitre II et annexe D), puis, enfin, on réalise la gravure de l'échantillon par gravure ionique réactive ou RIE ("reactive ion etching"). Le chrome sert de masque dur et la gravure ne s'effectue donc qu'en dehors de pads. Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées pour un échantillon gravé avec SF_6 . Idéalement, il faudrait que la gravure s'arrête au

niveau de la couche de HZO ou au niveau de l'électrode de TiN BE, mais le système de détection de fin d'attaque de la RIE ne permet pas d'arrêter la gravure au niveau des couches souhaitées.

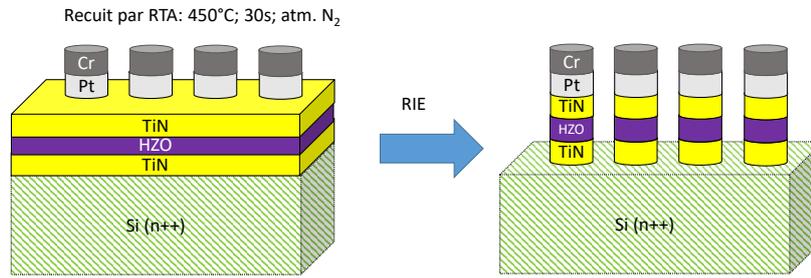


FIGURE VI.18 – Architecture de l'échantillon réalisé par gravure RIE.

Nous allons comparer notre échantillon à une référence pour une architecture telle que celle de la figure VI.1. Dans ce qui va suivre, l'architecture de la figure VI.18 sera donc appelée "M" pour "mesa", tandis que l'architecture de la figure VI.1 sera appelée "NM" pour "non-mesa".

D - 2)a] Caractérisation structurale

On commence, comme à chaque fois, par réaliser des mesures GIXRD afin de caractériser les propriétés structurales.

Les mesures XRR révèlent que l'échantillon possède une épaisseur de 12,3 nm. Comme on l'a vu C - 1)a.β], pour les échantillons NM, entre 8,5 nm et 13,0 nm il n'y a pas de changement dans le comportement électrique. On pourra donc se permettre de comparer l'échantillon mesa et avec l'échantillon non-mesa de 11,4 nm, même si leurs épaisseurs ne sont pas exactement les mêmes. On rappelle que, pour les deux échantillons, les couches de HZO ont été déposées à une puissance de 100 W(RF).

La figure VI.19 montre que l'on n'a pas de présence de la phase monoclinique sur les caractérisations GIXRD de l'échantillon mesa, contrairement à l'échantillon non-mesa.

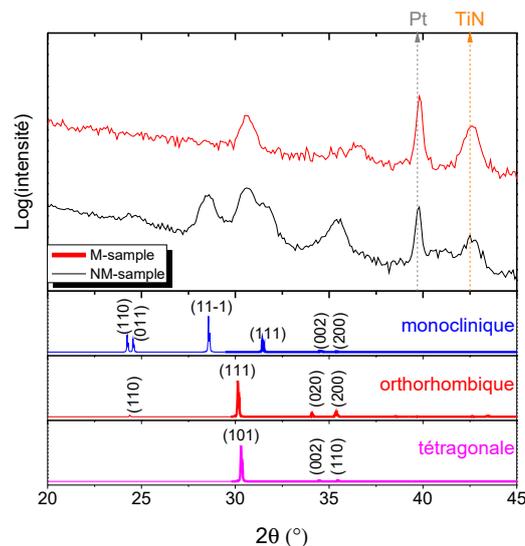


FIGURE VI.19 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD comparant l'échantillon mesa et l'échantillon non-mesa.

D - 2)b] Caractérisation électrique

Etudions maintenant les propriétés électriques de l'échantillon mesa.

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

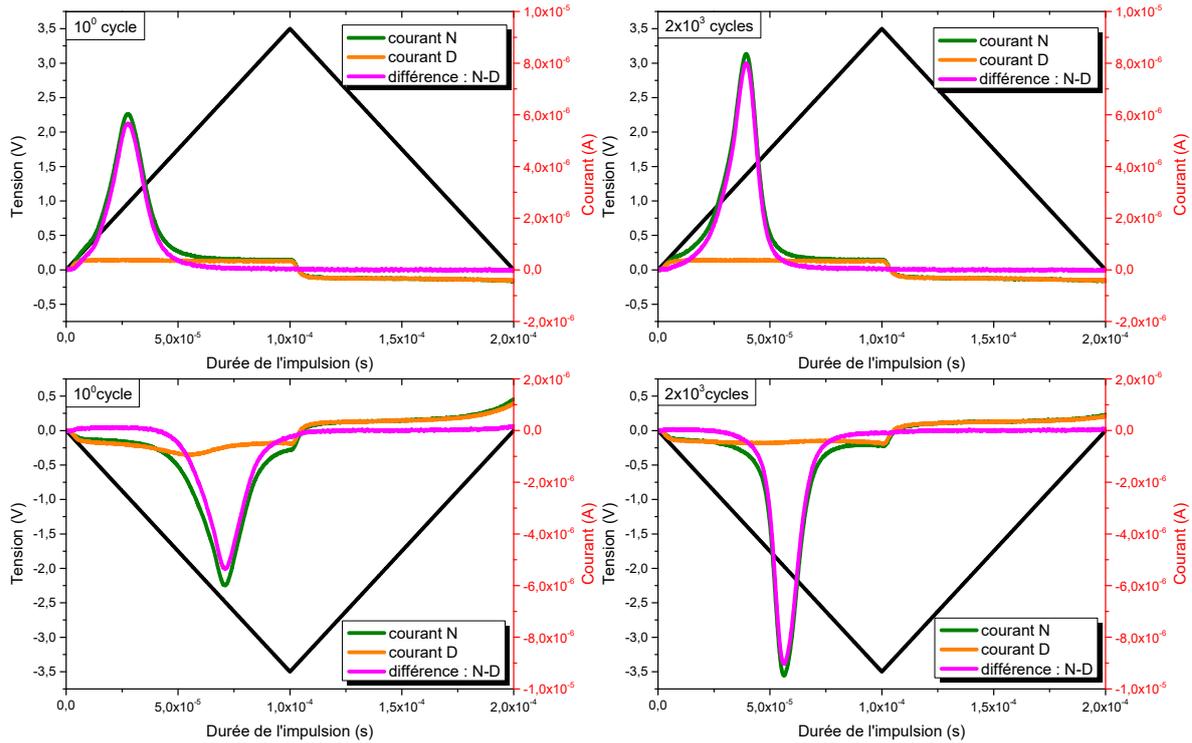


FIGURE VI.20 – Réponse des courants P ,U ,N ,D , P-U et N-D lorsque le échantillon mesa est soumis à l'impulsion de tension représentée par le triangle noir, en fonction de la durée de cette impulsion. Cette impulsion correspond aux conditions de forte contrainte électrique.

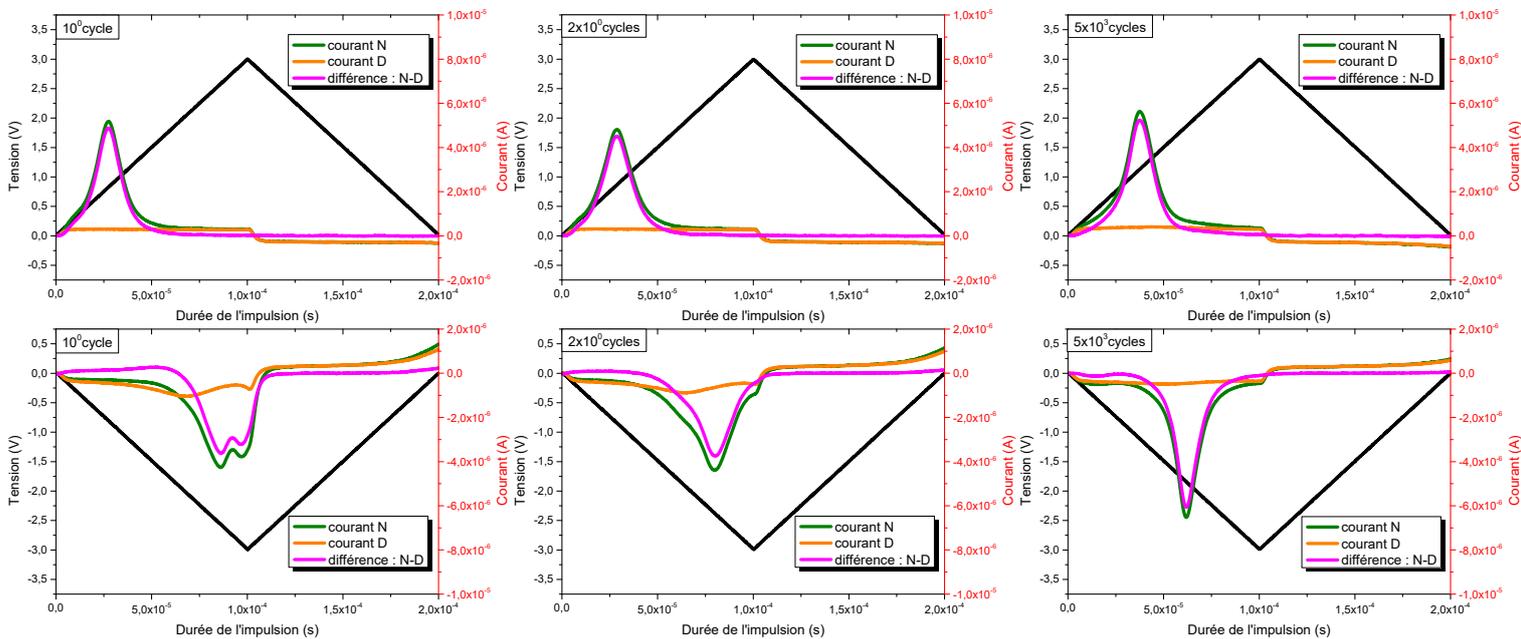


FIGURE VI.21 – Réponse des courants P,U,N,D, P-U et N-D lorsque l'échantillon mesa est soumis à l'impulsion de tension représentée par le triangle noir, en fonction de la durée de cette impulsion. Cette impulsion correspond aux conditions de faible contrainte électrique.

Lorsque l'on réalise les caractérisations électriques en condition de contrainte forte, on obtient des chronogrammes tels que ceux de la figure VI.20. Sur ces chronogrammes, on observe une absence totale de double pic au départ et donc de comportement AFE.

En réalisant la même chose en condition de faible contrainte électrique (figure VI.21), on voit apparaître un double pic dans le cas des courants N, D et N-D, mais il est absent des courants P,

U et P-U. De plus, le double pic disparaît dès le second cycle, et au bout de 5.10^3 cycles, les pics uniques sont définis de façon très clairs.

Pour 2.10^3 cycles, on obtient une courbe d'hystérésis qui a une allure telle que celle présentée figure VI.22(a).

Tout ceci montre que le comportement AFE a quasiment disparu de cet échantillon. L'influence du double pic devrait donc disparaître des caractérisations électriques. Vérifions-le.

La figure VI.22(b) compare les comportements tirés des mesures P-U et N-D des échantillons M et NM. On peut voir une nette différence entre les deux. Selon la courbe, figure VI.22(b), l'effet wake-up est drastiquement réduit pour l'échantillon mesa en comparaison de l'échantillon non-mesa, tout en conservant une P_{sw} très élevée. Par contre, on constate, sans être encore en mesure de l'expliquer, que l'endurance est réduite quelles que soient les conditions de contrainte.

Nous expliquons ces changements de comportement par la procédure de fabrication. En effet, puisque l'échantillon mesa a été recuit avec une électrode supérieure recouvrant toute la couche de HZO, nous pensons que cela explique les caractérisations par GIXRD qui ne montrent que la présence de la phase orthorhombique. En effet, il y aurait une différence lors de l'étape de cristallisation (RTA) entre les couches sous contraintes par la TiN TE et les couches non-contraintes (sans TiN TE). Ce qui conduit aux avantages et défauts cités au paragraphe précédent.

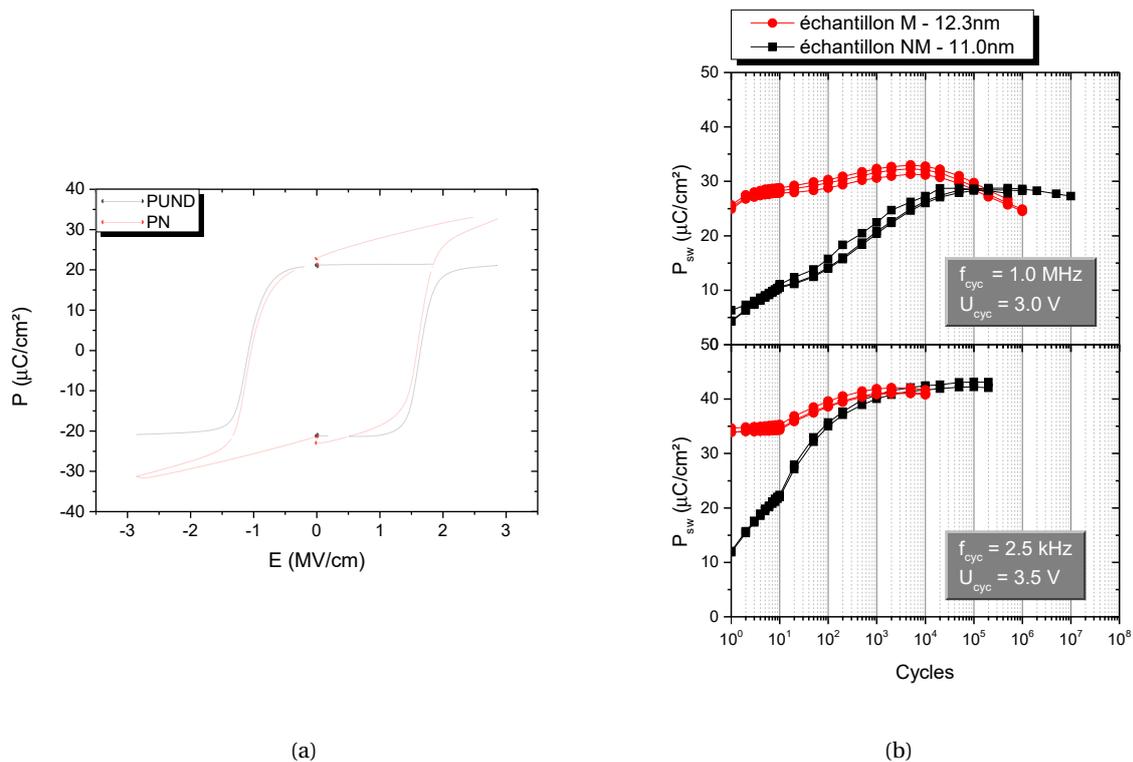


FIGURE VI.22 – (a) Allure d'une courbe $P(E)$ en condition de contrainte électrique forte après 2.10^3 cycles selon les mesures des courants P-U et N-D (en noir) et P et N (en rouge). (b) Evolution de P_{sw} (caractéristiques $P(E)$) extraites des mesures des courants P-U et N-D) durant les tests d'endurance, pour l'échantillon mesa et l'échantillon non-mesa, pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas).

E] Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons commencé par comparer le comportement d'échantillons élaborés à l'aide de la cible oxyde avec ceux vu au chapitre précédent et élaborés depuis la cible métallique. Nous avons vu que les résultats avec notre cible oxyde était de loin bien meilleurs. Nous avons attribué ceci à une différence de stœchiométrie entre les échantillons fabriqués avec les différentes cibles. La différence de stœchiométrie s'applique à la fois en Hf, Zr et O.

Nous avons ensuite étudié les relations entre les conditions de croissance et les propriétés électriques pour de très nombreux échantillons.

Nous avons observé comment les paramètres structuraux variaient avec l'épaisseur, pour deux puissances différentes, et nous avons proposé un mécanisme de croissance des domaines avec l'épaisseur, en tenant compte des propriétés électriques observées.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'oxygène. Nos résultats montrent que lorsque l'on vient combler les lacunes d'oxygène, on diminue la polarisation rémanente tout en augmentant l'endurance.

Nous avons ensuite étudié l'influence d'électrode de W. Ceci s'est révélé totalement infructueux, contrairement aux résultats de deux articles qui prévoyaient d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec TiN.

Puis, nous avons modifié l'architecture de nos structures. La réalisation d'une structure mesa (échantillon M) a permis de réduire l'effet wake-up drastiquement tout en conservant une P_{sw} très élevée. Cependant, l'endurance est, quant à elle, réduite. Nous avons interprété ce changement de comportement comme la conséquence d'une cristallisation qui se fait avec l'électrode supérieure de TiN déposée en pleine plaque et conservée durant le recuit par comparaison avec notre procédé usuel où seules les zones des pads sont recouvertes par le TiN. L'échantillon mesa nous permettra, au chapitre suivant, de corrélérer l'effet wake-up au phénomène de relaxation.

Ces résultats nous ont aussi permis de réaliser une capacité MFS, dont les résultats préliminaires sont prometteurs et sont présentés en annexe I.

Chapitre VII

Caractérisations électriques avancées

« *Bananas are not ferroelectric.* »

James F. Scott, décédé le 6 avril 2020, lors de l'écriture de ce manuscrit, ancien professeur à l'université de St Andrews et ancien professeur et directeur du laboratoire Cavendish de l'université de Cambridge

A] Introduction du chapitre

Dans le chapitre VI, nous avons caractérisé électriquement nos échantillons en étudiant principalement soit les $C(V)$, soit P_{sw} en fonction du nombre de cycles extrait des courbes $P(E)$, elles-mêmes tracées à partir des courants $I(P)$ - $I(U)$ et $I(N)$ - $I(D)$. L'objectif principal était de pouvoir comparer les échantillons entre eux. Dans ce chapitre, nous souhaitons désormais comprendre les mécanismes qui régissent la ferroélectricité de nos couches de HZO. Dans ce but, nous allons, tout d'abord, étudier un échantillon de référence au cours de nombreux tests de caractérisation électrique (claquage, endurance, rétention,...).

On comparera ensuite les résultats obtenus pour l'échantillon de référence avec un échantillon possédant un effet wake-up réduit, puis avec un échantillon fabriqué par ALD, dont le TiN a été fabriqué au CEA LETI et le HZO au NamLab.

Enfin, on reprendra certains résultats du chapitre VI afin d'en donner une nouvelle interprétation au regard des nouvelles analyses qui vont être présentées dans ce chapitre.

B] Choix de l'échantillon de référence

J'ai choisi comme référence l'échantillon fabriqué selon l'architecture NM, déposé à une puissance de 50 W(RF) et dont l'épaisseur de HZO est 11,4 nm. Cet échantillon avait été présenté au chapitre VI.

Ce choix est motivé par le fait qu'une puissance plus basse permet d'avoir un temps de dépôt plus long, ce qui améliore la stabilisation du plasma, et par conséquent, améliore aussi la reproductibilité lors du dépôt de HZO. De plus, on peut penser qu'utiliser une puissance plus basse induit une couche moins cristallisée et donc favorise la phase orthorhombique après RTA. Il se trouve que cela n'est pas ce qui s'est produit, comme nous l'avons vu au chapitre VI. Cependant, le comportement de cet échantillon est très similaire à la plupart des échantillons NM, et nous a donc permis de réaliser des études pertinentes.

C] Tests préliminaires sur l'échantillon de référence

C - 1] Tests de claquage (distribution de Weibull)

Dans un premier temps, nous cherchons une estimation de la valeur du champ de claquage. Cette estimation peut être aisément déterminée à partir des tests que nous avons décrit dans le chapitre II, section D - 6)a]. On rappelle de cette section que le phénomène de claquage est un phénomène local qui est supposé avoir lieu au point le plus fragile de l'échantillon. Ce concept de point fragile est un concept statistique qui peut être relié à des effets dits intrinsèques, en ce sens qu'ils concernent des propriétés diélectriques spécifiques relatives uniquement au matériau, ou des effets dits extrinsèques lorsqu'ils ont n'importe quelle autre origine. Le fait d'avoir un phénomène statistique conduit à ce que plus le volume sous l'électrode est important, autrement dit, à épaisseur constante, plus le diamètre de l'électrode augmente, plus la probabilité d'avoir un défaut conduisant à une faible valeur du champ de claquage est importante. Donc en diminuant le diamètre des électrodes, on cherche à s'approcher le plus possible du champ de claquage intrinsèque.

Pour réaliser une telle étude, on a besoin de la distribution de Weibull, elle aussi, décrite chapitre II, section D - 6)a]. La figure VII.1 présente les résultats, classés selon un graphique de Weibull. La correspondance entre la notation et le diamètre des pads est explicitée dans le tableau VII.1. Notons que l'on réalise en général aussi des pads de dimensions inférieures : T2 et T1, mais le diamètre des pointes de caractérisation électrique "macroscopique" ne permet pas de se poser sur des diamètres plus petit que des T3, i.e. 10 μm .

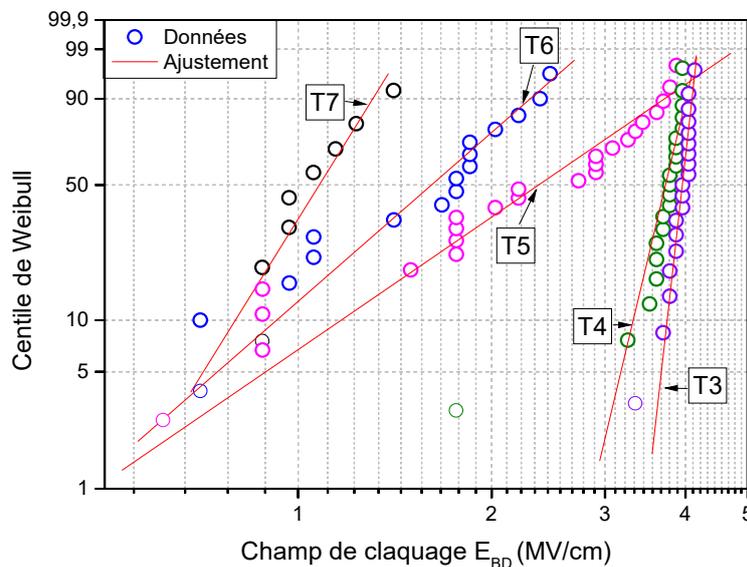


FIGURE VII.1 – Graphique de Weibull en fonction du champ de claquage pour 5 diamètres de pads.

Sur la figure VII.1, pour chacun des diamètres de pads, si le claquage était purement intrinsèque la pente (ligne en rouge) serait verticale. De cette courbe, on tire les paramètres qui sont dans le tableau VII.1.

On rappelle que β donne la pente de la courbe et η donne la valeur au-delà de laquelle 63,2 % des valeurs se trouvent.

Ainsi, la figure VII.1 et le tableau VII.1 montrent que pour des grands diamètres de pads (T7, T6 ou T5 par exemple), on a des valeurs de β et η faibles. Ce qui indique que la plupart des effets sont extrinsèques sur ces 3 pads. Ceci est aisément explicable : plus on se place sur un pad de diamètre important, plus la probabilité de tomber sur un défaut extrinsèque augmente. Et plus le diamètre est faible, plus la probabilité est faible. Par conséquent, on ne peut pas travailler avec des pads de

Plots - diamètre (μm)	β	η
T7 - 200	6,27384	1,14353
T6 - 100	3,39662	1,79447
T5 - 50	2,66723	2,71076
T4 - 20	16,31793	3,81094
T3 - 10	34,72039	3,9997

TABLEAU VII.1 – Paramètres obtenus d’après le graphique de Weibull VII.1.

diamètres T7, T6 ou T5. Il vaut mieux travailler avec les plus petits pads possibles : les T3. Mais les T3 sont malheureusement trop petits pour être utilisés de façon vraiment confortable. On a des difficultés pour poser la pointe dessus. Et la méthode de photolithographie entraîne que l’incertitude sur la valeur de surface augmente avec la diminution de la taille des pads, ce qui induit une plus grande incertitude sur les mesures de P_{sw} . C’est pour cette raison que nous avons presque toujours utilisé des T4.

On voit que, pour T4, 63,2 % des échantillons ont claqué à un champ supérieur à environ 3,8 MV/cm. Or, pour 10 nm de HZO, soumettre l’échantillon à un champ électrique de 1 MV/cm correspond à le soumettre à 1 V de tension. Ainsi, on peut en conclure, compte tenu des épaisseurs que l’on utilise (souvent proche de 10 nm), qu’en se servant de conditions dites de "fortes contraintes" à 3,5 V, on a une faible probabilité de claquage immédiat de l’échantillon, et c’est d’autant plus vrai que les tests de claquage sont réalisés par des mesures statiques, alors que les tests d’endurance sont réalisés par des mesures dynamiques, mesures qui, électriquement, contraignent moins l’échantillon.

Les conditions de fortes contraintes ont donc été choisies d’après la distribution de Weibull obtenue. On choisit 3,5 V pour minimiser la probabilité de claquage immédiat de l’échantillon, tout en conservant la tension (ou le champ) la (le) plus élevé(e) possible. Quant à la fréquence, on choisit d’appliquer la même que sur les mesures PUND.

Le champ coercitif, comme nous le verrons par la suite, vaut entre 1,0 MV/cm et 2,5 MV/cm, en fonction des échantillons. Selon notre tableau chapitre II, section D - 6)e], tableau II.1, des tests industriels d’endurance devraient être menés à une tension inférieure ou égale à 3,0 V, à 1 MHz et à 85 °C. C’est donc ainsi que nous avons choisi nos conditions de contrainte électrique faible ; elles correspondent à une utilisation qui se rapproche le plus possible d’une utilisation industrielle, tout en s’éloignant au maximum du champ coercitif. Nous n’avons pas pu mener ces tests à 85 °C dans le temps dédié à cette thèse.

C - 2] C(V)

Dans cette section, on cherche à comprendre le comportement de l’échantillon de référence lorsque l’on réalise une caractéristique C(V), ainsi qu’à étudier comment la mesure C(V) peut influencer nos données lorsqu’elle est effectuée juste avant des tests d’endurance.

C - 2)a] Effet Wake-up lors des C(V)

Dans un premier temps, on enchaîne les cycles C(V) en faisant varier la tension, comme dans le chapitre VI, section B - 3)a].

Sur la figure VII.2(a), on peut voir que lors des premiers cycles, les ailes de papillons sont vraiment mal définies, puis elles se dessinent petit à petit. Or, comme on fait varier à la fois le nombre de cycles et la tension, cette observation peut être à la fois corrélée à deux phénomènes :

- la proximité du champ appliqué avec le champ coercitif, i.e. que certains domaines ferroélectriques ne se retournent pas en raison du faible champ appliqué.
- l’effet wake-up, i.e. que pour un faible nombre de cycles, les domaines ferroélectriques ne se retournent pas, il faut cycloser l’échantillon pour faciliter le retournement. L’origine de l’effet wake-up étant toujours inconnue.

Dans un second temps pour déterminer si une hypothèse prévaut sur l'autre, on enchaîne des cycles pour une tension maximale constante : 3,5 V. Les résultats pour différents nombres de cycles sont présentés figure VII.2(b).

Sur cette figure, on remarque que, dès le début, les "ailes du papillon" sont plutôt bien définies, bien que n'ayant pas tout à fait la même amplitude, et n'étant pas bien centrées en 0. Ce qui semble confirmer qu'une tension de 2,0 V ou 2,5 V, pour une épaisseur de HZO de 11,4 nm, ne permet pas d'appliquer un champ suffisant pour dépasser le champ coercitif et s'approcher de la saturation. Ce qui confirme à nouveau notre choix de tension pour les contraintes faibles. Mais on remarque aussi que, petit à petit, les pics se décalent vers des valeurs symétriques de champ appliqué, l'intensité des pics diminue pour le pic négatif et augmente pour le pic positif. Enfin, la courbe semble se recentrer en 0.

On peut donc en conclure que, bien que la forme observée pour un faible nombre de cycles, figure VII.2(a), soit majoritairement due à un champ électrique appliqué trop faible, l'influence de l'effet wake-up n'est pas non plus négligeable. Il tend à homogénéiser l'échantillon, comme on l'a déjà expliqué chapitre VI, vers un système stable sous contrainte électrique, qui diffère du système stable en l'absence de contrainte. Ceci conduit à améliorer la symétrie des ailes de papillons par rapport à l'axe des ordonnées centré en 0.

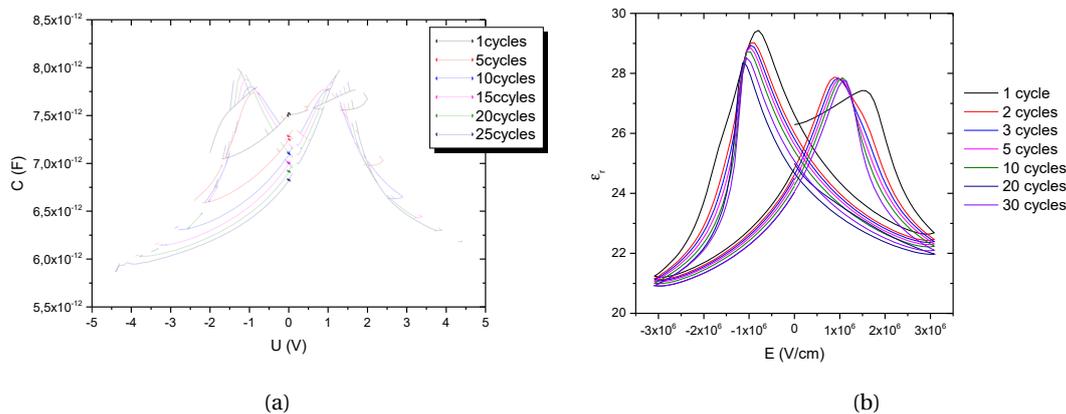


FIGURE VII.2 – (a) Enchaînement de mesures C(V). A chaque cycle, on incrémente la tension maximale de 0,1V. La caractéristique C(V) est représentée tous les 5 cycles. (b) Caractéristiques C(V) lorsque l'on enchaîne les cycles à une tension maximale constante de 3,5V.

C - 2)b) C(V) non-switch

On souhaite ensuite savoir si l'effet wake-up ne peut s'observer que pour des alternances de signe de la tension ou si des effets sont visibles aussi pour une tension unipolaire. On procède alors à ce que l'on appelle des "C(V) non-switch".

Le test de la figure VII.3(a) consiste à appliquer un premier cycle dit "switch" qui va de 0 V à -3 V puis de -3 V à 3 V avant de revenir à 0 V. Pour la figure VII.3(b), on effectue le même 1^{er} cycle, mais avec des signes opposés. Ce premier cycle s'enchaîne immédiatement avec des cycles "non-switch" qui vont de 0 V à ±3 V, reviennent à 0 V et on recommence ainsi de suite en conservant toujours le même signe. On parle donc de C(V) switch lorsque l'on s'attend à un retournement de la polarisation et non-switch lorsqu'il n'y a pas de retournement de la polarisation.

On vérifie donc qu'il n'y a pas de pic lors d'un C(V) non-switch.

Les résultats sont présentés sur la figure VII.3.

Les résultats de la figure VII.3 confirment bien que l'on n'a pas de retournement de la polarisation lors de C(V) non-switch.

On remarque aussi que les valeurs de C (ou de ε_r sur la figure VII.3) diminuent à chaque cycle, surtout entre le 1^{er} et 2^{ème} cycle. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, section D - 3], pour Kim et al. [274], c'est l'argument qui, au départ, a laissé penser aux auteurs qu'un changement de

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

phase $t \rightarrow o$ s'opérait lors du wake-up puisque la phase t possède une permittivité diélectrique plus grande que la phase o .

Nous restons cependant prudent quant aux conclusions à tirer de ces résultats. En effet, nous montrerons dans la partie D - 2], qu'il est possible, lors des tests d'endurance, de générer de l'effet wake-up sans retournement de la polarisation. Ce qui peut laisser penser que cette diminution de ϵ_r serait causée par l'effet wake-up. Mais au chapitre V, section B - 3)a], on a aussi vu qu'il existait des changements lors du cyclage de couche de HZO à 5×10^{-3} mbar, et donc non-ferroélectriques. La diminution de ϵ_r au cours des cycles est-elle donc à mettre sur le compte de l'effet wake-up? Nous n'apporterons pas de réponse définitive à cette question dans ce manuscrit, mais on pourrait néanmoins l'attribuer aussi à une relaxation (perte de polarisation) de l'échantillon lorsqu'il n'y a pas de renversement de la polarisation. Cette relaxation sera détaillée dans les paragraphes suivants.

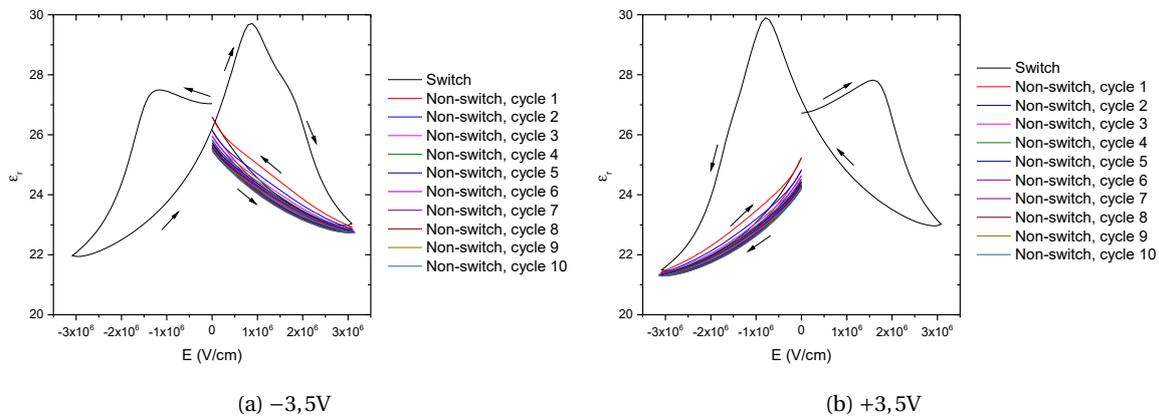


FIGURE VII.3 – C(V) non-switch pour une tension maximale de $\pm 3,5V$ appliquée du côté des tensions (a) positives (b) négatives.

C - 2)c] NDPU après C(V)

Au départ, notre protocole consistait à effectuer des mesures C(V), mesures statiques, puis à effectuer des mesures NDPU, mesures dynamiques, comme dans [230]. Or, comme nous venons de le voir, effectuer plusieurs C(V) sur l'échantillon semble générer de l'effet wake-up. Nous allons étudier, dans cette partie, l'influence des C(V) sur la mesure NDPU qui suit, afin de savoir si cette mesure peut être négligée ou non avant les tests d'endurance. Si c'est le cas, cela permettra d'utiliser un plus petit nombre d'électrodes pour caractériser nos échantillons.

Pour cela, on procède à des C(V) dont la tension maximale va de 2,0 V à 3,5 V, ensuite on effectue une séquence NDPU à 2,5 kHz et 3,5 V pour obtenir l'hystérésis P(E), et on compare les résultats avec des mesures de P(E) après 1 cycle soit en condition de contrainte forte, soit en condition de contrainte faible. On trace, sur la figure VII.4, nos 3 paramètres usuels en fonction de la tension appliquée en C(V) préalable. Les mesures qui ont été effectuées après C(V) sont reliées par des droites, tandis que les mesures qui ont été effectuées après un cycle sont représentées uniquement par des symboles.

Sur la figure VII.4(a), on remarque que les valeurs de P_{sw} tirées des mesures de courant N et P (mesures NP) sont supérieures aux valeurs issues des courants N-D et P-U (mesures NDPU). En théorie, l'intégrale des courants de déplacement est égale à 0. Ceux-ci ne devraient donc être pas responsable de l'augmentation de P_{sw} . Ce sont donc les courants de fuite qui augmentent les valeurs de P_r .

Les valeurs de P_{sw} après un C(V) de 2,0 V semblent équivalentes à des conditions de contrainte forte, tandis que pour presque toutes les autres valeurs de C(V), l'échantillon possède une valeur de P_{sw} encore plus élevée que pour les conditions de contrainte forte.

Sur la figure VII.4(b), les valeurs de champ coercitif sont supérieures en NDPU par rapport au NP. Cela s'explique par le fait qu'en NP on intègre non seulement le pic du courant de retournement de la polarisation, mais aussi la partie fuite et la partie courant de déplacement. On s'attendait donc à ce résultat. Après C(V), les valeurs de champ coercitif sont similaires à celles auxquelles on pourrait s'attendre pour un nombre important de cycles.

Sur la figure VII.4(c), on remarque que l'hystérésis P(E) est décalée vers des valeurs de E_c positives après C(V). Ceci est dû à un imprint (dérive de l'hystérésis) causé par le fait que les C(V) se terminent par une tension négative. Ceci sera démontré dans la partie sur la rétention, mais nous allons admettre cette interprétation pour le moment.

Enfin, comme les valeurs varient en fonction de la valeur du C(V) précédent, la caractéristique P(E) est affectée par le C(V) qui précède, et en particulier, plus la tension augmente, plus P_r augmente. Cela démontre bien que le C(V) influence la mesure de NDPU. Il n'est donc pas possible de réduire le nombre d'électrodes pouvant être utilisées lors des différents tests.

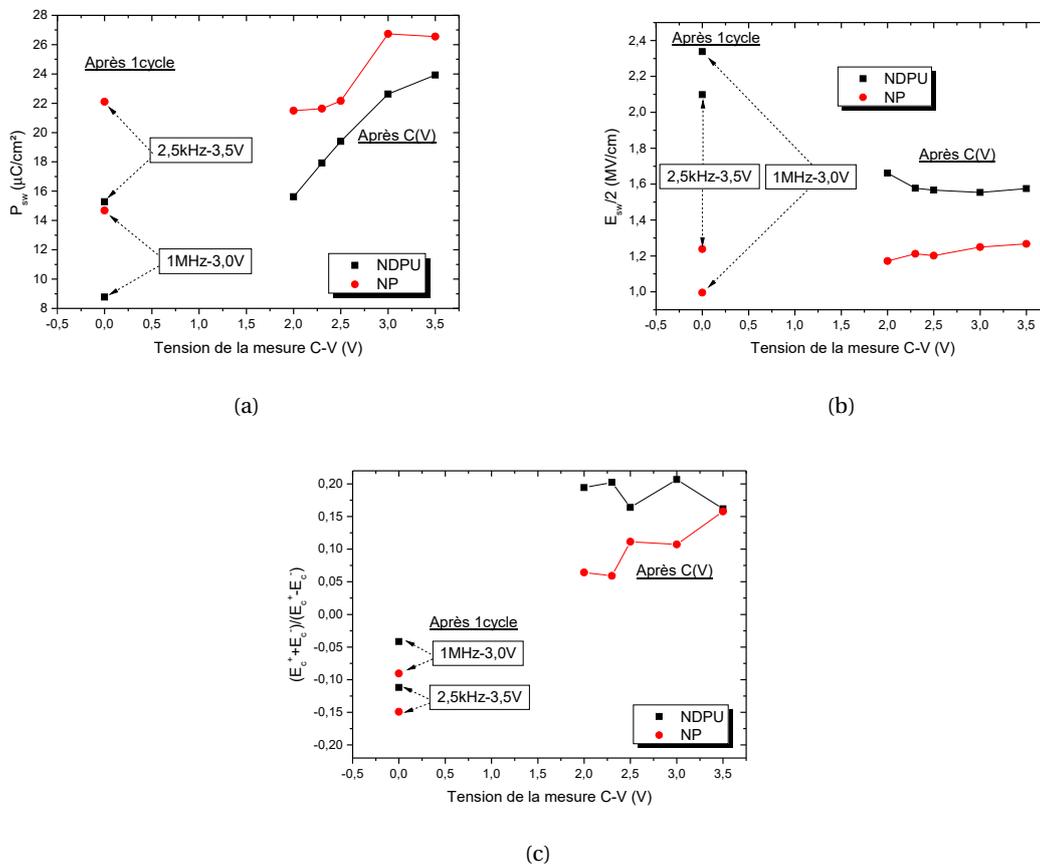


FIGURE VII.4 – Etudes de (a) P_{sw} , (b) $E_{sw}/2$ et (c) $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction de mesures C(V) préalables. Les mesures sont issues des courants N-D et P-U (ce qui correspond à la légende : NDPU) et de N et P (ce qui correspond à la légende : NP). La tension indiquée est la tension maximale de la C(V) qui précède la mesure de la caractéristique P(E).

C - 2)d] Conclusion sur les C(V)

Tout d'abord, nous avons vu que choisir des champs électriques faibles contribue majoritairement à l'établissement de courbes qui ne ressemblent pas tout à fait à des ailes de papillons, car ces champs sont très proches du champ coercitif. Cependant, même lorsque la tension est élevée, on observe toujours une évolution de la courbe. Cette évolution est attribuée à l'effet wake-up.

Les courbes non-switch permettent de mettre en évidence le fait que même en l'absence de retournement de la polarisation, l'effet wake-up se produit toujours. On le verra en particulier dans

la partie **D - 2]** de ce chapitre.

Enfin, lors des mesures NDPU après $C(V)$, on retrouve des valeurs qui montrent que l'on a déjà un effet wake-up plus avancé, parfois même, qu'en condition de contrainte forte. Cet état d'avancement ne peut donc pas du tout être négligé, contrairement à ce que l'on observe pour la plupart des pérovskites. Il nous faut donc changer de protocole et prendre des électrodes vierges de toute mesure pour les tests d'endurance.

D] Tests d'endurance sur l'échantillon de référence

Dans cette section, nous allons tout d'abord rappeler et expliquer les différences entre mesures PUND (ou NDPU) et PN (respectivement NP). Le terme impulsion sera employé tel qu'il a été défini au chapitre **II**, paragraphe **D - 5)c.α]**. La fréquence indiquée par la suite correspond à $\frac{1}{2 \times t_{pulse}}$ afin de reprendre la notation des mesures DHM.

Nous allons ensuite démontrer grâce à des impulsions unipolaires, courtes ou longues, que l'on a toujours de l'effet wake-up en dépit du fait qu'il y a absence de retournement de la polarisation. De plus, lors de ces expérimentations, on a une dérive de l'hystérésis $P(E)$ vers des valeurs de E_c dont le signe dépend de celui des impulsions de tension.

D - 1] Différence entre mesures PUND (ou NDPU) et PN (ou NP)

On remet ici en évidence le fait qu'il existe un double pic lors des premiers cycles (cf. section **B - 4)a]** du chapitre **VI** pour plus de détail), comme le montre la figure **VII.5(b)**. La temporalité des deux pics diffère, montrant qu'il existe des domaines se retournant pour une tension faible, et d'autres domaines qui se retournent pour une forte tension. Ceci implique que tous les domaines ne sont pas retournés dès la première impulsion. En conséquence, d'autres domaines se retournent encore lors de la seconde impulsion (U ou D). Ainsi, lorsque l'on effectue l'opération P-U ou N-D, les valeurs de courant de retournement sont négatives, ce qui n'a pas de sens physique, puisque l'on soustrait un courant de retournement à un autre courant de retournement décalé temporellement. Dans ce cas, on observe un comportement $AFE \rightarrow FE$ en augmentant le nombre de cycles pour des mesures PN ou NP (courbes bleue et violette de la figure **VII.5(c)**) et un comportement inhabituel pour des mesures NDPU ou PUND puisque les courbes ne sont pas monotones (courbes noire et rouge de la figure **VII.5(c)**).

La présence d'un courant de retournement de la polarisation, lors des impulsions de tension U et D, remet en question l'intérêt d'utiliser uniquement des mesures PUND. Celles-ci permettent certes de compenser les courants de fuite, mais, ici, on retire aussi des courants de retournement. Par conséquent, dans la suite, nous étudierons soit les mesures de courants lors des impulsions de P et N, soit les courants $I(P)-I(U)$ et $I(N)-I(D)$, soit les deux, en fonction de ce qui nous paraît le plus pertinent.

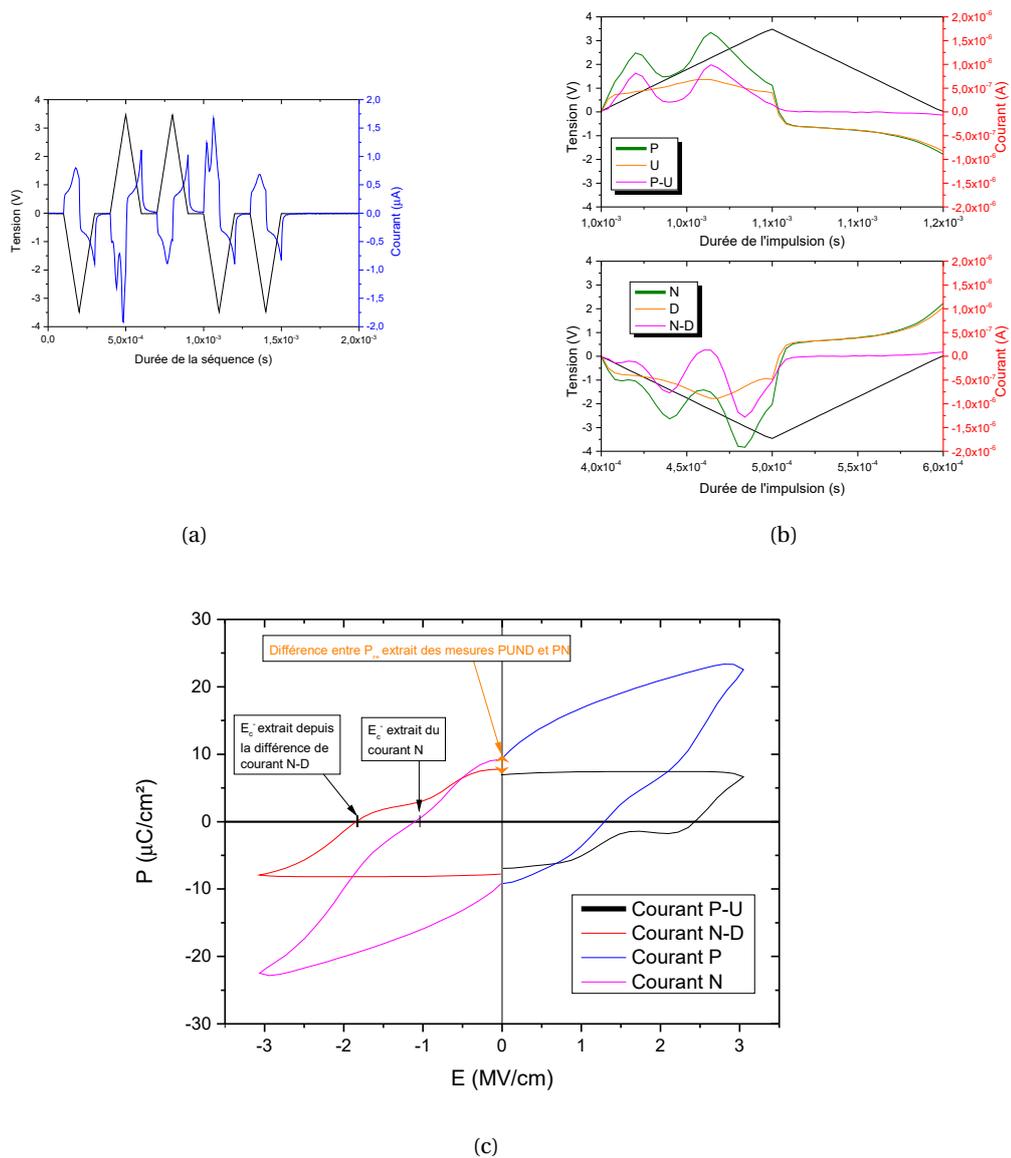


FIGURE VII.5 – Résultats après un signal rectangulaire et bipolaire (le 1^{er} cycle) et une mesure avec la séquence PUND à 2,5 kHz et 3,5 V, et extraction des données pour l'échantillon de référence. On se place en conditions de contrainte forte. (a) Chronogrammes (b) Courants P, U et P-U superposés (en haut), courants N, D et N-D superposés (en bas) (c) Courbe P(E) après intégration par rapport au temps et sur la surface des différents courants en fonction du champ électrique.

D - 2] Impulsions unipolaires

Pour les C(V) non-switch il semble que l'effet wake-up survienne toujours, même en l'absence de retournement de la polarisation. Nous allons mettre à l'épreuve cette hypothèse par deux expériences :

- Dans la première, on effectue des cycles où l'on alterne une ou plusieurs impulsion(s) rectangulaire(s) de même signe avec une pause, suivie(s), entre deux étapes de cyclage, par une mesure avec la séquence NDPU. Afin que la séquence NDPU ne perturbe pas la mesure, chaque fois que l'on incrémente le nombre de cycles, on fait la mesure sur une nouvelle capacité vierge.
- Dans la seconde, on applique un long signal rectangulaire positif s'il est suivi par la mesure NDPU et négatif s'il est suivi par la mesure PUND avec des durées de 1 s et 1000 s.

D - 2)a] Différence entre l'établissement de cycles unipolaires positifs ou négatifs lors des tests d'endurance

La figure VII.6 présente les courbes P(E) en fonction du nombre de cycles.

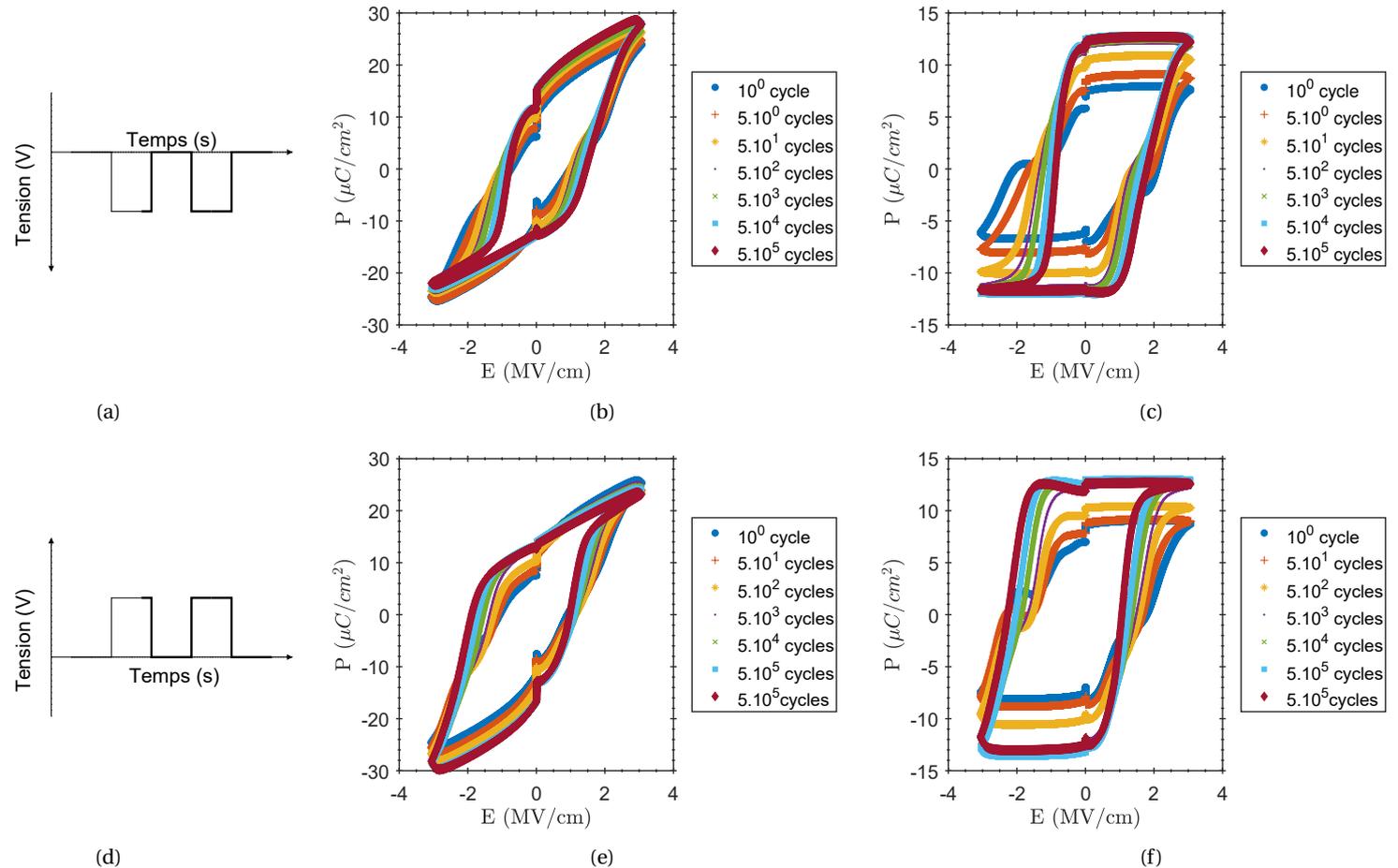


FIGURE VII.6 – (a) Schéma de deux cycles unipolaires : impulsion de tension négative. (b) Caractéristiques P(E) extraites des mesures NP pour des cycles unipolaires négatifs. (c) Caractéristiques P(E) extraites des mesures NDPU pour des cycles unipolaires négatifs. (d) Schéma de deux cycles unipolaires : impulsion de tension positive. (e) Caractéristiques P(E) extraites des mesures NP pour des cycles unipolaires positifs. (f) Caractéristiques P(E) extraites des mesures NDPU pour des cycles unipolaires positifs.

Sur la figure VII.6, on constate que l'on a bien un effet wake-up, même pour des impulsions unipolaires, et donc en dépit de l'absence de retournement de la polarisation. Ceci se voit particulièrement bien sur les figures VII.6(c) et VII.6(f) où apparaît clairement l'influence du double pic sur les caractéristiques P(E) pour un faible nombre de cycles (par exemple 1 cycle, courbe bleu foncé) et on n'observe plus son influence pour un grand nombre de cycles (par exemple 5.10^5 cycles, courbe bordeaux).

Après un grand nombre de cycles, sur la figure VII.6, la courbe est pincée d'un côté mais pas de l'autre. Le pincement correspond à une meilleure saturation de la courbe. La saturation a lieu du côté de même signe que l'impulsion, signifiant que les domaines se retournent pour un champ plus faible du côté de l'impulsion et pour un champ plus élevé du côté inverse. Ceci implique un décalage global de la courbe (imprint) du côté de signe inverse de l'impulsion.

La figure VII.7 présente ensuite les résultats des tests d'endurance pour ces échantillons. On a tracé les résultats en fonction du type de mesure (NP ou NDPU) et en fonction du signe des impulsions (négatives ou positives).

La courbe VII.7(a) montre que les mesures NDPU et NP suivent la même tendance. De plus, on observe à nouveau que l'on a bien un effet wake-up en dépit de l'unipolarité des cycles, passant de $P_{sw} \approx 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le 1^{er} cycle, à $P_{sw} \approx 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour $5 \cdot 10^5$ cycles. Enfin, on remarque que les valeurs de P_{sw} en impulsion unipolaire en fonction du nombre de cycles, tout comme l'évolution des courbes P_{sw} en fonction du nombre de cycles, sont à peu près les mêmes que l'on soit en négatif (noir) ou positif (rouge).

La figure VII.7(b) montre que, là aussi, les valeurs, tout comme l'évolution des courbes représentant $E_{sw}/2$ en fonction du nombre de cycles, sont à peu près les mêmes que l'on soit en négatif (noir) ou positif (rouge) (le fait que les valeurs de $E_{sw}/2$ soient supérieures en NDPU par rapport à la mesure NP n'est dû qu'à la prise en compte des fuites lors des mesures NP).

Les signes des impulsions n'ont que peu d'influence sur P_{sw} ou $E_{sw}/2$. A fréquence et tension égales, dans cette expérience, c'est principalement le nombre de cycles qui détermine les valeurs de P_{sw} et de $E_{sw}/2$.

La courbe VII.7(c) montre que ce n'est pas du tout le cas pour $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$. A partir de $5 \cdot 10^2$ cycles, on voit une forte dérive de la courbe vers les valeurs positives lorsque les impulsions sont négatives, et négatives lorsque les impulsions sont positives. Les domaines se retournent pour un champ plus faible du côté de même signe que l'impulsion. La courbe met donc en évidence la dérive des courbes d'hystérésis.

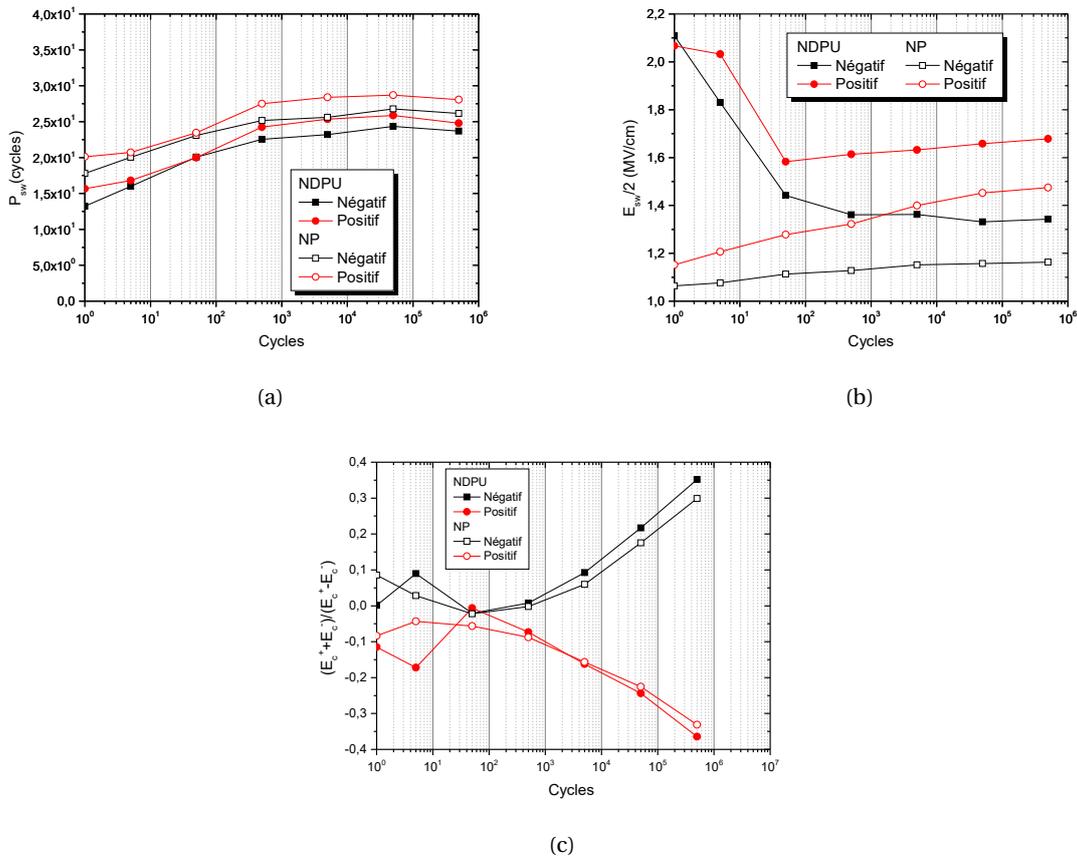


FIGURE VII.7 – Tests d'endurance issus des mesures NDPU et NP pour des cycles unipolaires et impulsions rectangulaires. Chaque point correspond à une nouvelle électrode vierge sur laquelle on effectue le nombre de cycles indiqué en abscisse suivi par la séquence NDPU. On utilise une nouvelle électrode à chaque fois pour que la mesure des paramètres soit la moins faussée possible par une éventuelle dérive due à la séquence NDPU.

D - 2)b) Impulsions longues

Par cette seconde expérience, on se rapproche un peu des expériences dites de "poling" (cf. e.g. [309–312]) qui consistent à déposer des matériaux, souvent polycristallins, dont on vient homogénéiser la structure en mettant tous les domaines dans le même sens, en appliquant un champ électrique pendant plusieurs minutes, souvent pour une température comprise entre 50 °C et plusieurs centaines de degrés celsius.

Les caractéristiques P(E) sont données sur la figure VII.8.

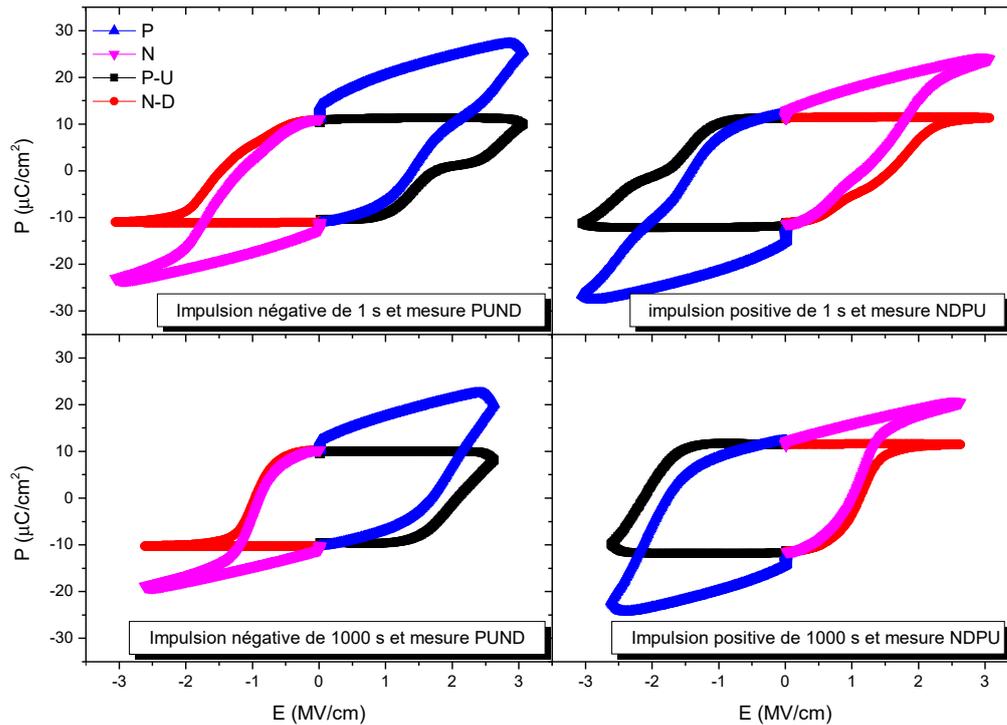


FIGURE VII.8 – Boucle d’hystérésis P(E) pour des impulsions positives ou négatives de 1 s et 1000 s suivies par des mesures PUND ou NDPU suivant les cas.

Comme pour les impulsions unipolaires, on voit que l’on a saturation du côté de signe opposé à l’impulsion.

De plus, on observe bien un effet wake-up, puisqu’avec une impulsion plus longue, on se libère de l’influence du double pic. On sature d’un côté, mais pas de l’autre. Du côté saturé, le champ coercitif a diminué. Sur les chronogrammes, non montrés ici, on voit le double pic du côté non-saturé.

D - 3] Modifications de la contrainte électrique à fréquence et tension fixées

Dans ce paragraphe, on revient à des mesures bipolaires. Afin de mieux comprendre les rouages de l’effet wake-up, on observe son évolution lorsque l’on modifie la forme des impulsions.

Dans les mesures obtenues, figure VII.9, on choisit de se placer dans les conditions de contrainte soit forte (à gauche), soit faible (à droite) et on modifie la forme du signal. On étudie quatre types de signaux :

- des impulsions rectangulaires avec ou sans pause
- des impulsions triangulaires avec ou sans pause

On étudie les paramètres usuels en fonction du nombre de cycles pour les différents signaux. Les mesures de P_{sw} sont ici extraites des mesures NDPU, tandis que $E_{sw}/2$ et $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ sont extraites

Cette thèse est accessible à l’adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
 © [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

des mesures NP.

Pour les courbes de P_{sw} en fonction du nombre de cycles (figure VII.9(a) et (b)), quelles que soient les conditions de contraintes, on obtient toujours une P_{sw} plus importante pour les signaux rectangles sans pause, puis pour les rectangles avec pause, les triangles sans pause et les triangles avec pause. Ainsi, plus la tension maximale appliquée dure longtemps, plus P_{sw} augmente, mais, en contrepartie, on diminue l'endurance. Les pauses créent une probable relaxation qui fait diminuer P_{sw} , mais permettent de gagner en endurance.

Notons aussi la différence de comportement entre contrainte forte et contrainte faible.

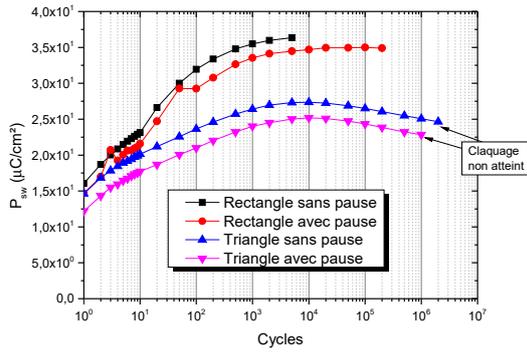
Pour les contraintes fortes, P_w a une faible pente jusqu'à 10 cycles, qui augmente ensuite. Pour les signaux rectangles, l'échantillon claque avant d'avoir atteint l'état de fatigue, tandis que pour les triangles, l'échantillon atteint la fatigue et n'est toujours pas claqué après 10^6 cycles. A 2,5 kHz, le temps de mesure au-delà de 10^6 cycles devient déraisonnable (plus de 10 heures d'application des cycles) et l'expérience est donc arrêtée après 10^6 cycles. L'augmentation de la pente après 10 cycles pour les mesures avec des impulsions rectangulaires, est due à la relaxation comme on le montrera au paragraphe E - 4].

Pour les contraintes faibles, P_{sw} a une forte pente jusqu'à 10 cycles, puis la pente s'affaiblit. On atteint toujours l'état de fatigue, mais pour un nombre de cycles différent en fonction du signal. Plus la contrainte est forte, plus la fatigue et le claquage arrivent rapidement, ce qui est cohérent avec la théorie selon laquelle fatigue et claquage sont reliés à la croissance de canaux métalliques à travers l'échantillon. Pour les triangles, on remarque que P_{sw} , à la fin, est inférieure à P_{sw} , au début, ce qui est regrettable, puisqu'on arrive pourtant à atteindre les 10^9 cycles requis pour des applications industrielles (cf. chapitre II, section D - 6e)].

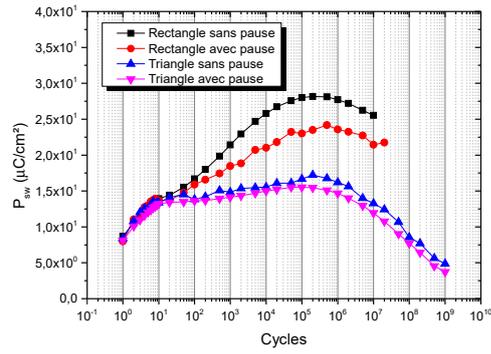
On peut expliquer ce comportement à faible contrainte par le fait qu'au tout début, la mesure est effectuée à une fréquence plus élevée que le cyclage. Ainsi pour le point correspondant à 1 cycle, on a effectué un cycle puis une mesure. Pour l'échantillon, c'est l'équivalent de deux cycles, car la contrainte électrique de la mesure est supérieure à celle du cycle. Ensuite, à partir de 20 cycles, la contrainte due au cyclage prévaut sur la mesure (appliquer 10 fois une contrainte faible contraint plus l'échantillon qu'appliquer 1 fois 1 mesure en contrainte forte), et donc la pente est modifiée. On minimiserait peut-être cette différence de pente en privilégiant la mesure de : 1 cycle, 2 cycles, 5 cycles, 10 cycles, 20 cycles, 50 cycles, etc.

Pour les mesures de champ moyen (figure VII.9(a) et (b)), on remarque que l'on obtient la tendance usuelle, avec un champ qui augmente, atteint un maximum puis diminue. On remarque que plus la contrainte électrique est forte, plus le champ moyen semble élevé. On remarque aussi une oscillation dans le cas des rectangles avec pauses. Cela est probablement dû à une perturbation électrique extérieure lors de la mesure, donc à "une erreur de mesure", puisqu'on ne voit pas d'oscillation ni pour les mêmes rectangles avec pause en condition de faible contrainte, ni pour les triangles avec pause quelle que soit la contrainte.

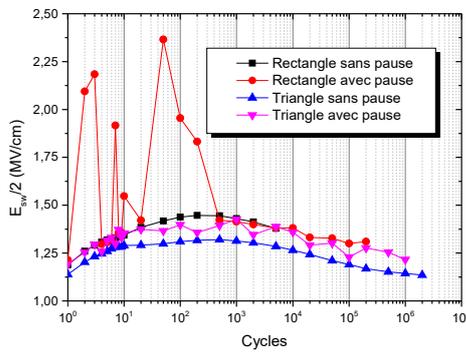
Enfin, sur la figure VII.9(a) et (b), pour $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$, on observe une déviation des courbes d'hystérésis vers les valeurs négatives, car le cyclage, ainsi que la mesure NDPU se terminent par une impulsion de tension positive.



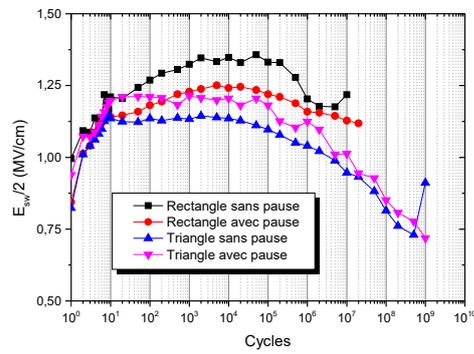
(a) 2,5kHz - 3,5V



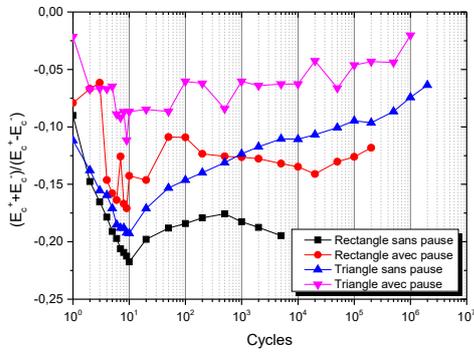
(b) 1MHz - 3,0V



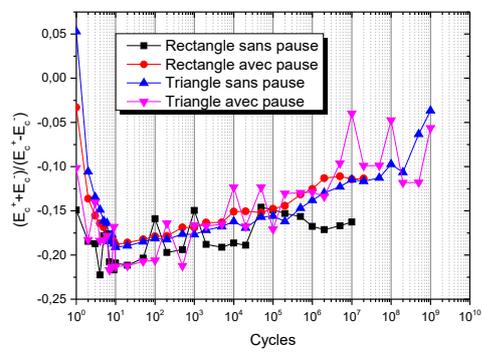
(c) 2,5kHz - 3,5V



(d) 1MHz - 3,0V



(e) 2,5kHz - 3,5V



(f) 1MHz - 3,0V

FIGURE VII.9 – (a) et (b) P_{sw} (c) et (d) $E_{sw}/2$ (e) et (f) $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles mesurés par technique NDPU pour la mesure, et pour différents signaux lors des cycles. Les signaux, pour les cyclages, ont tous des fréquences et tensions identiques et indiquées sous les figures (a) et (b).

D - 4] Influence de la tension de la mesure NDPU

Nous allons ici étudier l'influence de la tension de mesure.

Dans cette expérience, sur la figure VII.10, on se place à 50 000 cycles, pour être dans un état stable, c'est-à-dire que l'échantillon est réveillé, mais on se place aussi avant l'étape de fatigue. Les séquences de cyclage et de mesure sont effectuées : en noir à 2,3 V, en rouge à 2,5 V, en bleu à 3,0 V et en magenta à 3,5 V. Puis, on effectue successivement quatre mesures : une à 2,3 V ; 2,5 V ; 3,0 V et 3,5 V. On ne modifie pas la fréquence lors des mesures. Peut-on, alors, obtenir la même P_{sw} lorsque $U_{mes,1} \neq U_{cyc,1}$ après un cyclage 1 à $U_{cyc,1}$ fixée que lorsque l'on effectue un cyclage 2 et une mesure 2 à $U_{cyc,2} = U_{mes,2} = U_{mes,1}$?

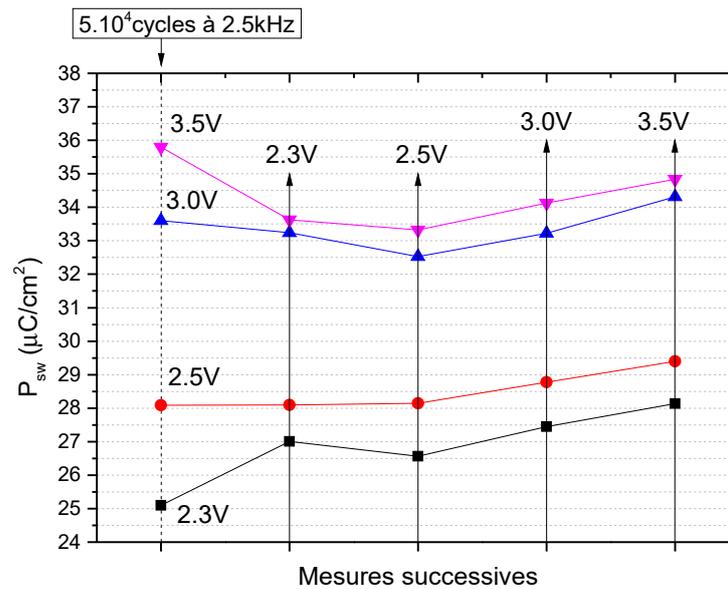


FIGURE VII.10 – P_{sw} après $5 \cdot 10^4$ cycles mesurée à différentes tension : en noir à 2,3 V, en rouge à 2,5 V, en bleu à 3,0 V et en magenta à 3,5 V. Puis, on effectue successivement quatre mesures : une à 2,3 V ; 2,5 V ; 3,0 V et 3,5 V.

La figure VII.10 montre que les courbes ne se croisent pas. Elles peuvent parfois se dépasser ; par exemple, la courbe bleue, à 3,5 V a une valeur supérieure à la courbe magenta, à 2,3 V. Mais lorsque les deux courbes sont étudiées à une même tension, la courbe bleue est toujours en dessous de la courbe magenta. On peut donc en déduire que l'état antérieur de l'échantillon, au moins dans la phase stable, i.e. pour un échantillon réveillé, joue un rôle prépondérant dans la mesure de P_r . Dit autrement, on peut obtenir une plus grande P_r avec une mesure effectuée à une tension plus élevée, mais la valeur de P_{sw} pour un cyclage à 2,3 V restera très inférieure à celle à 3,5 V à cause de l'histoire antérieure de l'échantillon.

On établit aussi le fait que la mesure modifie l'état de l'échantillon. Ce qui n'est pas idéal.

D - 5] Remarques sur la "mémoire" de l'échantillon

On reprend dans ce paragraphe les notations définies au chapitre II, section D - 6)b].

Sur la figure VII.11, on a tracé P_{sw} en fonction de la période des cycles ($1/f_{cycle}$) multipliée par le nombre de cycles à une tension fixe de 3,0 V. Nous pensons que c'est le temps resté à une tension fixe qui pourrait déterminer la valeur de P_{sw} . Or, ceci ne fonctionne pas du tout comme on peut le voir.

En effet, sur la figure VII.11, pour une même abscisse, les valeurs de P_{sw} ne se rejoignent que pour quelques points. Ceci semble n'être dû qu'au fait que, à haute fréquence, on atteint l'état réveillé pour un nombre de cycles \times période plus faible qu'à basse fréquence.

Une première hypothèse est que cela pourrait être causé par l'effet mémoire. En effet, par exemple, à 1×10^{-4} s, sur la figure VII.11, le cycle à 2500 kHz a subi plus de cycles que les autres, ce qui place la courbe à 2500 kHz au-dessus, au début, mais le conduit ensuite à fatiguer plus vite, ce qui implique un claquage pour un temps cycles \times période qui est, au final, plus court qu'aux autres fréquences.

Une seconde hypothèse pourrait être que cela est causé par le fait que la mesure affecte nos résultats.

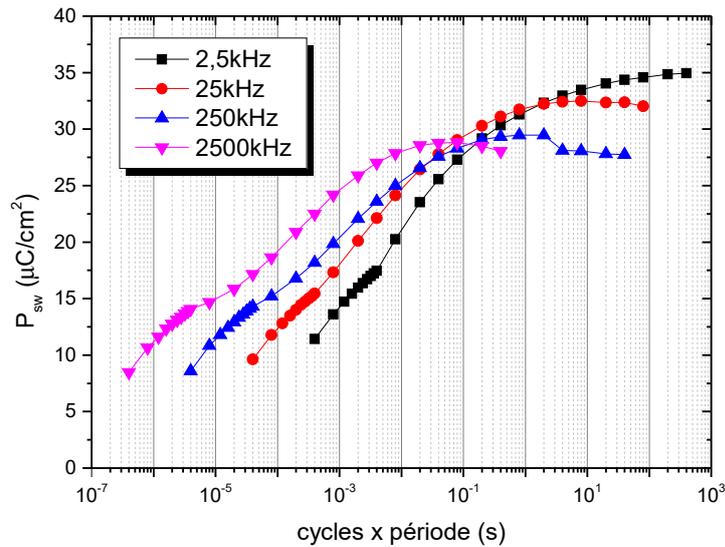


FIGURE VII.11 – Tests d’endurance pour l’échantillon de référence où l’on a tracé P_{sw} en fonction du nombre de cycles multiplié par la période des cycles et pour 4 fréquences différentes.

D - 6] Différence entre mesures PUND et NDPU

Dans cette nouvelle étude, nous allons faire varier la fréquence à tension fixe ou la tension à fréquence fixe, afin d’étudier la contrainte électrique. Nous allons aussi étudier la différence entre mesures PUND et NDPU.

Dans les deux études qui vont suivre on appellera "End+" le fait que les cycles se terminent par une impulsion positive lors de la séquence de cyclage, tout comme la séquence de mesure qui suit, qui est donc une mesure NDPU. Réciproquement, on appellera "End-" les cycles qui se terminent par une impulsion négative et de même pour la mesure, qui est donc une mesure PUND. Expérimentalement, on peut vérifier que la séquence de cyclage s’est terminée correctement en vérifiant qu’il n’y a pas de courant de retournement lors de l’impulsion de "pré-switch" (négative pour le PUND et positive pour le NDPU).

Dans le premier paragraphe, on étudie le changement de contrainte par modification de f_{cycle} pour un U_{cycle} et U_{mes} fixés à 3,0 V, et pour des mesures End+ et End-. Pour le second paragraphe, on modifie U_{cycle} et U_{mes} pour $f_{cycle} = 1$ MHz et $f_{mes} = 2,5$ kHz fixées, et on effectue là aussi des mesures End+ et End-.

D - 6)a] Modification de f_{cycle}

Dans un premier temps, on analyse les courbes de P_r et P_{sw} issues de mesures P-U et N-D lors de mesures End+ et End-. Les résultats sont présentés figures VII.12(a) et (b).

Ce que montrent les deux figures VII.12(a) et (b) c’est que quelle que soit la mesure, End+ ou End-, la valeur de P_r^+ et P_r^- ne dépend que de f_{cycle} , qui modifie la contrainte électrique à laquelle est soumis l’échantillon. Donc plus la fréquence est basse, plus P_r augmente rapidement et atteint des valeurs élevées.

Regardons maintenant la même évolution pour les E_c issues des mesures P et N, figure VII.13(a) et tirées des mesures P-U et N-D, figure VII.13(b)

Dans cette analyse, on remarque que E_c^+ et E_c^- diffèrent radicalement lorsque l’on effectue des mesures End+ et des mesures End-. Il semble que les courbes soient symétriques par rapport à l’axe des abscisses. L’évolution de la courbe pourrait être liée à f_{cycle} .

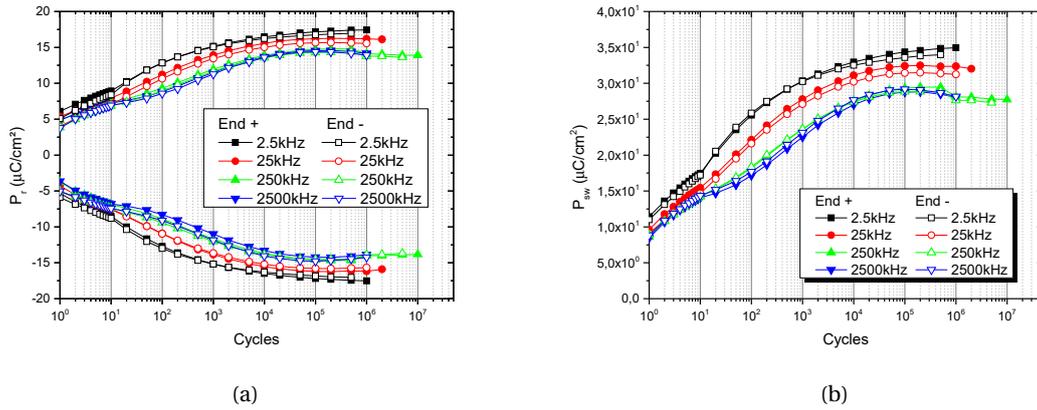


FIGURE VII.12 – (a) P_r^+ , P_r^- et (b) P_{sw} en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie f_{cycle} de 2,5 à 2500 kHz et pour $U_{cycle} = U_{mes} = 3,0\text{V}$ et $f_{mes} = 2,5\text{kHz}$ fixés. Les mesures sont issues des courants P-U et N-D.

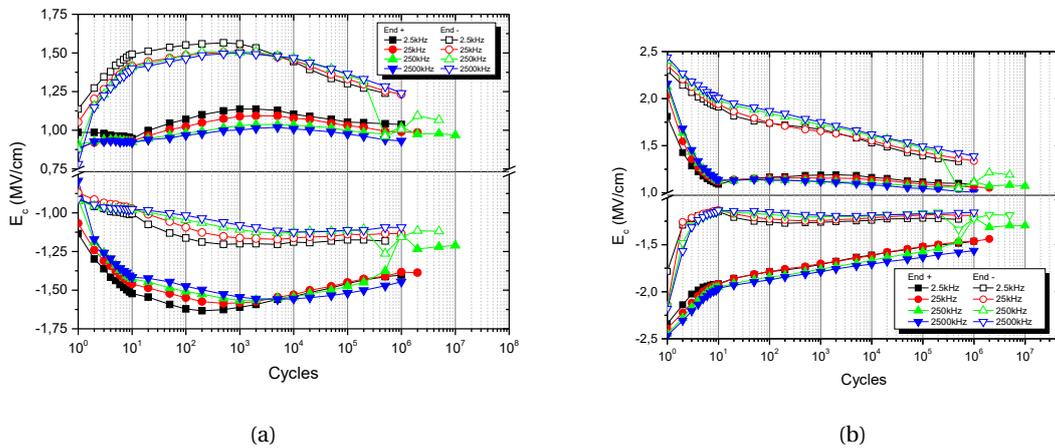


FIGURE VII.13 – E_c^+ et E_c^- en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie f_{cycle} de 2,5 à 2500 kHz et pour $U_{cycle} = U_{mes} = 3,0\text{V}$ et $f_{mes} = 2,5\text{kHz}$ fixés. (a) Les mesures sont issues des courants P et N. (b) Les mesures sont issues des courants P-U et N-D.

La figure VII.14 permet de faire la synthèse et d'expliquer ces résultats. La figure VII.14(a) montre que, que l'on soit en mesure End+ ou End-, pour une f_{cycle} donnée, la valeur de $E_{sw}/2$ est quasiment la même. Ce qui différencie les courbes c'est véritablement $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$, figure VII.14(b). Sur cette figure, on peut observer une symétrie entre mesure End+ et End-. On voit que lors des mesures End+, l'hystérésis se décale vers des valeurs négatives et, à l'inverse, elles se décalent vers des valeurs positives pour End-.

Enfin, la symétrie n'est pas tout à fait parfaite, puisque l'on voit que pour, par exemple, 10 cycles, $\left| \frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} \right| \approx 0,25$ pour les mesures End+ et $\left| \frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} \right| \approx 0,20$ pour les mesures End-.

Pour terminer, notons que plus la contrainte électrique augmente, c'est-à-dire, dans cette section, plus f_{cycle} diminue, plus l'échantillon a une endurance faible.

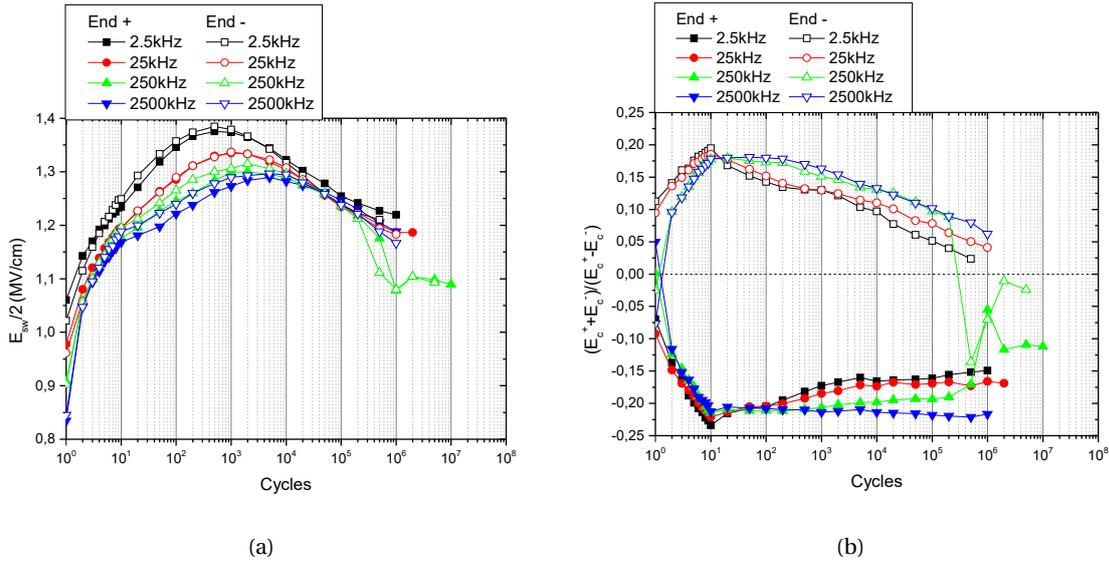


FIGURE VII.14 – (a) $E_{sw}/2$ et (b) $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie f_{cycle} de 2,5 à 2500 kHz et pour $U_{cycle} = U_{mes} = 3,0V$ et $f_{mes} = 2,5kHz$ fixés. Les mesures sont issues des courants P et N.

D - 6b) Modification U_{cycle} et U_{mes}

On procède aux mêmes analyses que dans le paragraphe précédent, mais cette fois-ci en faisant varier U_{cycle} et U_{mes} à $f_{cycle} = 1MHz$ et $f_{mes} = 2,5kHz$.

Sur la figure VII.15, on observe exactement la même chose que précédemment. Des mesures End+ ou End- ne changent pas la valeur de P_r que ce soit pour P_r^+ ou P_r^- . Et plus la contrainte électrique est importante, en l'occurrence, ici, plus la tension augmente, plus la valeur de P_{sw} augmente, tandis que l'endurance diminue. On voit aussi que, pour 5,0V, en mesure End+, il y a une augmentation très importante de P_r et P_{sw} qui est, en fait, entièrement due à l'augmentation des fuites.

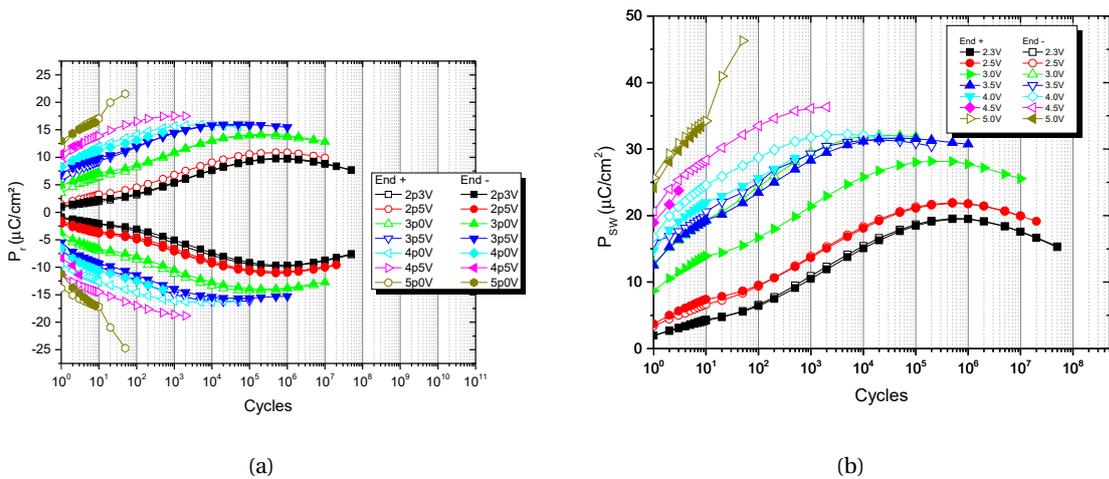


FIGURE VII.15 – (a) P_r^+ , P_r^- et (b) P_{sw} en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie U_{cycle} et U_{mes} de 2,3 à 5,0V pour $f_{cycle} = 1MHz$ et $f_{mes} = 2,5kHz$ fixées. Les mesures sont issues des courants P-U et N-D.

Sur les courbes de E_c , figure VII.16(a) et (b), on observe à nouveau une symétrie des courbes entre les mesures End+ et End- par rapport à l'axe des ordonnées.

Comme précédemment aussi, la valeur de $E_{sw}/2$ est environ la même pour des mesures End+ ou End- à une tension de cyclage donnée (figure VII.17(a)). Plus la tension augmente, plus $E_{sw}/2$ augmente. Par contre, ici aussi, figure VII.17(b), on voit que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ change complètement lorsque l'on effectue des mesures End+ ou des mesures End-. La symétrie, ici, n'est pas aussi évidente. Il semble que l'échantillon ne réagisse pas tout à fait pareil lorsque l'on effectue des mesures End+ ou End-. Cela pourrait être attribué à une dissymétrie de la structure en domaines ferroélectriques de l'échantillon. On voit cependant bien que, lorsque l'on utilise des mesures End+, comme précédemment, on a une dérive de l'hystérésis vers les valeurs négatives, et, lorsque l'on utilise des mesures End-, l'hystérésis dérive vers les valeurs positives.

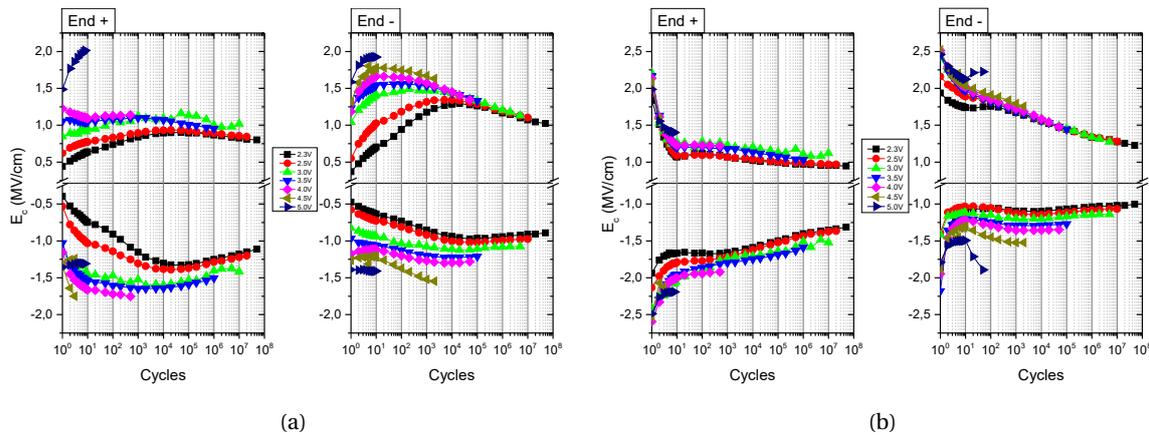


FIGURE VII.16 – E_c en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie U_{cycle} et U_{mes} de 2,3 à 5,0 V pour $f_{cycle} = 1$ MHz et $f_{mes} = 2,5$ kHz fixées. (a) Les mesures sont issues des courants P et N. (b) Les mesures sont issues des courants P-U et N-D.

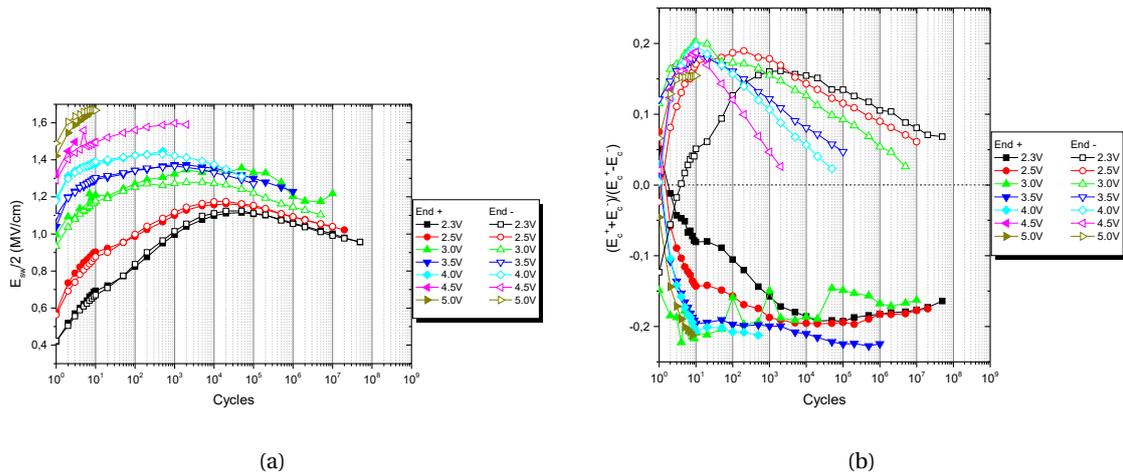


FIGURE VII.17 – $E_{sw}/2$ et $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon de référence lors de mesures End+ et End-, lorsque l'on modifie U_{cycle} et U_{mes} de 2,3 à 5,0 V pour $f_{cycle} = 1$ MHz et $f_{mes} = 2,5$ kHz fixés. Les mesures sont issues des courants P et N.

D - 7] Conclusion sur les tests d'endurance

Dans cette section, nous avons tout d'abord rappelé la différence entre les résultats obtenus avec les courants I(P)-I(U) et I(N)-I(D) et ceux obtenus à l'aide des courants I(N) et I(P).

Nous avons ensuite montré que nous pouvions obtenir de l'effet wake-up avec des impulsions unipolaires entrecoupées de pauses et même avec une seule impulsion unipolaire très longue (1 s et 1000 s). Nous avons alors observé que, lors d'impulsions unipolaires, les courbes saturaient plus du côté de même signe que celui des impulsions unipolaires. De plus, il y a une dérive globale (imprint) des E_c de signe opposé au signe des impulsions unipolaires.

Ceci nous a conduit à utiliser des mesures End+ et End- et nous avons montré qu'effectivement, pour les mesures End+, on a une dérive de l'hystérésis vers le côté - et une dérive vers le côté + pour les mesures End-. C'est le phénomène d'imprint au cours des tests d'endurance.

On a aussi profité de ces mesures pour étudier l'influence des contraintes électriques. Nous avons prouvé que plus la contrainte électrique augmente, plus les P_r augmentent, mais plus l'endurance diminue. Il en est de même pour $E_{sw}/2$: il augmente avec la contrainte électrique. Ces résultats rejoignent ceux de [263] (cf. chapitre IV, section C - 4)), qui avait observé la même chose, mais sur P_r et E_c , tandis que nous l'observons sur P_r et $E_{sw}/2$. En effet, les P_r ne changent presque pas que l'on effectue des mesures End+ ou End-, contrairement aux E_c , qui ne varient pas exactement comme dans l'article [263].

Ceci explique aussi pourquoi suivant les signaux appliqués lors de la séquence de cyclage, on obtient des résultats différents : un signal rectangle contraint plus fortement l'échantillon qu'un signal triangulaire, car on reste plus longtemps à une tension élevée. On a aussi remarqué que lorsque l'on inclut des pauses, P_{sw} diminue.

Pour terminer, les tests sur l'utilisation de mesures identiques après des cyclages différents, section D - 4], ainsi que le tracé de P_{sw} en fonction du nombre de cycles multiplié par la période de la contrainte, semblent montrer que l'échantillon possède un effet "mémoire", dans le sens où les champs électriques appliqués précédemment à l'échantillon influencent le résultat de la mesure de P_{sw} .

En conclusion, dans cette section, nous avons démontré la nécessité d'utiliser différentes contraintes pour caractériser pleinement un échantillon. Ainsi, donner une valeur de P_{sw} n'a pas grand intérêt si l'on ne donne pas les conditions de contraintes (signaux, tension, fréquence de cyclage et de mesure). En termes d'application FRAM, on peut par exemple prétendre avoir atteint un record de P_r maximum alors que les conditions de contrainte électrique sont complètement inutilisables en termes industriels. Du point de vue d'un industriel, cela n'a donc pas beaucoup d'intérêt pour des FRAM. Il est possible qu'il soit nécessaire, pour ces matériaux, de standardiser un ou plusieurs protocoles de test d'endurance, si l'on veut pouvoir correctement comparer les résultats entre différents articles.

E] Tests de rétention sur l'échantillon de référence

Nous avons étudié les propriétés de l'échantillon de référence lors des tests d'endurance. Nous allons, dans cette section, étudier son comportement en termes de rétention. L'objectif des tests de rétention est de savoir si la polarisation peut être conservée au cours du temps, et en particulier, pour des tests industriels, au bout de 10 ans.

Nous avons procédé à deux tests à température ambiante : le premier test de rétention correspond à une écriture de la donnée suivie de plusieurs lectures, tandis que le second test consiste en plusieurs écritures et plusieurs lectures du "0" ou du "1" logique. Deux protocoles ont donc été élaborés :

- Un protocole où l'on cycle l'échantillon jusqu'à une certaine valeur et ensuite, on effectue des mesures PUND à intervalles de temps réguliers.
- Un protocole où on fait la même chose, mais où l'on utilise alternativement des mesures PUND et NDU. Chacune des séquences dure environ 1×10^4 s.

Il existe d'autres procédures de tests complémentaires basées sur des mesures en température que nous n'avons pas eu le temps de réaliser.

E - 1] Tests de rétention sans alternances et modèle de rétention

La figure VII.18 présente les résultats pour le premier protocole : un test de rétention sans alternances. Sur la figure VII.18(a), nous avons représenté P_{sw} en fonction du logarithme en base 10 du temps puisque P_{sw} est étudié sur plus de 10 ans, ce qui représente une très large plage temporelle (avec t en seconde, on a : $\log(t = 3, 145.10^8) \approx 8, 3$).

L'établissement de protocoles et d'ajustements des courbes n'est pas très bien établi dans la littérature [313-318] : soit les modèles sont de simples ajustements linéaires, effectués avec très peu de points, et donc peu représentatifs des phénomènes physiques en jeu, soit ce sont des modèles très précis et extrêmement compliqués à reproduire.

Par conséquent, nous avons fait le choix d'utiliser des modèles empiriques. On cherche en effet à établir un modèle phénoménologique simple pour dégager les grandes tendances de variation.

Le premier modèle est le modèle le plus évident auquel nous pourrions penser ; nous avons effectué un ajustement linéaire de la courbe $P_{sw}[\log(t)]$. Nous avons appelé ce modèle : le modèle "lin-log". L'équation de l'ajustement est donc donnée par :

$$P_{sw}[\log(t)] = a \times \log(t) + P_{sw}(t = 0) \quad (\text{VII.1})$$

où t est le temps et a est une constante. L'ajustement est réalisé pour tous les points de la courbe.

Pour le second modèle, comme expliqué plus en détail dans l'annexe J, après utilisation de différentes fonctions de référence, la fonction exponentielle semblait être celle qui décrivait le mieux la décroissance de $P_{sw}[\log(t)]$. J'ai ensuite amélioré ce modèle pour aboutir au modèle "log-log" d'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{sw}[\log(t)] = P_{sw}(0) - [|A_1| t^{K_1/\ln(10)} + |A_n| t^{K_n/\ln(10)}] + \sum_{i=2}^{n-1} A_i t^{K_i/\ln(10)} \\ \text{où les } (K_i)_{1 \leq i \leq n} \text{ et } (A_i)_{1 \leq i \leq n} \text{ sont des constantes telles que :} \\ K_0 = \inf_{1 \leq i \leq n} (K_i) \text{ et } K_n = \sup_{1 \leq i \leq n} (K_i) \end{array} \right. \quad (\text{VII.2})$$

Pour ce modèle, on montre dans l'annexe J que d'après l'équation VII.2, on a :

$$\ln(P_{sw}(0) - P_{sw}[\log(t)]) \underset{\log(t) \rightarrow +\infty}{\sim} K_i x + A_i \text{ avec } i \in \mathbb{N} \text{ tel que } K_i = \inf_{1 \leq i \leq n} (K_i) \quad (\text{VII.3})$$

Ainsi, on trace $\ln(P_{sw}(0) - P_{sw})$ en fonction de $\log(t)$, puis on effectue un ajustement linéaire pour le modèle lin-log sur la deuxième partie de la courbe pour trouver $P_{sw}(t=10\text{ans})$ avec les paramètres K_i et A_i trouvés lors de l'ajustement. Le détail du calcul se trouve dans l'annexe J.

Les résultats des ajustements montrent que la polarisation est toujours supérieure à $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ même après 10 ans de rétention. Les modèles présentent peu d'écart par rapport aux points de la mesure et les erreurs sur P_{sw} semblent elles aussi assez faibles. Nous reviendrons sur les causes dans la section E - 3].

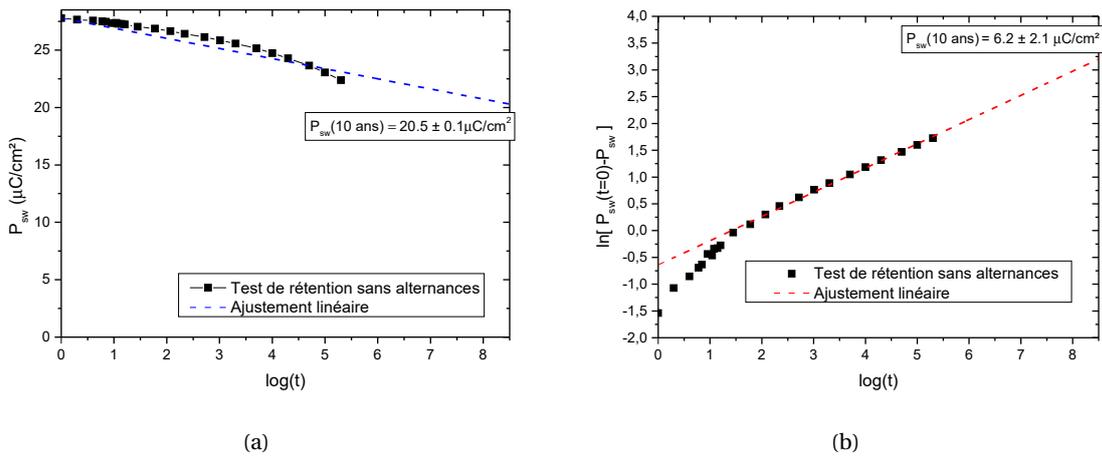


FIGURE VII.18 – Test de rétention pour l'échantillon de référence et sans alternances : (a) Modèle lin-log ; $R^2 = 0,95335$ et (b) Modèle log-log ; $R^2 = 0,99648$.

E - 2] Alternance PUND/NDPU durant les tests de rétention

Nous avons ensuite procédé au 2nd protocole, i.e. le protocole avec les alternances entre séquences PUND et NDPU.

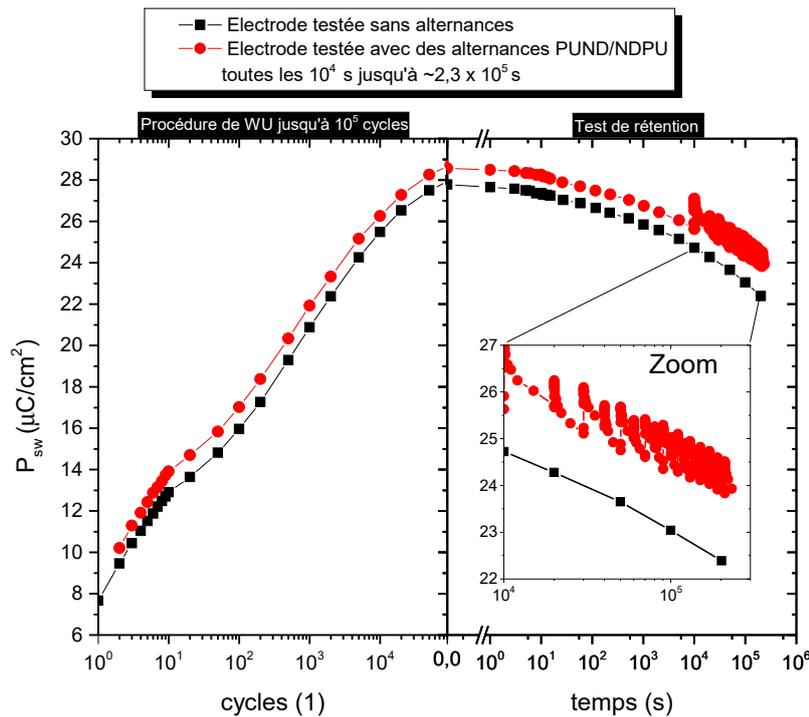


FIGURE VII.19 – Comparaison entre la relaxation sans et avec alternance. A gauche est représenté le test d'endurance mené jusqu'à 10^5 cycles et à droite le test de rétention.

La figure VII.19 montre les courbes de relaxation avec ou sans alternances. On observe des oscillations de la valeur de P_{sw} à chaque alternance sur la courbe rouge. Les courbes avec et sans alternances semblent cependant suivre la même décroissance. Pour P_{sw} après 10 ans, on devrait donc trouver des valeurs proches dans les deux cas.

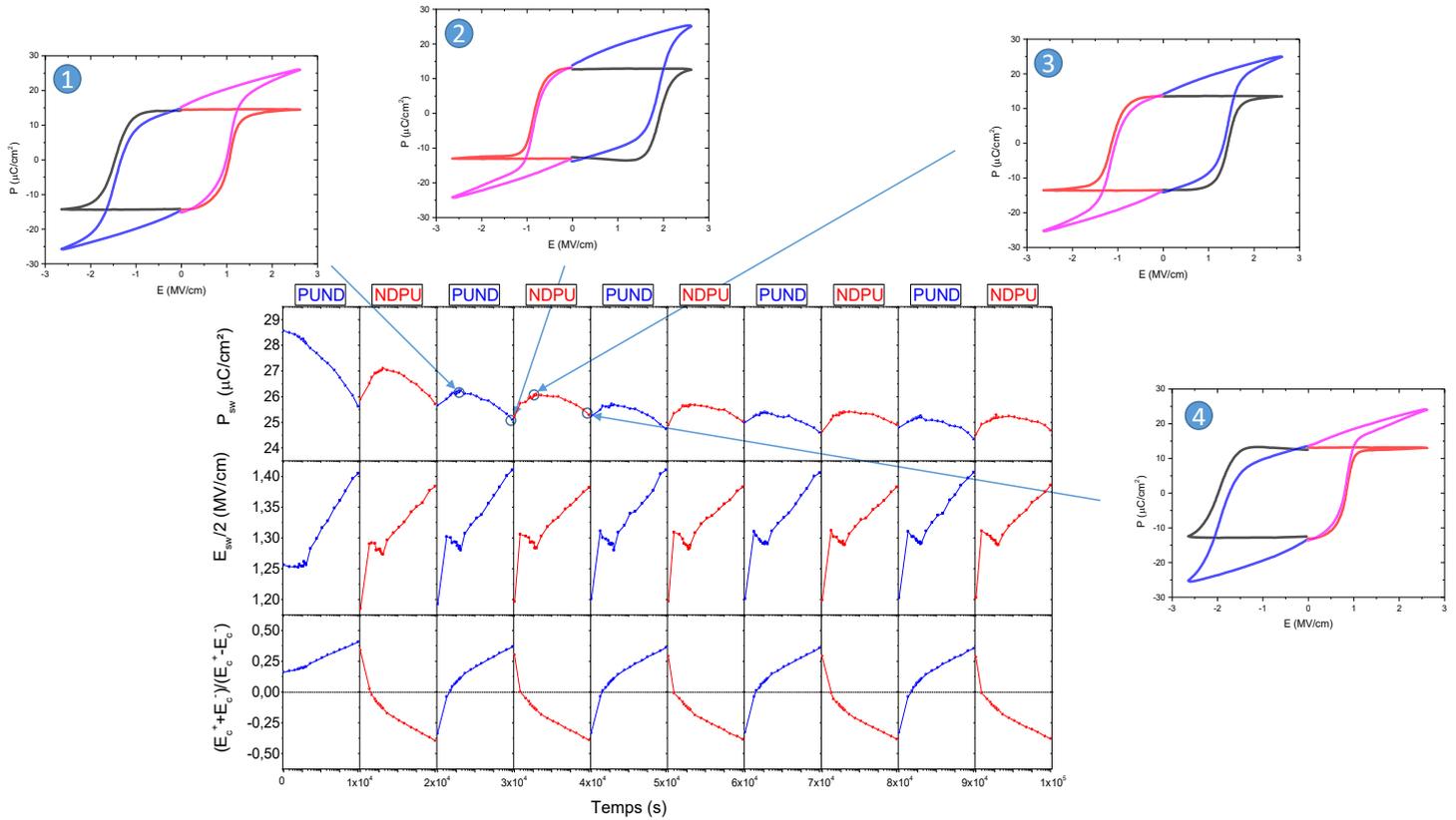


FIGURE VII.20 – Alternance, lors du test de rétention, de séquences PUND ou NDPU. Représentation de P_{sw} , $E_{sw}/2$ et $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du temps, qui se répète pour chacune des alternances.

Afin d'élucider les raisons du comportement oscillant de P_{sw} à chaque alternance, nous présentons figure VII.20 des données plus complètes avec des échelles adaptées. Sur cette figure on remarque qu'à chaque alternance se déroule toujours la même chose (en dehors des 10^4 premières secondes). Par exemple, en partant de la position ① sur la figure VII.20, P_{sw} décroît. Dans le même temps, $\frac{E_{sw}}{2}$ augmente. Cela peut se comprendre en regardant la courbe de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ et la courbe n°②. En effet, dans le cas de la mesure PUND, celle-ci se termine par une valeur négative. Autrement dit, le dernier état programmé est l'impulsion D, qui est négative. La courbe se décale alors vers les champs électriques positifs. Ceci signifie qu'il faut une tension positive de plus en plus élevée pour retourner les domaines, tandis qu'il faut une tension négative de plus en plus faible. On observe alors sur la courbe n°② une saturation côté négatif, alors qu'il n'y a pas de saturation côté positif. La dérive ou imprint se voit sur la courbe de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ et comme E_c^+ , dans le cas du PUND, augmente plus vite que E_c^- ne diminue, alors $\frac{E_{sw}}{2}$ augmente.

Ensuite, on passe d'une mesure PUND à une mesure NDPU. Le dernier état programmé est l'impulsion U, une impulsion positive. Le phénomène inverse de celui de la mesure PUND se produit alors. Comme la courbe se recentre, P_{sw} ré-augmente et $\frac{E_{sw}}{2}$ diminue. La courbe de P_{sw} atteint son maximum lorsque $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} = 0$. Il s'agit de la courbe n°③. Après avoir atteint un maximum de P_{sw} , on se retrouve dans la même situation que pour le PUND précédent, sauf que l'imprint a lieu vers des valeurs de champs électriques négatives. On obtient la courbe n°④ après 10^4 s. Celle-ci est saturée pour les champs électriques positifs et ne l'est pas pour les champs électriques négatifs.

Au final, on a donc $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ qui alterne entre $\approx -0,4$ pour les mesures NDPU, et $\approx +0,4$ pour les mesures PUND au bout de 10^4 s. Ce qui décrit l'imprint s'opérant lors des alternances.

Enfin, pour les $t = 0$ s jusqu'à $t = 1 \times 10^4$ s, on ne part pas d'une situation neutre : entre la fin des cycles, étape de réveil de l'échantillon que l'on a effectué préalablement, et le début du test

de rétention, la courbe a déjà dérivé. Dans notre cas, la courbe a dérivé vers les valeurs positives. Ce qui explique que l'on ait uniquement une diminution de P_{sw} . On est dans le cas d'un test de rétention identique à celui effectué figure VII.18.

Comparons alors le comportement des champs coercitifs avec et sans alternances.

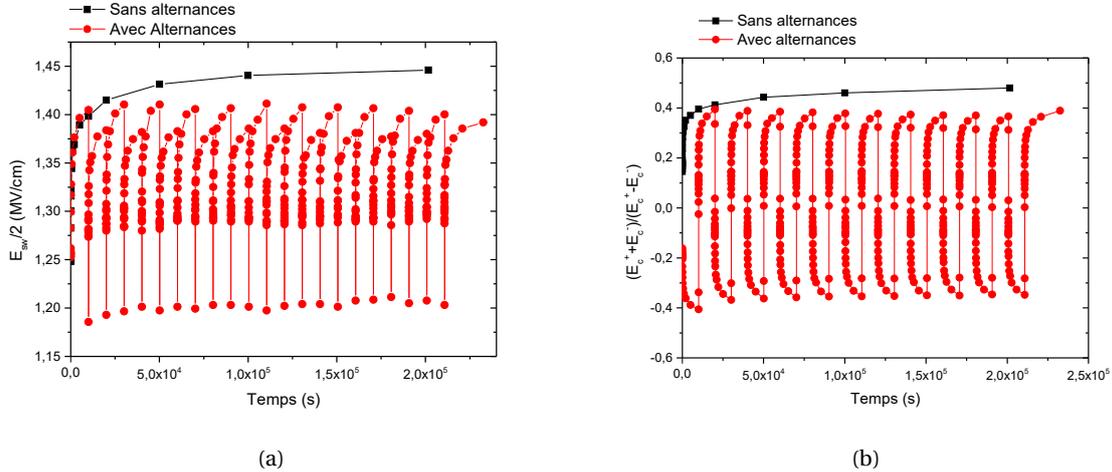


FIGURE VII.21 – Comparaison entre $E_{sw}/2$ et $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ durant les tests de rétention avec et sans alternances.

Sur la figure VII.21(a), on voit que $E_{sw}/2$ ne varie que dans un sens sans alternances et atteint presque 1,45 MV/cm tandis que $E_{sw}/2$ varie entre 1,20 MV/cm et 1,40 MV/cm lors des alternances selon le motif décrit précédemment.

Sur la figure VII.21(b), on peut observer que la dérive de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ ne se fait que dans un sens sans alternances et dépasse légèrement 0,4, tandis que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ alterne entre environ +0,4 et -0,4 avec les alternances.

Comparons maintenant les ajustements avec et sans alternances. Tout d'abord, précisons que sur la figure VII.22, on a masqué certains points pour effectuer l'ajustement. En effet, l'imprint, lors des alternances, se produit à une échelle de temps beaucoup plus courte et modifie localement la polarisation. L'ensemble des données peuvent donc ne pas être prises en compte pour estimer P_{sw} (10 ans). J'ai conservé uniquement P_{sw} à la fin des cycles PUND pour conserver une cohérence avec les mesures PUND dans les premières 1×10^4 s.

Avec ou sans alternances, la polarisation est toujours supérieure à $0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ après 10 ans. Avec alternance, figure VII.22, lorsque l'on compare les deux modèles d'ajustement, on obtient des P_{sw} (10 ans) plus élevées pour le modèle lin-log. C'est aussi le cas sans alternances. Ceci semble être un biais dû au fait que le modèle lin-log ne semble pas correspondre à la réalité. Il apparaît, en effet, qu'il existe un point d'inflexion lorsque l'on trace des courbes de tests de rétention. Ce changement de pente est mieux décrit par le modèle log-log.

D'autre part, on obtient les mêmes ordres de grandeur pour l'estimation de la polarisation après 10 ans de rétention pour les tests avec et sans alternances (figure VII.18 et figure VII.22), comme annoncé, ce qui est cohérent avec la courbe VII.19.

L'estimation de P_{sw} après 10 ans est un peu supérieure pour le test avec alternance, mais c'était déjà le cas lors du réveil de l'échantillon. La différence de P_{sw} (10 ans) paraît donc provenir avant tout de la différence entre les deux condensateurs et non pas de la présence des alternances.

Sur la figure VII.21, on remarque que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ est compris dans l'intervalle $[-0,4;0,4]$ avec les alternances, tandis que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ dépasse 0,4 sans alternances. Il est donc aussi possible que l'imprint induise une perte de polarisation un peu plus élevée pour les tests sans alternances.

Enfin, ce test semble plus proche de l'utilisation d'une mémoire réelle que le test de rétention

sans alternances.

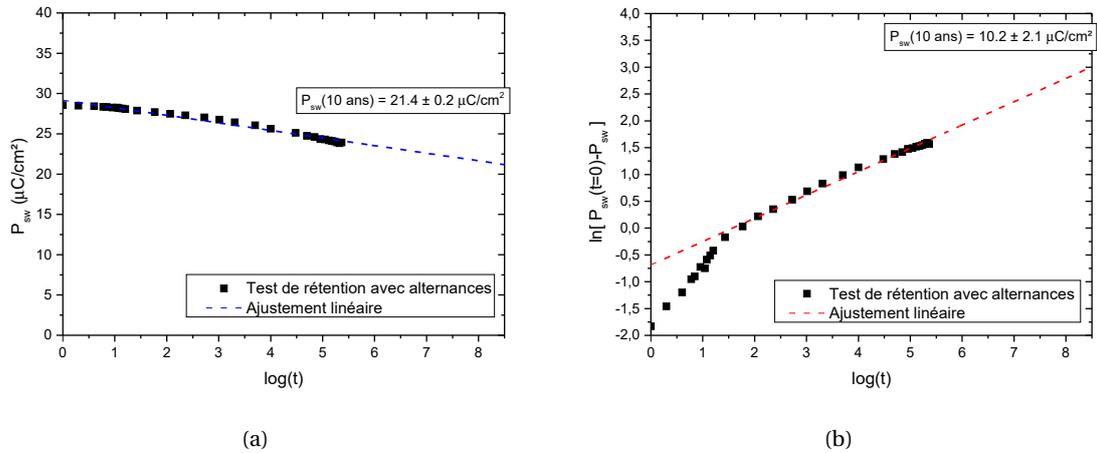


FIGURE VII.22 – Test de rétention pour l'échantillon de référence et avec alternances PUND/NDPU : (a) modèle lin-log ; $R^2 = 0,99249$ et (b) modèle log-log ; $R^2 = 0,97825$.

E - 3] Discussion sur les origines de la perte de polarisation lors des tests de rétention

Selon notre modèle de perte de polarisation, équation VII.2, durant les tests de rétention, il existe plusieurs termes en puissance de t (le temps). Pour estimer la polarisation après 10 ans de rétention, il n'y a besoin de déterminer que les termes associés à la puissance de t la plus faible. Les modèles de retournement de domaines que sont les modèles NLS et KAI, dont nous avons déjà parlé dans les chapitres I et IV, pourraient donner lieu à des équations différentes. Cela n'enlèverait pas pour autant le caractère non-linéaire de la courbe, puisque celle-ci possède au moins un point d'inflexion.

La perte de polarisation s'explique en partie par le phénomène d'imprint. Mais comme nous l'avons montré, la pente de P_{sw} en fonction du temps (ou $\log(t)$) n'est pas modifiée, même lors des alternances. Il est donc possible que l'imprint seul ne suffise pas à expliquer la perte de polarisation.

Plusieurs explications sont données dans la littérature pour expliquer l'imprint : l'alignement ou le désalignement des dipôles, la redistribution des porteurs de charge sous l'influence d'un champ dépolarisant et l'injection de charges au travers d'une couche interfaciale. [281] Notons aussi que Higashi et al. concluent dans [289] que le phénomène d'imprint dans HZO est causé par un phénomène de piégeage de domaines, et que le piégeage de germination ("domain seed pinning model") cause la majorité de l'imprint. Ce sont, selon les auteurs, les défauts qui causent ce problème de piégeage de germination.

Enfin, remarquons maintenant que lorsque l'hystérésis dérive (imprint), on observe un élargissement du pic pour le chronogramme $I(t)$ en fonction de la tension $V(t)$ appliquée d'un côté (positif ou négatif) et un amincissement du pic de l'autre côté. L'élargissement a lieu du côté de même signe que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ et l'amincissement du côté opposé. Il est alors peut-être possible qu'après un temps très long sans appliquer de tension, on puisse à nouveau observer le double pic. Je n'ai néanmoins pas fait personnellement cette observation. Si ce phénomène existe, cela signifie qu'il y aurait alors un phénomène de « ré-endormissement » de l'échantillon. Il serait lié au changement de phase, mouvement de lacunes d'oxygène, piégeage de charges, ou autres phénomènes pouvant causer l'effet wake-up et déjà évoqués au chapitre IV. Mais nos observations et la littérature [289] semblent montrer que quelques impulsions suffisent pour retrouver un état réveillé -empiriquement on peut estimer le nombre de séquences PUND nécessaires à environ 2 ou 3-, i.e. sans double pic, avec des pics "fins" et avec une polarisation rehaussée. On ne récupère pas pour autant toute la polarisation que l'on avait avant le test de rétention. Ce qui signifie que le « ré-endormissement » seul n'explique pas la perte de polarisation.

Pour aller plus loin sur l'origine de la perte de polarisation et l'imprint, des tests en température seraient utiles. Il peut aussi être nécessaire d'étudier la cinétique de retournement des parois de domaines (cf. partie B - 2)e] du chapitre I et partie D - 4] du chapitre IV) ou alors étudier des séquences d'impulsions non-triviales comme dans [289]. Il faudrait aussi étudier plus en profondeur les modèles de perte de polarisation. [313–318]

Notons que la ferroélectricité provient d'interactions coulombiennes à longue portée et de modes de phonons mous ("soft phonon mode"). Un FE minimise son énergie électrostatique en formant des domaines séparés par des parois. Dans le cas des ferroélectriques, l'opinion actuelle veut qu'un domaine équivaut à un grain (au sens AFM du terme), avec des dimensions typiques d'environ une dizaine de nanomètres. Le problème est que la tension coercitive varie avec la taille des grains. [337] Ainsi, la taille des grains détermine la cinétique. Il faudrait donc un contrôle et une maîtrise de la taille des grains pour contrôler la tension coercitive, et donc par extension : l'effet wake-up, l'imprint et la perte de polarisation.

E - 4] **Nouvel éclairage sur les courbes P_{sw} (cycles) lors des tests d'endurance**

À la lumière de ce que nous avons vu pour la rétention, on peut désormais expliquer certains phénomènes observés lors des tests d'endurance :

- Sur les courbes P_{sw} en fonction du nombre de cycles, en condition de forte contrainte, on a une faible pente entre 1 et 10 cycles, puis la pente augmente. En effet, entre 1 et 10 cycles, on effectue un cycle, puis une mesure. Entre les deux, il s'écoule un temps très court, mais suffisant pour que l'échantillon relaxe. Ceci est différent après 10 cycles, car la polarisation est plus élevée et il y a moins d'alternance cyclage/mesure. Donc même si l'échantillon relaxe, le phénomène est moins accentué, et donc la pente augmente après 10 cycles.
- Le dernier état programmé tend, lors des tests de rétention, à faire dériver la courbe d'hystérésis du côté positif (négatif) si le ce dernier état est négatif (respectivement positif). Lors des mesures End+ ou End-, la dérive de la courbe d'hystérésis semble suivre un mécanisme similaire.

E - 5] **Conclusion sur les tests de rétention et ce que l'on en déduit sur les tests d'endurance**

Nous avons effectué des tests de rétention avec et sans alternances. Les alternances surévaluent légèrement P_{sw} après 10 ans de rétention, mais semblent pouvoir être négligées lors de l'estimation. La valeur de $P_{sw}(10 \text{ ans})$ la plus basse vaut $4,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ lorsque l'on prend l'erreur en compte. Ce qui pourrait peut-être s'avérer suffisant pour réaliser une FRAM.

Cependant, la dérive des E_c observée lors de l'alternance pose un réel problème, qui, a priori, n'a jamais été évoqué auparavant dans la littérature, d'autant plus que cette mesure est plus proche de ce qu'il se passe dans une FRAM. Celle-ci va effectivement être écrite dans un sens, puis lue à plusieurs reprises pendant un certain temps, avant d'être écrite dans un sens opposé et être à nouveau lue plusieurs fois. On risque donc une forte dérive de E_c . Or, on l'a vu, la tension d'opération V_{op} est, dans le cas idéal, déterminée à partir de E_c^+ et E_c^- . Or, avec un décalage $+0,4$ à $-0,4$ de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$, qui pourrait encore se creuser si l'on effectue plus de lectures ou que l'on attend plus longtemps, la différence de V_{op} à appliquer pour écrire l'état "1" et l'état "0" risque de s'accroître de façon déraisonnable. Ce qui pourrait rendre les FRAM à base de HZO obsolètes, si cet effet ne peut être limité.

Pour aller plus loin, il faudrait effectuer ces mesures à différentes températures (et en particulier à 85°C) afin d'obtenir un meilleur ajustement d'Arrhenius. On pourrait alors travailler plus en profondeur sur le modèle théorique. Mais ceci n'a pas pu être réalisé dans le temps qui m'a été alloué pour cette thèse.

Enfin, nous avons voulu comparer ces résultats avec différents échantillons, notamment nous

avons voulu savoir si l'alternance donnait les mêmes résultats sur un échantillon sans wake-up et sur un échantillon fabriqué par ALD par d'autres laboratoires.

Dans les deux sections qui vont suivre, nous allons comparer l'échantillon de référence à deux échantillons : l'échantillon mesa du chapitre VI et un échantillon dont le HZO a été fabriqué par le NamLab et le TiN a été fabriqué par le CEA LETI. On appellera ce dernier "l'échantillon Nam-Lab/LETI".

Pour ces deux échantillons, on commence par regarder leurs caractérisations électriques avancées durant les tests d'endurance puis en rétention. On compare ces résultats à ceux obtenus avec l'échantillon de référence.

F] Comparaison avec un échantillon avec très faible effet wake-up : l'échantillon mesa

F - 1] Tests d'endurance

Commençons par détailler les tests d'endurance sur l'échantillon sans wake-up. On effectue des mesures End+ et End- sur cet échantillon en condition de faible contrainte.

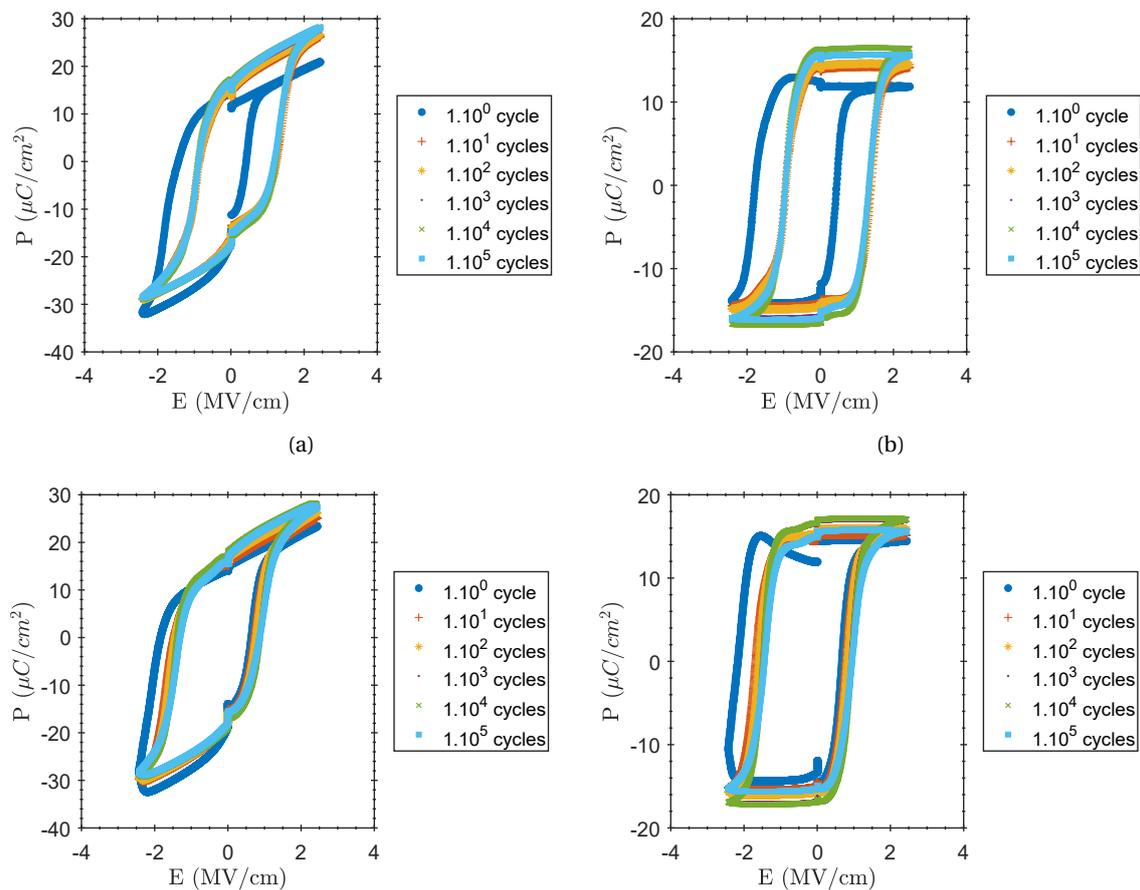


FIGURE VII.23 – (a) Caractéristique $P(E)$ extraite des mesures PN pour des mesures End-. (b) Caractéristique $P(E)$ extraite des mesures PUND pour des mesures End-. (c) Caractéristique $P(E)$ extraite des mesures NP pour des mesures End+. (d) Caractéristique $P(E)$ extraite des mesures NDPU pour des mesures End+.

Sur la figure VII.23, sur le End+, on a une saturation côté positif après 10^5 cycles. Pour les autres courbes les dissymétries sont plus difficilement discernables. Il faut faire intervenir les figures VII.24(a), (b) et (c).

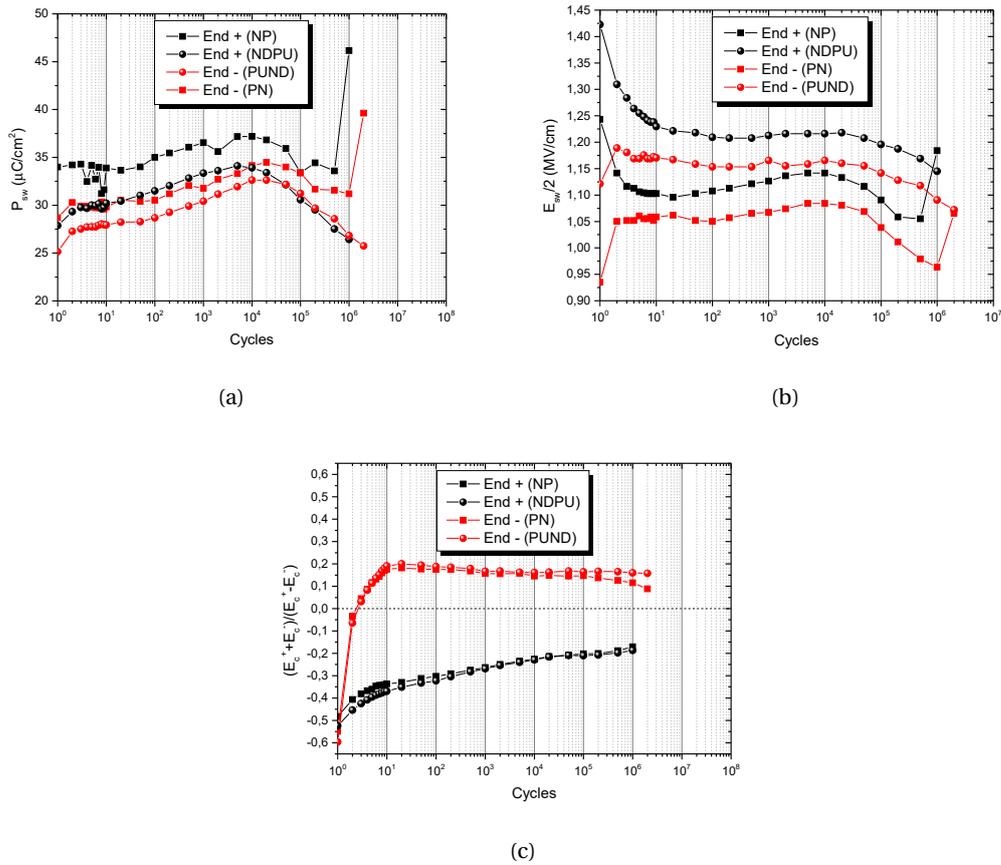


FIGURE VII.24 – (a) P_{sw} (b) $E_{sw}/2$ (c) $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon mesa en condition de contrainte électrique faible pour des mesures End+ extraites respectivement des mesures NP et NDPU et End- extraites des mesures PN et PUND.

Sur la figure VII.24(a), la différence de valeur de P_{sw} entre End+ et End- est très légèrement plus marquée que pour l'échantillon de référence, mais on observe une tendance globale similaire à celle obtenue pour l'échantillon de référence, avec un effet wake-up réduit. On obtient, comme toujours, des valeurs de P_{sw} supérieures en NP (PN) par rapport aux valeurs obtenues en NDPU (PUND) à cause des courants de fuite. On remarque qu'en NP et PN, le dernier point s'écarte de la courbe à cause d'une augmentation drastique des fuites à 10^5 cycles pour le NP et 2×10^5 pour le PN, ce qui est un signe annonciateur du claquage. Ceci est cohérent avec le modèle de claquage présenté dans la section D - 2)c] du chapitre IV.

Sur la figure VII.24(b), contrairement à l'échantillon de référence, on voit que les mesures NDPU et NP suivent la même tendance. Ceci montre la très faible influence du double pic sur les mesures. On pourrait donc, ici, se contenter des mesures NDPU ou PUND, contrairement à l'échantillon de référence. La différence entre les valeurs du NDPU (PUND) et du NP (PN) n'est due qu'au fait que lors de l'intégration on prend en compte, pour le NP, les courants de fuite et de déplacement. Enfin, pour cette figure, le dernier point, en mesures NP (ou PN), comme pour la figure VII.24(a), est dû à une augmentation du courant de fuite.

Figure VII.24(c), on retrouve le fait que la courbe d'hystérésis dérive du côté de signe opposé au signe du dernier état programmé (positif pour le End- et négatif pour le End+).

La tendance, pour l'imprint, diffère elle aussi lorsque l'on compare l'échantillon de référence et l'échantillon mesa (avec wake-up réduit). Lorsque l'on compare la figure VII.24(c) aux figures VII.14(b) et VII.17(b), la partie augmentation de $\left| \frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} \right|$ est absente des mesures End+ et relativement courte pour les mesures End-. L'influence du double pic est beaucoup moins présente et la différence entre mesure End+ et End- pourrait être le résultat d'une polarisation spontanée.

née préférentielle. Tout se déroule donc comme si on avait majoritairement la deuxième partie de la courbe de l'échantillon de référence, i.e. une diminution continue de $\left| \frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} \right|$. Les domaines tendent donc à se symétriser en tentant d'atteindre $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-} = 0$. Cependant, remarquons que la valeur de départ est aussi beaucoup plus élevée (environ -0,5), tandis que la valeur maximale pour l'échantillon de référence est d'environ 0,2 (en valeur absolue). Ce qui n'est pas idéal pour l'intégration du condensateur dans une mémoire FRAM. On comparera les comportements de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ pour d'autres échantillons dans la section H].

F - 2] Tests de rétention

Procédons maintenant à des tests de rétention sur l'échantillon mesa. Sur la figure VII.25, on observe exactement la même chose que pour l'échantillon de référence. Le même problème de la dérive de l'hystérésis se produit pour cet échantillon. Un échantillon sans wake-up ne semble donc pas régler ce problème de dérive de l'hystérésis.

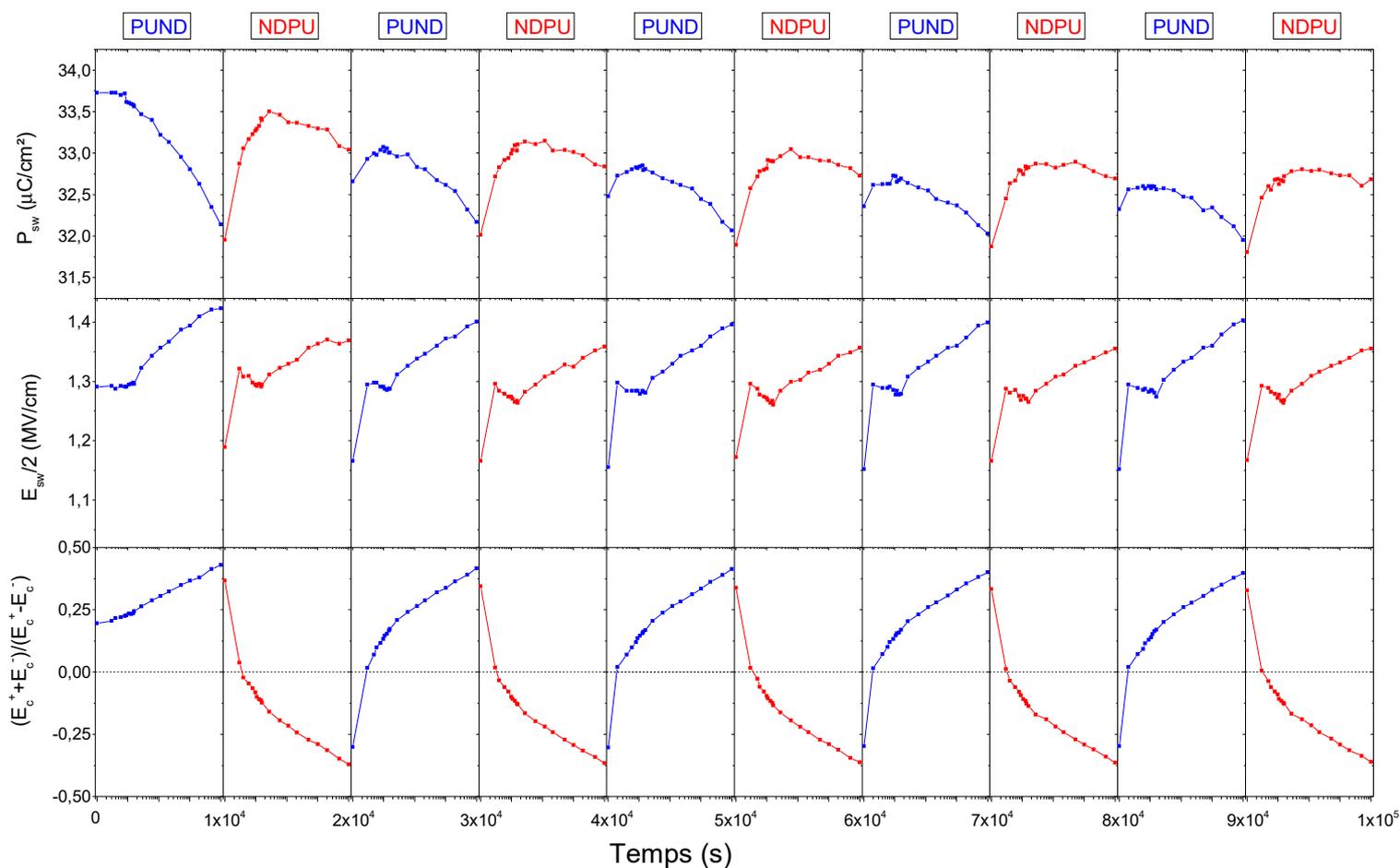


FIGURE VII.25 – Alternance de séquence PUND et NDPU lors du test de rétention de l'échantillon mesa.

Néanmoins, sur la courbe VII.26, les ajustements permettent d'obtenir des valeurs de rétention beaucoup plus élevées que pour l'échantillon de référence! Donc pour un tel échantillon, les problèmes liés à la rétention se cantonnent au problème de dérive de l'hystérésis.

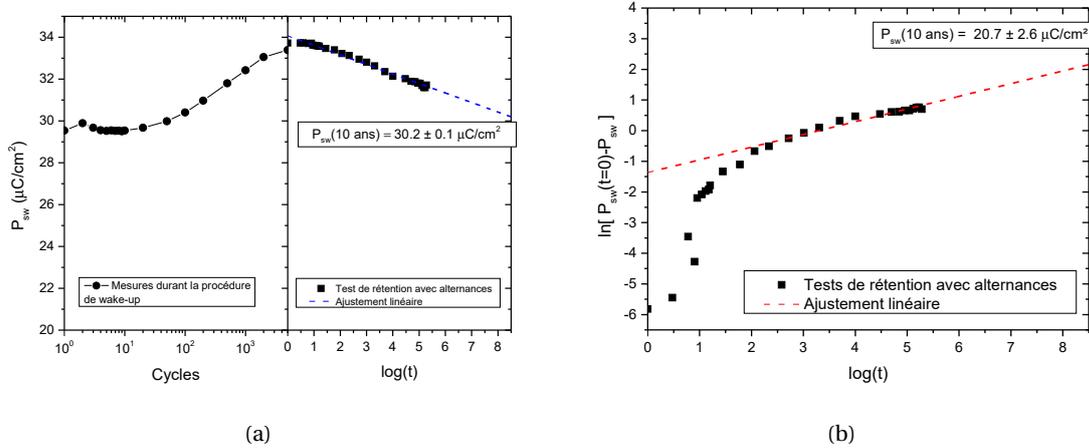


FIGURE VII.26 – Test de rétention pour l'échantillon mesa avec alternances : (a) Modèle lin-log ; $R^2 = 0,98444$ et (b) Modèle log-log ; $R^2 = 0,94322$.

On peut supposer que l'amélioration des propriétés de rétention est corrélée à la réduction de l'effet wake-up. Mais cela pourrait aussi avoir deux autres causes : le fait que l'échantillon possède une P_{sw} de $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ plus élevée que l'échantillon de référence, et le fait que le test de rétention ait démarré après 5×10^3 cycles contrairement à l'échantillon de référence où l'on avait démarré le test après 10^5 cycles. Pour écarter l'une et l'autre des hypothèses, on réalise un nouveau test de rétention avec un autre échantillon possédant une polarisation rémanente comparable et à partir de 2×10^3 cycles. Nous avons déjà vu cet échantillon au chapitre VI. Il s'agit d'un échantillon de 11,0 nm de HZO, réalisé avec une puissance de 100 W au chapitre VI. Après réveil, celui-ci possède une polarisation rémanente plus élevée, encore, que l'échantillon mesa, comme on peut le voir sur la figure VII.27.

Comme le montre la figure VII.27, la polarisation rémanente estimée après 10 ans de rétention, pour l'échantillon non-mesa, a une valeur bien plus basse que pour l'échantillon mesa. Elle est même nulle pour l'ajustement du modèle log-log ($P_{sw}(10 \text{ ans}) = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur la figure VII.27(b)). Au vu de ces résultats, il semble que l'effet wake-up soit relié aux paramètres de rétention de la polarisation. Plus un échantillon présente un faible effet wake-up, plus il semble que la perte, en pourcentage, de sa polarisation rémanente après 10 ans soit faible, et donc que ses propriétés de rétention soient bonnes.

Pour une mémoire FRAM, l'échantillon sans effet wake-up est donc idéal en matière de stabilité de sa P_r , que ce soit lors des tests d'endurance ou des tests de rétention. Cependant, il possède une endurance réduite, alors que celle-ci était déjà trop faible pour les échantillons avec un fort effet wake-up. Et lors des tests de rétention avec alternances, l'imprint est toujours supérieur à des valeurs acceptables pour une FRAM, qui, idéalement, doivent rester inférieures à 0,2 (voir chapitre II, section D - 6e)]. Cela reste cependant une avancée majeure en comparaison des autres échantillons et permettra peut-être à l'avenir de résoudre ces problèmes.

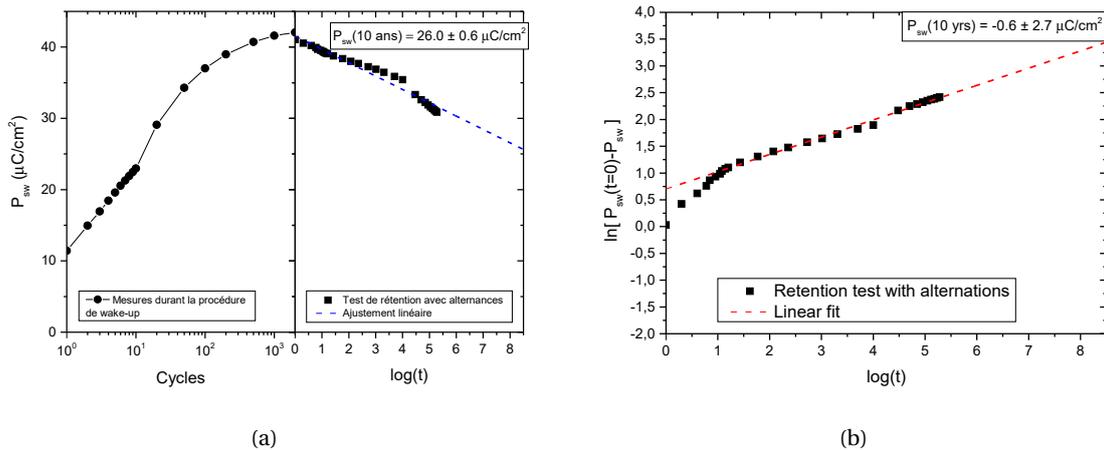


FIGURE VII.27 – Tests de rétention de l'échantillon non-mesa. (a) Modèle lin-log ; $R^2 = 0,96637$ (b) Modèle log-log ; $R^2 = 0,99141$. La valeur de $P_{sw}(10 \text{ ans})$ négative indique que P_{sw} est nulle avant d'avoir atteint $t = 10$ ans.

G] Etude d'une couche de HZO fabriquée par ALD : Echantillon LETI/Namlab

Dans cette nouvelle section, on étudie un échantillon dont le HZO a été fabriqué par ALD au NamLab, laboratoire qui fait référence en la matière, comme nous l'avons expliqué au chapitre IV, et le TiN a été fabriqué par le CEA LETI dans le cadre du projet 3eFERRO.

Notons que, sur cet échantillon, il n'y avait pas de Pt sur le TiN, ce qui a eu pour conséquence de grandement compliquer le contact entre nos pointes de caractérisation en W et le TiN.

G - 1] Tests d'endurance

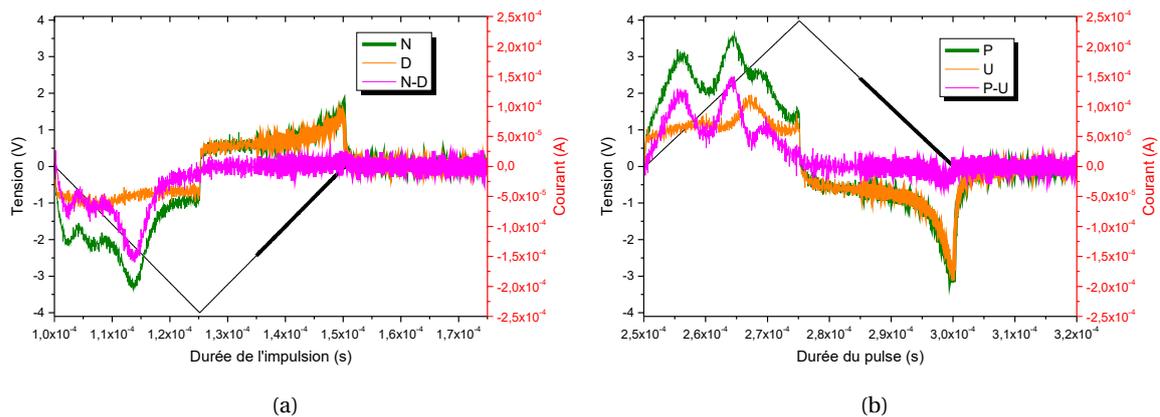


FIGURE VII.28 – Réponse des courants P,U,N,D, P-U et N-D lorsque l'échantillon NamLab/LETI est soumis à l'impulsion de tension représentée par le triangle noir, en fonction de la durée de cette impulsion.

Les tests d'endurance ont été effectués avec le protocole du CEA : on a utilisé des impulsions triangulaires pour le cyclage, avec $f_{cyc} = 100 \text{ kHz}$, $f_{mes} = 10 \text{ kHz}$ et $U_{mes} = U_{cyc} = 4 \text{ V}$

Lors de ces tests, la figure VII.28 montre que l'on a, pour cet échantillon aussi, un double pic au départ. Il n'y a pas de différence de ce point de vue entre nos échantillons et l'échantillon NamLab/LETI.

Une probable différence, par contre, au sein de la couche, est une différence de défauts extrinsèques. En effet, le matériau claque pour des tensions légèrement plus élevées, mais surtout nous pouvons utiliser des électrodes de plus grands diamètres, sans risquer de les claquer immédiatement. Ce qui montre une meilleure homogénéité de la couche.

Sur la figure VII.29, on voit donc que les résultats pour trois diamètres d'électrodes sont très similaires.

Sur ces tests, on a utilisé des impulsions triangulaires pour le cyclage, avec $f_{cyc} = 100$ kHz, $f_{mes} = 10$ kHz et $U_{mes} = U_{cyc} = 4$ V. On ne peut donc pas comparer les performances de nos échantillons, car les conditions de contraintes sont très différentes de celles que nous avons l'habitude d'utiliser pour nos échantillons. On peut néanmoins affirmer que l'endurance, comme pour nos échantillons, n'est pas suffisante, puisqu'elle est inférieure à 10^7 cycles avec ces conditions.

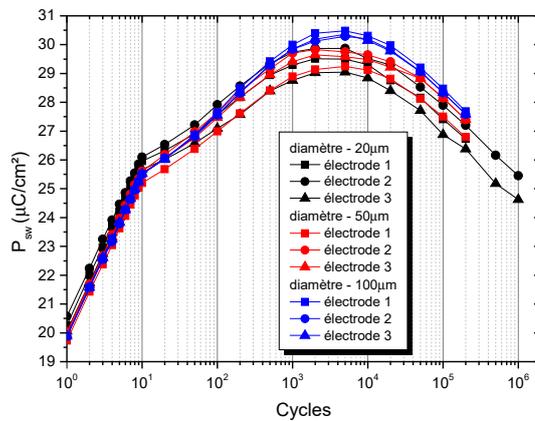


FIGURE VII.29 – P_{sw} en fonction du nombre de cycles pour les conditions : $f_{mes} = 10$ kHz, $f_{cyc} = 100$ kHz et $U_{mes} = U_{cyc} = 4$ V et lors des cycles, on utilise des impulsions triangulaires.

L'étude du comportement du champ électrique moyen appliqué lors des tests d'endurance (figure VII.30) montre que ceux-ci sont aussi affectés par le double pic comme on pouvait s'y attendre. Les valeurs des champs coercitifs sont du même ordre que pour nos échantillons.

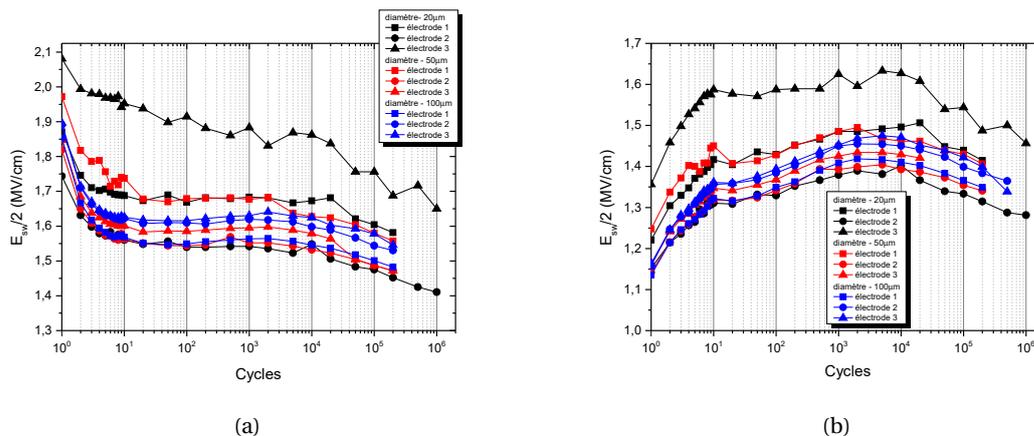


FIGURE VII.30 – $E_{sw}/2$ en fonction du nombre de cycles pour des conditions de contrainte électrique : $f_{mes} = 10$ kHz, $f_{cyc} = 100$ kHz et $U_{mes} = U_{cyc} = 4$ V et lors des cycles, on utilise des impulsions triangulaires. (a) Les résultats sont tirés des courants P-U et N-D (b) Les résultats sont issus des mesures P et N.

Enfin, pour ces échantillons, on voit que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ se comporte, au début, comme pour l'échantillon de référence (figure VII.31), avec tout d'abord une augmentation de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$, puis une diminution après dix cycles. Mais, ensuite, on a une ré-augmentation de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$, chose que l'on observait

sur l'échantillon non-mesa, mais qui était beaucoup plus faible en comparaison de cet échantillon.

L'ensemble des valeurs de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ reste néanmoins plus faible que sur nos échantillons, ce qui est, a priori, un léger avantage pour les échantillons ALD, mais pourrait potentiellement être causé par l'application de signaux triangulaires au lieu de signaux rectangulaires lors des cycles. En effet, comme on peut le voir sur la figure VII.9(e) et (f), $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ semble diminuer lorsque l'on applique des signaux triangulaires.

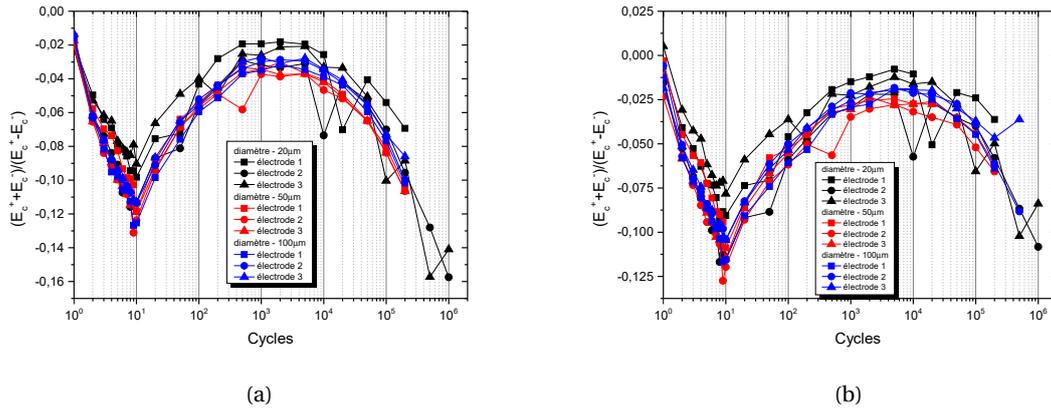


FIGURE VII.31 – $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles pour des conditions de contrainte électrique : $f_{mes} = 10 \text{ kHz}$, $f_{cycle} = 100 \text{ kHz}$ et $U_{mes} = U_{cycle} = 4 \text{ V}$. Lors des cycles, on utilise des triangles. (a) Les résultats sont tirés des courants P-U et N-D (b) Les résultats sont issus des mesures P et N.

G - 2] Tests de rétention

Pour cet échantillon, on effectue ensuite un test de rétention présenté figure VII.32. Nous n'avons pas pu mener à bien des tests aussi longs que sur nos échantillons.

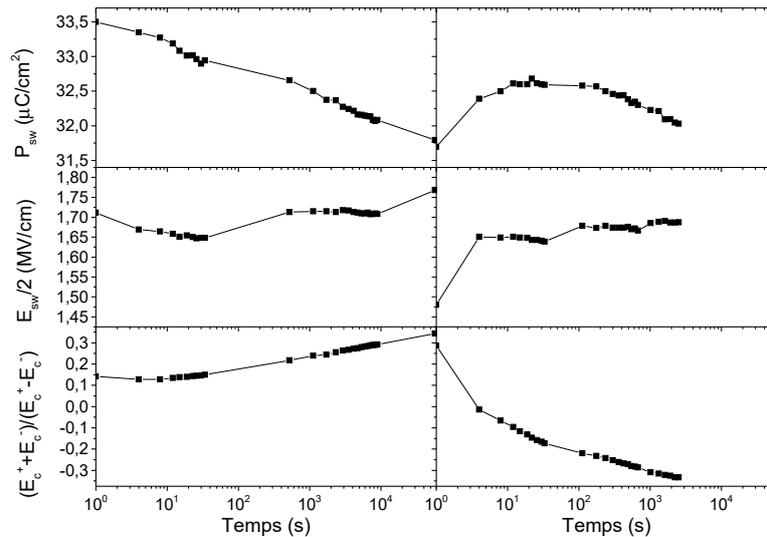


FIGURE VII.32 – Alternance lors des tests de rétention pour l'échantillon NamLab/LETI.

Sur la figure VII.32, on observe toujours le phénomène d'imprint. Il est quasiment le même que pour nos échantillons, peut-être légèrement plus faible puisqu'on atteint pas tout à fait $\pm 0,4$ pour $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$. Ceci est toujours trop élevé pour une FRAM. L'ALD ne permet donc pas de régler le

problème.

Les autres paramètres ont aussi le même comportement que pour nos échantillons.

G - 3] Conclusion sur l'échantillon NamLab/LETI

On s'attendait à découvrir un échantillon de bien meilleure qualité que les nôtres, compte tenu de la longue expérience de nos collaborateurs sur la fabrication de TiN et des matériaux à base de HfO_2 ferroélectrique. Or, ce n'est pas le cas.

Certes, l'échantillon NamLab/LETI présente de nombreux avantages, tel qu'un faible imprint lors des tests d'endurance ou une meilleure homogénéité d'une électrode à l'autre, permettant ainsi d'utiliser des TE ayant un diamètre élevé, ce qui peut être intéressant pour certaines caractérisations. Mais en termes de polarisation rémanente ou d'endurance, l'échantillon ne semble pas afficher des performances très différentes des nôtres.

En matière de rétention, des tests plus approfondis seraient nécessaires. On observe néanmoins toujours un imprint très élevé lors des alternances, qui est quasiment identique quels que soient les échantillons testés dans ce chapitre. Au mieux, on gagne 1% à 3% d'imprint en moins alors qu'il faudrait le diminuer de 15-20% pour un composant industriel.

H] Retour sur les échantillons élaborés à 100 W et 50 W du chapitre VI

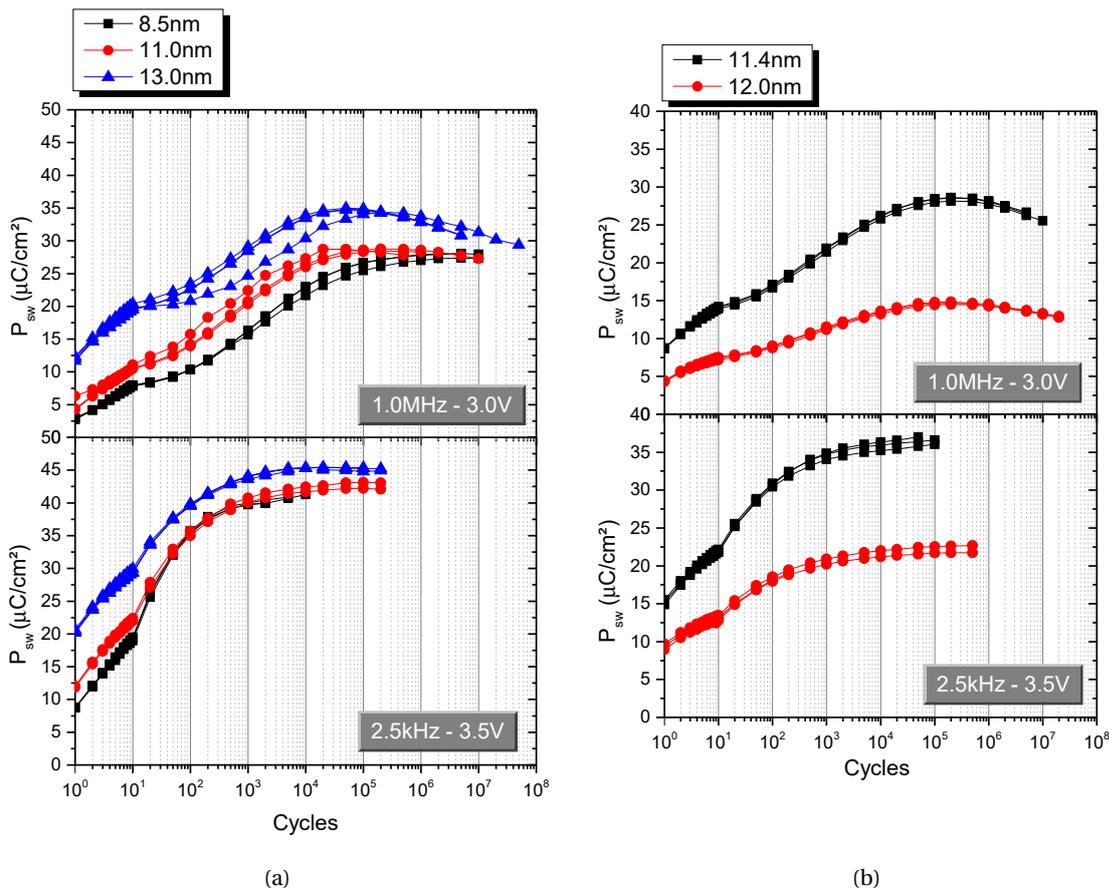


FIGURE VII.33 – Evolution de P_{sw} d'après les mesures PUND durant les tests d'endurance pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas) dans le cas de (a) 3 échantillons déposés à une puissance de 100 W (b) 2 échantillons déposés à une puissance de 50 W.

L'ensemble des études précédentes nous permet désormais d'avoir plus de recul sur les tests d'endurance du chapitre VI. Dans cette section, nous allons donc compléter nos études sur les échantillons déposés avec la cible oxyde.

On rappelle le comportement de P_{sw} pour ces échantillons figure VII.33. Ce comportement a été décrit au chapitre précédent, mais on remarque en plus que le comportement de ces échantillons lors des premiers cycles est bien celui décrit au paragraphe E - 4] et que l'on rappelle :

- en condition de faible contrainte (en haut sur les figure VII.33(a) et (b)), la mesure est plus contraignante pour l'échantillon que le cyclage. Donc on a une forte pente lors des premiers cycles, puis la mesure devient négligeable dès lors que le nombre de cycles devient plus important (à partir de 20 cycles). Donc la pente devient plus faible à partir de 20 cycles jusqu'à P_{sw} maximum (état réveillé).
- en condition de forte contrainte (en bas sur la figure VII.33(a) et (b)), on a une faible pente au début car entre un cycle et une mesure, il s'écoule un temps très court, mais suffisant pour que l'échantillon relaxe, tandis qu'entre 10 et 20 cycles, on cycle 10 fois l'échantillon avant de le mesurer, ce qui permet de le mettre dans un état où la polarisation est plus élevée et où il y a moins de "pause". Donc même si l'échantillon relaxe, le phénomène est moins accentué, et donc la pente augmente à partir de 20 cycles P_{sw} est maximum (état réveillée).

Pour la figure VII.34(a) et (c), on a tout d'abord une valeur élevée de $\frac{E_{sw}}{2}$ à cause du double pic lors des mesures PUND (cf. figure VII.5). Lorsque le double pic disparaît on a l'impression que l'on tend vers une valeur limite (figure VII.34(a)). Ce n'est en fait pas tout à fait le cas, comme on peut le voir figure VII.34(c). On a en fait une très légère pente jusqu'au claquage. Cette pente est trop faible pour être visible sur la figure VII.34(a), mais on la voit bien sur la figure VII.34(c).

Le comportement des mesures PN, figures VII.34(b) et (d) diffère de celui des mesures PUND lors des premiers cycles. La valeur de $\frac{E_{sw}}{2}$ augmente à cause du double pic qui disparaît puis, comme dans le cas des mesures PUND, elle finit par diminuer. Si cette valeur peut parfois remonter un peu avant le claquage, comme pour la courbe carré/noir figure VII.34(d) en conditions de faible contrainte, c'est à cause de l'augmentation des fuites, ce qui est un signe annonciateur du claquage de l'échantillon.

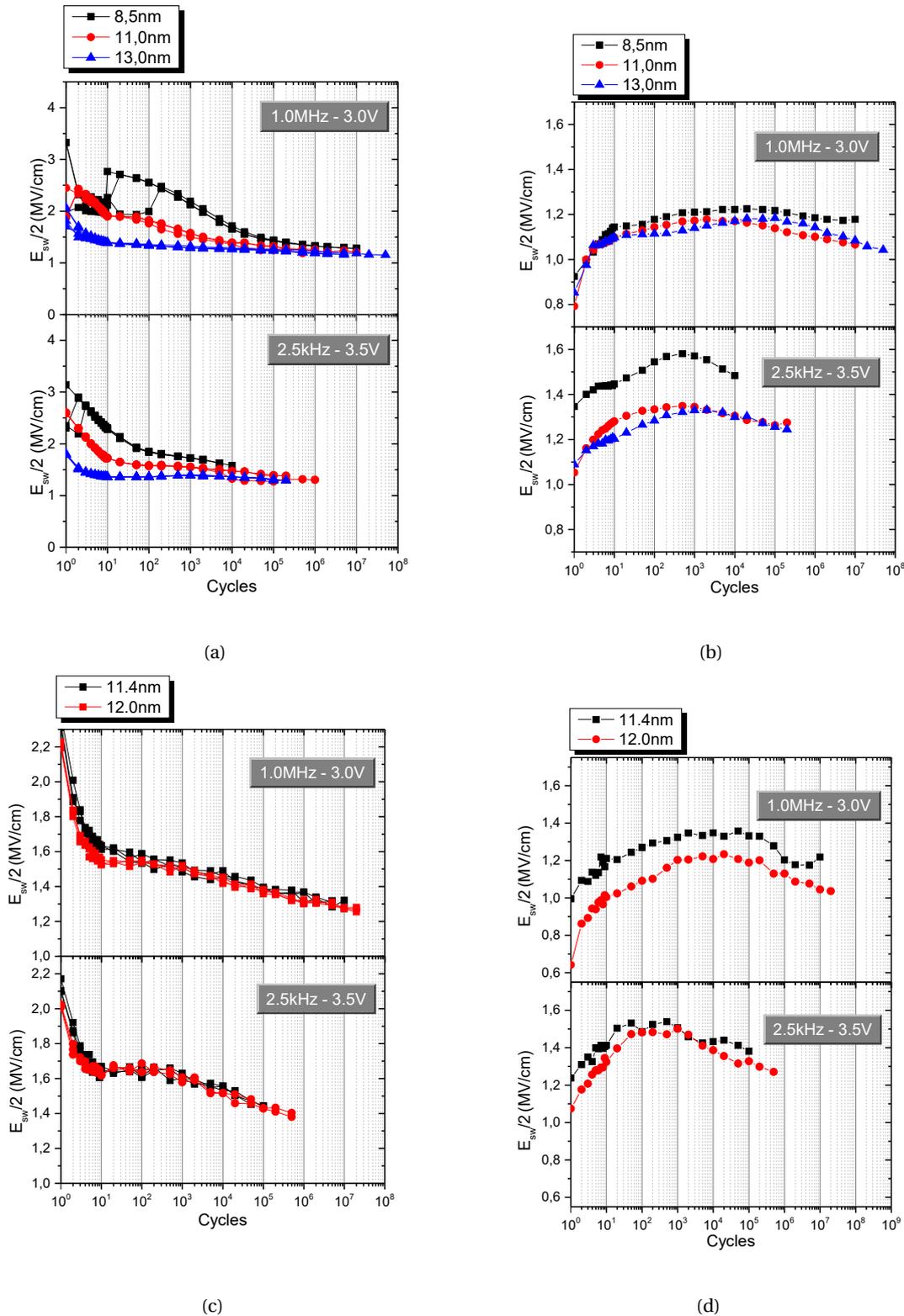


FIGURE VII.34 – Tests d'endurance pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas) sur chacune des courbes. (a) Evolution de $E_{sw}/2$ (mesures PUND) en fonction du nombre de cycles pour 3 échantillons déposés à 100 W(RF). (b) Evolution de $E_{sw}/2$ (mesures PN) en fonction du nombre de cycles pour 3 échantillons déposés à 100 W(RF). (c) Evolution de $E_{sw}/2$ (mesures PUND) en fonction du nombre de cycles pour 2 échantillons déposés à 50 W(RF). (d) Evolution de $E_{sw}/2$ (mesures PN) en fonction du nombre de cycles pour 2 échantillons déposés à 50 W(RF).

Sur la figure VII.35, on compare les mesures de $\frac{E_{sw}}{2}$ par PUND et PN pour les échantillons élaborés à 100 W, on peut alors observer les points où les mesures PUND et PN se rejoignent, ainsi que l'influence du double pic sur les deux mesures. On voit notamment que l'écart entre les mesures PUND et PN est beaucoup plus important lors des premiers cycles lorsque l'épaisseur diminue. L'influence du double pic est donc beaucoup plus forte lorsque l'épaisseur diminue.

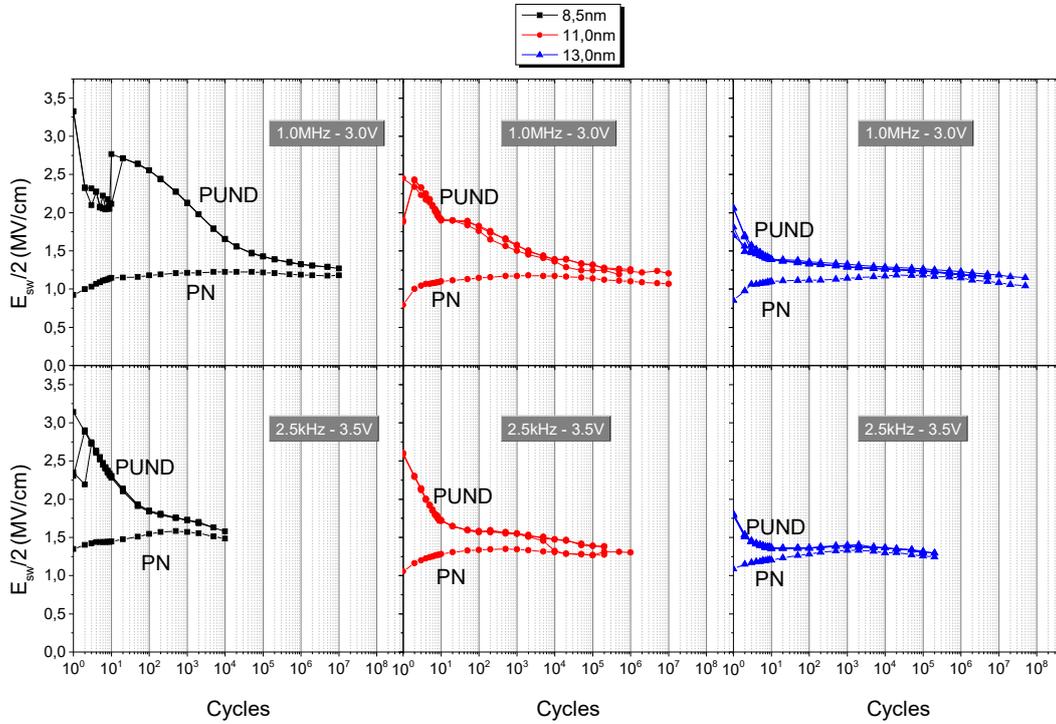


FIGURE VII.35 – Tests d'endurance pour les échantillons élaborés à 100 W : comparaison entre les mesures PUND et PN de $\frac{E_{sw}}{2}$ en fonction du nombre de cycles pour 3 épaisseurs différentes, une condition de contrainte faible (en haut) et forte (en bas).

On peut désormais conclure sur la tendance des courbes de $\frac{E_{sw}}{2}$: que ce soit en PUND ou en PN, cette tendance est commune à l'ensemble des échantillons possédant un double pic important, i.e. tous les échantillons de structure NM. Cette tendance est celle décrite aux deux paragraphes précédents. Lorsque le double pic est très faible, comme dans le cas de la courbe de l'échantillon mesa, le comportement de la courbe pour des mesures PUND est identique à celui des courbes PN comme on l'a vu figure VII.24(c), et diffère donc des échantillons NM comme le montre la figure VII.36.

Enfin, en termes d'imprint, selon la figure VII.37, les échantillons ont des comportements différents. Ces comportements sont aussi différents pour l'échantillon mesa et les échantillons fabriqués sous oxygène (échantillons du chapitre VI, section C - 2]). On ne peut donc pas conclure sur un comportement unique des courbes de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction du nombre de cycles. La seule chose qui nous éclaire ici est le signe de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ après 20 cycles, indiquant par exemple qu'ici on a en fait effectué des mesures NDPU et non pas des mesures PUND puisque la valeur négative de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ indique que le dernier état programmé est positif (cf. annexe C, paragraphe D - 2], ainsi que la section D - 6]).

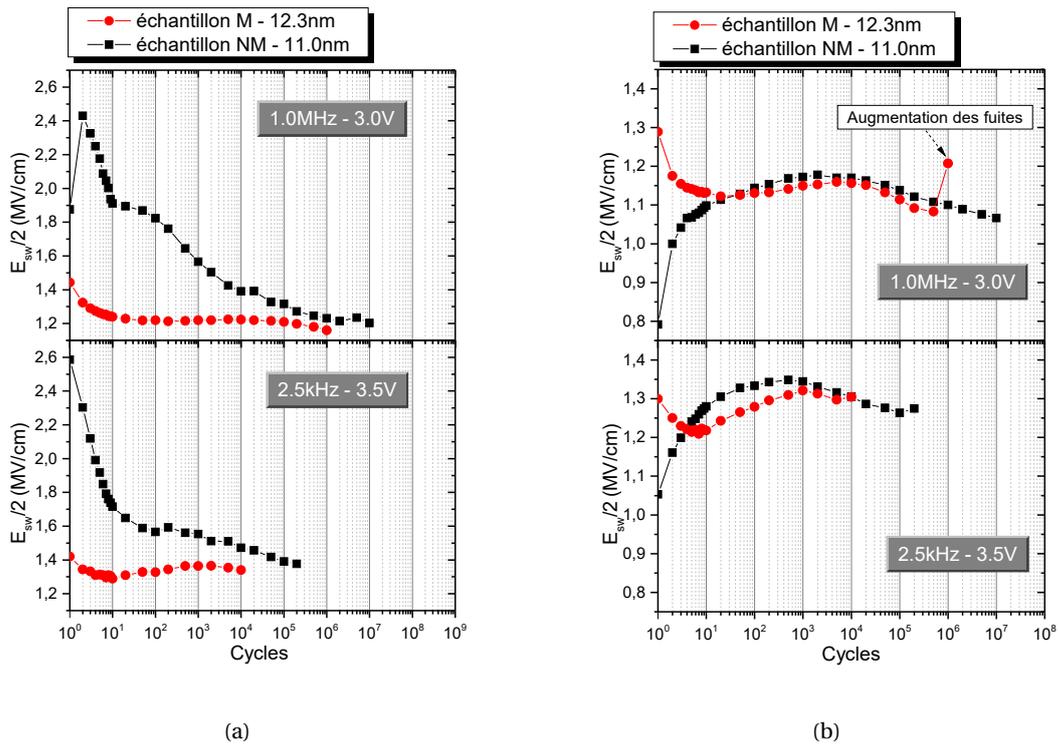


FIGURE VII.36 – Tests d'endurance : Comparaison du comportement de $\frac{E_{sw}}{2}$ en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon mesa et l'échantillon non-mesa élaborés à 100 W(RF) en conditions de faible contrainte (en haut) et forte contrainte (en bas) (a) pour les mesures PUND (b) pour les mesures PN.

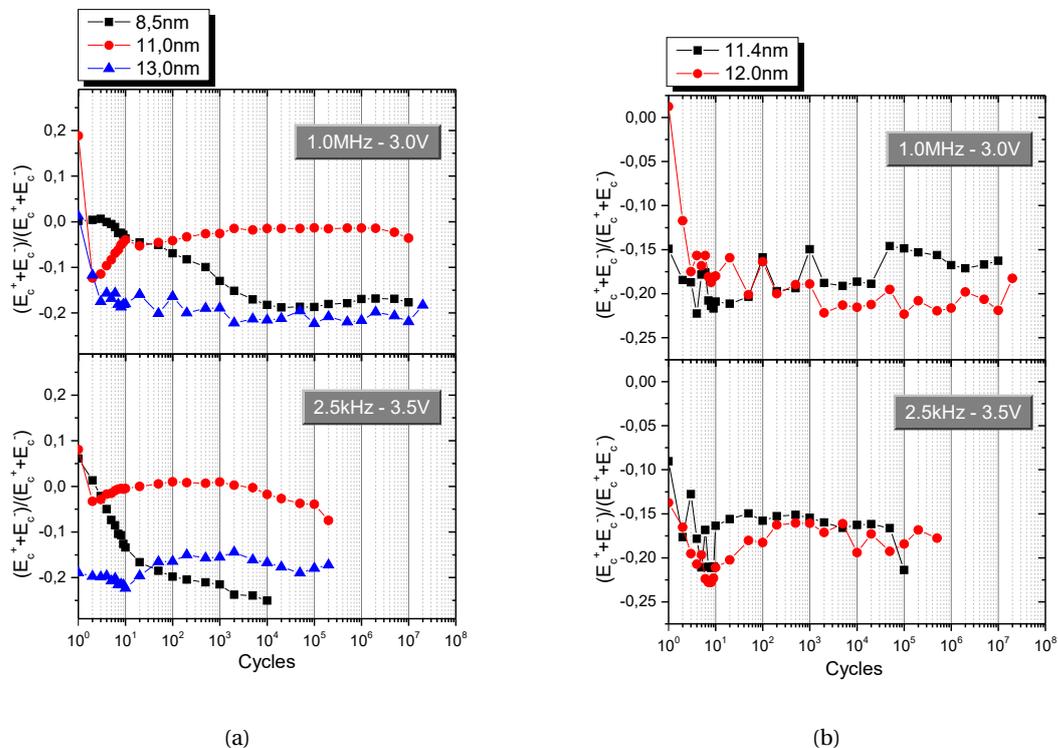


FIGURE VII.37 – Evolution de l'imprint durant les tests d'endurance pour une contrainte électrique faible (en haut) et forte (en bas) et pour (a) 3 échantillons déposés à une puissance de 100 W(RF) et (b) 2 échantillons déposés à une puissance de 50 W(RF).

I] Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons commencé par procéder aux caractéristiques électriques avancées de notre échantillon de référence. Les tests de claquage nous ont permis de mettre en évidence son champ de claquage et de choisir les électrodes sur lesquelles nous allons travailler.

Nous avons ensuite montré que l'effet wake-up était déjà présent sur nos mesures $C(V)$ et nous avons décrit son comportement.

Puis, lors d'impulsions unipolaires, il a été possible de réveiller l'échantillon de référence, alors qu'il n'y a pas de renversement de la polarisation. Nous avons montré que l'histoire de l'échantillon avait plus d'influence, dans l'état réveillé, sur sa P_{sw} que le champ appliqué pour la mesure. Nous avons vu comment le double pic peut être un problème pour l'analyse de données. Nous avons décrit les comportements de P_{sw} , $E_{sw}/2$ et $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ en fonction de la contrainte électrique, montrant notamment que plus la fréquence est faible et la tension élevée, plus l'échantillon est contraint, ce qui augmente P_{sw} , mais diminue l'endurance. Nous avons aussi montré qu'il existait une dérive des cycles d'hystérésis de même signe que les mesures End. Cette dérive a pu être expliquée grâce aux tests de rétention.

Lors des tests de rétention, nous avons démontré que la plupart des échantillons ont une $P_{sw}(10 \text{ ans}) \neq 0$. Nous avons vu la différence entre un échantillon avec et sans wake-up, ce qui nous a permis d'établir une corrélation entre le phénomène de relaxation et l'effet wake-up. Lors d'alternances, nous avons vu que la courbe d'hystérésis dérive d'un côté ayant le même signe que le dernier état programmé, ce qui explique la dérive lors des mesures End. Cette dérive est observable quel que soit l'échantillon, même pour l'échantillon NamLab/LETI. Ceci n'avait jamais été observé auparavant et peut constituer un véritable frein au développement de différentes mémoires en tant qu'application industrielle.

Pour les tests d'endurance et de rétention : pour ces deux tests, on a toujours une dérive des E_c (dérive de l'hystérésis). Le seul échantillon qui n'avait pas ce problème était l'échantillon NamLab/LETI, mais **uniquement** pour les tests d'endurance. Le problème était toujours présent pour les tests de rétention. On peut donc supposer que ce problème peut être résolu pour les tests d'endurance, d'autant plus que ce résultat pourrait n'être que la conséquence de l'application de signaux triangulaires lors des cycles. Par conséquent, lors de tels tests, en employant les bonnes conditions : par exemple, avec des signaux triangulaires, une diminution de la tension, ou une augmentation de la fréquence, on peut arriver à obtenir une endurance égale voire supérieure à 10^9 cycles (voir par exemple la figure VII.9), ainsi qu'à une stabilité de l'hystérésis, mais l'effet wake-up conduit à une trop grande variation des P_r . Lorsque l'on arrive à diminuer l'effet wake-up, avec l'échantillon mesa, on observe, malheureusement, une diminution de l'endurance.

Pour les tests de rétention, on a vu que la P_r après 10 ans, en particulier pour l'échantillon mesa, semble suffisante. Le seul problème qu'il reste alors est la dérive des E_c . Donc, si l'on tente de résumer, ce qui empêche la production industrielle de FRAM à base de HZO sur le marché dès aujourd'hui se réduit uniquement à 2 difficultés :

1. Concilier absence d'effet wake-up et une endurance suffisante.
2. Eviter la dérive des E_c lors des tests de rétention.

Si l'on arrive à franchir ces deux obstacles, plus rien ne s'opposera à l'industrialisation de FRAM. On peut aussi penser que les solutions pourraient venir de la modification de l'architecture du système global décrite au chapitre I, partie D - 2)b].

Enfin, le point n°1 n'est pas un problème pour des perovskites de fortes épaisseurs (e.g. >15 nm de PZT). Ceci est démontré par la littérature, mais aussi par quelques tests préliminaires sur PZT présentés en annexe K. Ceci permet d'espérer que les problèmes rencontrés avec HZO doivent pouvoir disparaître grâce à des améliorations de l'ingénierie du matériau. De nouveaux tests seraient alors nécessaires pour trouver comment corriger ces défauts. Ces tests constituent les perspectives d'amélioration de nos condensateurs.

Conclusion Générale

Depuis la découverte, en 2011, de la ferroélectricité dans Si:HfO_2 par Böschke et al. [10], les promesses d'intégrer la non-volatilité comme nouvelle fonctionnalité, de permettre de traiter les données près de la source (référence à l'informatique en périphérie de réseau ou « edge computing »), et enfin, d'effectuer tout cela en ne modifiant que très peu l'architecture des mémoires utilisées actuellement, ont conduit les mémoires ferroélectriques à base de HfO_2 à devenir un enjeu industriel majeur. Le nombre de publications par an n'a fait qu'augmenter de 2011 à 2018 inclus, et il n'est pas impossible que ce soit encore le cas en 2019 et 2020.

Dans ce contexte, cette thèse se donnait pour but de mieux comprendre les propriétés ferroélectriques des matériaux à base de HfO_2 , afin de rendre, à terme, ces mémoires viables. Au chapitre I, section E], nous nous étions fixé comme objectifs de :

- démontrer qu'il était possible d'élaborer des condensateurs Métal/Ferroélectrique/Métal (MFM) par pulvérisation cathodique magnétron
- étudier les performances des condensateurs MFM pour la fabrication d'une mémoire FRAM industrielle
- étudier les mécanismes de défaillance des condensateurs MFM
- comprendre et optimiser l'élaboration des condensateurs MFM

Dans un premier temps, il était indispensable de mettre en place les protocoles suivants :

- Un protocole pour réaliser les analyses GIXRD afin d'étudier nos échantillons. En effet, les alignements optiques successifs nécessaires n'étaient pas connus lorsque j'ai commencé ma thèse. J'ai établi un protocole, grâce à la littérature, qui a été utilisé dans mes travaux et présenté dans ce manuscrit. Sans ces analyses, il aurait été très compliqué de déterminer les phases cristallines du HZO.
- Un protocole d'élaboration du TiN. Celui-ci a permis de développer des électrodes ayant une résistivité comprise entre $30 \mu\Omega.\text{cm}$ et $60 \mu\Omega.\text{cm}$. Sans ces électrodes, nous n'aurions certainement pas pu élaborer des condensateurs ferroélectriques.
- Des protocoles de tests électriques. Sans eux, nous n'aurions pas pu comparer nos résultats avec ceux de la littérature, ni aller aussi loin dans l'analyse du comportement de nos couches de HZO ferroélectriques.

Dans un second temps, nous souhaitons réaliser des condensateurs ayant des propriétés ferroélectriques. Cet objectif a été atteint en proposant un processus de dépôt avec la cible métallique. Avec celle-ci nous avons vu que, pour des pressions trop basses, le HZO cristallise avant recuit dans la phase monoclinique. Ceci semble empêcher d'obtenir le pic $o(111)/t(101)$ en GIXRD, condition nécessaire, mais pas suffisante, à l'obtention de propriétés ferroélectriques. Nous avons tenté d'optimiser, lors d'études que nous avons qualifiées de systématiques, les paramètres suivants indépendamment :

- épaisseur de l'électrode inférieure de TiN
- épaisseur de la couche de HZO
- épaisseur de l'électrode supérieure de TiN
- stœchiométrie en oxygène de la couche de HZO

Ces études ont abouti à la fabrication de condensateur TiN(50nm)/HZO(10nm)/TiN(50nm)/Si depuis la cible métallique avec un débit d'argon de 10 sccm, et recuit pendant 30 s à 450 °C sous atmosphère N₂.

Cependant, les performances des condensateurs MFM n'étaient pas comparables à celles de la littérature. Nous avons attribué ce problème à une mauvaise stœchiométrie du matériau à la fois en zirconium et en oxygène. Il a donc fallu ensuite utiliser une cible oxyde et réaliser des dépôts sans apport d'oxygène. Il semble, effectivement, compte tenu de nos résultats, que celui-ci vienne en effet diminuer les performances en termes de P_r du matériau si on en ajoute durant le dépôt de HZO depuis la cible oxyde. En utilisant les mêmes paramètres de dépôt qu'avec la cible métallique, nous avons montré qu'avec cette nouvelle cible, il est possible d'atteindre des résultats équivalents à ceux de l'état de l'art pour le HZO avec, notamment, une P_r maximum dépassant les 21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ en conditions de forte contrainte et une endurance maximale d'environ 10^8 cycles en conditions de faible contrainte. Ces résultats semblent parmi les meilleurs au monde obtenus par pulvérisation cathodique magnétron.

Nous avons aussi étudié d'autres électrodes, notamment en Pt et W, ainsi que différentes architectures possibles.

Les électrodes de Pt et W présentent systématiquement de moins bons résultats que les électrodes de TiN. Il est probable que l'origine de la baisse des performances soit causée par la chimie des interfaces.

L'étude de différentes architectures nous a permis de mettre en évidence la particularité de l'échantillon mesa, qui présente un effet wake-up réduit de plus de 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ entre la P_r initiale et la P_r maximale, ce qui est une avancée majeure. Malheureusement, son endurance est plus faible que celle de nos meilleurs échantillons (environ 10^4 cycles en conditions de forte contrainte et environ 10^6 cycles en condition de faible contrainte).

Enfin, nous avons tenté d'éclaircir les mécanismes qui régissent les tests d'endurance et de rétention.

Nous avons démontré pourquoi l'on se devait de différencier cyclage et mesure, et comment chacun s'influençait l'un l'autre.

Nous avons étudié les propriétés de l'effet wake-up, en modifiant notamment les conditions de contrainte électrique pouvant influencer nos résultats. Nous avons démontré, principalement, que plus on augmente la contrainte électrique, plus P_r augmente, mais plus l'endurance diminue. Ceci rend d'autant plus difficile les comparaisons entre différents articles : les P_r ou l'endurance sont profondément dépendantes de la méthode de mesure (DHM triangulaire, DHM trapézoïdale, PUND triangulaire, PUND trapézoïdale, Dynamic Leakage Current Compensation (DLCC), etc.), mais aussi de la méthode de cyclage. De plus, les fuites, si elles sont prises en compte, peuvent faire augmenter artificiellement P_r , et, dans notre cas, elles sont très dépendantes de la taille des électrodes employées.

Nous avons aussi montré que l'effet wake-up peut être obtenu avec des impulsions unipolaires, mais que, alors, les cycles P(E) sont très dissymétriques.

Nous avons décrit un fort imprint durant les tests d'endurance. En comparant les tests d'endurance avec les tests de rétention nous avons mis en évidence le fait que l'imprint provient d'une relaxation qui dépend du signe du dernier état programmé.

Lors des tests de rétention, nous avons montré que l'influence de l'imprint était loin d'être négligeable, et semble même préjudiciable pour des mémoires FRAM.

Enfin, nous avons montré qu'il existait très probablement un lien important entre l'effet wake-up et les propriétés de rétention de l'échantillon.

Pour conclure, on pourrait penser que le sujet est clos, car la phase à l'origine de la ferroélectricité semble avoir été identifiée, il y a des hypothèses crédibles quant aux origines de la croissance de cette phase, mais aussi concernant l'origine de l'effet wake-up, et de nombreux tests ont été effectués ou sont en cours d'exécution par des laboratoires un peu partout dans le monde, afin de mettre en relation les propriétés de croissance et les caractéristiques des composants

mémoires ou des dispositifs mémoires.

Cependant, dans cette thèse, du point de vue de la physique fondamentale, nous avons montré qu'il subsiste trois principales questions :

1. Que se passe-t-il lors du dépôt puis lors du recuit, permettant d'obtenir la phase orthorhombique?
2. Quelle est la nature de la ferroélectricité dans HZO? Quel est l'ordre de la transition de phase? S'agit-il d'un ferroélectrique displacif ou bien d'un ferroélectrique ordre/désordre?
3. Quel(s) phénomène(s) est/sont responsable(s) de l'effet wake-up? S'agit-il d'un changement de phase : $m \rightarrow o$ ou $t \rightarrow o$, en particulier aux interfaces entre HZO et TiN? De la présence de lacunes d'oxygène, en particulier à l'interface HZO/TiN BE? Quelle est l'origine des phénomènes de piégeage que l'on observe? Est-ce que tous ces phénomènes ne se dérouleraient pas en même temps?

Et, du point de vue applicatif, deux problèmes persistent :

4. Lors des tests d'endurance : comment réussir à obtenir à la fois une P_{sw} suffisamment importante, stable et une endurance suffisante?
5. Lors des tests de rétention : comment éviter le phénomène de dérive de l'hystérésis?

Nous allons proposer un certain nombre d'expériences qui pourraient permettre d'avancer sur ces questions.

1. Etude de l'émergence de la phase orthorhombique

Lors de la planification des études systématiques, il était prévu que j'effectue des modifications des paramètres de recuit. Or, par manque de temps, ces études n'ont jamais pu être réalisées. Elles pourraient pourtant permettre de comprendre pourquoi, en GIXRD, on observe avant recuit un HZO amorphe, puis des pics o/t ou m après recuit. Pour analyser les résultats, il serait alors intéressant d'améliorer nos possibilités d'analyses des propriétés cristallographiques.

Nous souhaiterions donc établir des collaborations afin d'augmenter notre potentiel d'analyse des propriétés cristallographiques. En effet, nous sommes un laboratoire reconnu pour l'épitaxie de semi-conducteurs et nous avons moins d'expérience que d'autres en ce qui concerne les matériaux poly-orientés ou poly-phasés tel que HZO. Il faudrait faire appel à un laboratoire spécialisé dans la chimie du solide et plus particulièrement dans les poudres.

Appliquer la méthode de Rietveld associée à des mesures de stœchiométrie pourrait aussi permettre de mieux ajuster nos modèles, en prenant des précautions du fait que l'on ait non seulement des couches minces, mais que, en plus, ces couches minces sont poly-phasées.

Enfin, nous savons qu'il existe aussi des méthodes de quantification des rapports entre les phases [161, 244, 319], et de calcul de la taille des cristallites. Associées à des méthodes de microscopie, cela pourrait permettre de compléter les études déjà effectuées sur le sujet [244].

Enfin, on peut aussi envisager des mesures in-situ lors du recuit. Ces mesures sont réalisables sur notre diffractomètre. Le problème est que ce recuit se fait à l'air, et il ne s'agit pas d'un recuit rapide. Il faudrait alors trouver un autre système, par exemple sur synchrotron, dans lequel effectuer un tel recuit.

Enfin, dans ce manuscrit, nous avons réalisé un travail de longue haleine sur TiN, dont nous n'avons présenté, en fait, que les résultats les plus marquants. Notre objectif ultime serait de réaliser différents films de TiN épitaxiés ou au moins texturés dans une unique orientation cristalline, et être capable de faire varier cette orientation. Nous pourrions ainsi étudier l'influence de cette orientation sur les propriétés ferroélectriques. Certains groupes sont déjà capables de réaliser du TiN épitaxié sur silicium [321] dans la direction (002) et sur saphir [320] dans la direction (111).

Nous souhaiterions aussi améliorer notre capacité à gérer et à mesurer la quantité d'oxygène dans les couches de TiN. Ceci pourrait permettre de mieux comprendre ce qu'il se passe aux interfaces où TiN semble pomper une partie des liaisons oxygène de HZO [348].

2. Nature de la ferroélectricité

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, certains auteurs ont calculé la température de Curie : T_c . Or, un certain nombre de ces articles suppose que les matériaux à base de HfO_2 sont par défaut des ferroélectriques displacifs d'une part, et que la transition est du second ordre d'autre part. A mon sens, les articles cités au chapitre IV ne sont pas totalement convaincants. Il me paraît plus pertinent d'établir un protocole pour le prouver à titre définitif.

Cependant, il est extrêmement compliqué d'étudier la transition de phase ferroélectrique par augmentation de la température pour les matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 , car T_c semble dépendre non seulement du dopant, mais aussi du dopage, ainsi que de la taille des grains qui peut être variable sur un même échantillon. Par conséquent, il serait pertinent de commencer notre étude par l'étude de T_c en fonction de ces trois paramètres.

3. Origine de l'effet wake-up

Des expériences in-situ avaient été planifiées au synchrotron SOLEIL, mais elles nécessitaient d'avoir un diamètre d'électrode supérieur à $100\mu\text{m}$ pour que le faisceau d'observation puisse éclairer uniquement la zone d'intérêt. Or, comme on l'a vu au chapitre V, il y a aussi un problème de fuites pour les électrodes d'un diamètre supérieur à $50\mu\text{m}$.

Ces expériences auraient consistées à observer des échantillons après différents nombres de cycles afin d'observer ces échantillons à l'état initial, à l'état de réveil ou dans un état fatigué. En particulier, il est possible d'observer les lacunes d'oxygènes par HAXPES ("Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy").

Il faudrait donc améliorer nos procédés pour diminuer les fuites afin de réaliser ces études. On pourrait alors déterminer plus précisément le rôle des lacunes d'oxygène.

Notons néanmoins que dans le cas idéal, il faudrait aussi pouvoir soumettre l'échantillon à de longues impulsions ou pouvoir réaliser l'analyse rapidement, car la relaxation pourrait nous empêcher d'observer ce que nous souhaitons.

Nous avons aussi commencé des études de domaines ferroélectriques par PFM qu'il pourrait être intéressant de prolonger, mais ces études nécessitent de réaliser des électrodes de TiN de 15 nm d'épaisseur maximum afin de ne pas atténuer le signal, ce qui, nous l'avons vu au chapitre V, est problématique avec notre méthode de dépôt. On obtient, notamment, des fuites élevées, phénomène que nous cherchons à comprendre. Il faudrait donc continuer les études sur les électrodes fines.

D'autres groupes ont en effet déjà montré que ces études étaient possibles. En 2018, Choupric et al. [277] ont réalisé une structure permettant d'observer le retournement de la polarisation simultanément par TEM (SAED), PFM et possédant un contact déporté comme sur la figure 1.

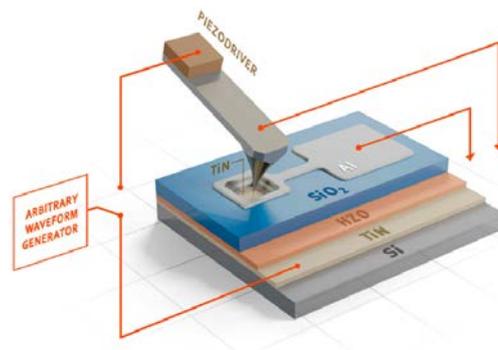


FIGURE 1 – Schéma de l'échantillon et du dispositif PFM. [277]

Comme on l'a dit au chapitre I, un ferroélectrique est nécessairement piézoélectrique et pyroélectrique. Il serait intéressant de déterminer les coefficients piézoélectriques et pyroélectriques du matériau. On pourrait alors comparer les résultats aux travaux effectués sur différents types de matériaux ferroélectriques à base de HfO_2 [77–79] et aussi à ceux de structure pérovskite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Enfin, nous avons aussi entamé une étude des courants de fuite sur la base de celles réalisées par [89]. Des résultats préliminaires, notamment la figure 2, montrent que les courants de fuite ne semblent pas du tout changer sur une large plage d'utilisation.

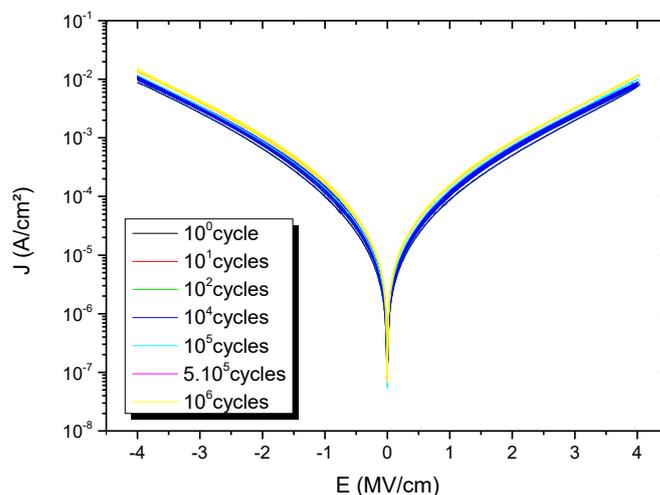


FIGURE 2 – Mesures de la densité de courant en fonction du champ appliqué entre chaque cycle.

La figure 3 résume les résultats de notre première étude, [328] au sujet des mécanismes qui régissent les fuites. Des études seront poursuivies pour confirmer ou infirmer ces résultats.

Ces travaux sont essentiels pour comprendre les mécanismes régissant l'effet wake-up. Mais ils peuvent et vont surtout servir à l'étude des FTJ. Nous en reparlerons au paragraphe "autres applications".

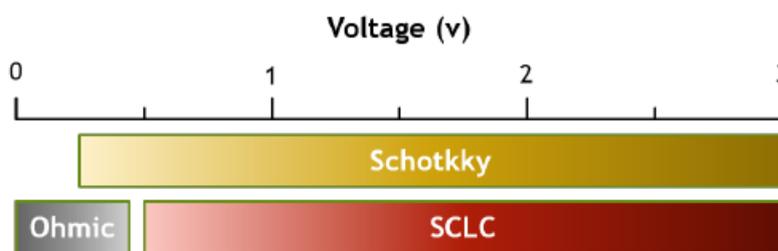


FIGURE 3 – Résultats préliminaires : mécanismes de transport de charges à travers HZO en fonction de la tension. "SCLC" signifie "Space-Charge-Limited Current" et est défini dans [13].

4. Concilier absence d'effet wake-up et endurance

Pour éviter l'effet wake-up, il serait bon d'effectuer des tests de poling. [309–312] Cependant, ces tests ne sont pas si différents des tests unipolaires réalisés au chapitre VII, et surtout on risque de réduire drastiquement l'endurance, ce qui n'est pas gênant dans le cas des matériaux pérovskites car ils possèdent une endurance très supérieure à 10^9 cycles, mais est très problématique pour HZO puisque l'endurance de l'ordre de 10^7 - 10^8 cycles.

Dans la littérature récente, la principale piste étudiée pour réduire l'effet wake-up, tout en conservant une endurance élevée, est, comme nous l'avons déjà dit : le cas de $\text{La:Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. [240, 264] Cependant, nous avons démontré dans ce manuscrit qu'il existait d'autres pistes que celle-ci et qui mériteraient d'être explorées.

Nous avons démontré qu'un changement d'architecture permettait de réduire drastiquement

l'effet wake-up mais que l'endurance s'en trouvait réduite, elle aussi. Nous avons interprété cela comme le fait que le recuit a lieu pour des électrodes de TiN pleine plaque, contrairement à d'autres échantillons. Or des travaux plus récents à l'INL tendraient à montrer que ce n'est pas la seule piste possible.

Une autre piste que j'aurais aimé pouvoir explorer est l'étude des échantillons qui passent de DEO à FE au cours des cycles. Tout d'abord, notons que ces échantillons ont une endurance remarquable ($>10^9$ cycles), mais qu'ils ont une P_r extrêmement faible. Nous avons supposé que ce qui causait la transition DEO \rightarrow FE était les mêmes phénomènes que ceux qui régissent l'effet wake-up (changement de phase, lacunes d'oxygène, piège de charges, etc.). Or la transition DEO \rightarrow FE est une transition qui pourrait s'avérer plus facile à étudier car, en théorie, on passe d'une phase cristalline à une autre pour obtenir la transition DEO \rightarrow FE. De plus, comprendre pourquoi l'endurance est si élevée par rapport aux autres échantillons pourrait permettre d'améliorer l'endurance sur des échantillons sans wake-up.

Enfin, une dernière piste, concernant la compréhension de l'effet wake-up, est l'introduction de couches intermédiaires. Notamment, il aurait été intéressant de pouvoir réaliser des couches de TiO₂ d'environ 1 ou 2 nm entre TiN et HZO soit à l'interface HZO/TiN BE, soit à l'interface TiN TE/HZO, soit aux deux interfaces. Comme il semble qu'à l'interface l'aspiration d'oxygène appartenant à HZO par TiN joue un rôle primordial, il est possible que l'on change complètement les propriétés électriques des condensateurs par l'introduction de ces couches. Elles pourraient jouer le rôle de réservoir d'oxygène et limiter l'effet wake-up.

5. Limiter l'imprint

La limitation de l'imprint est le second enjeu le plus important. Or, à l'heure actuelle, la plupart des méthodes ont dix ou vingt ans et consistent principalement à modifier l'architecture des circuits (utilisation de deux bit line pour inverser la donnée [325], association d'un "sensed bit" et d'un "toggle bit" [326], ...) et ne consistent donc pas à agir sur le matériau lui-même.

Comme expliqué plus en détail au chapitre VII, section E - 3], il est probable que la principale piste d'amélioration se trouve dans l'étude des domaines, parois de domaines et le piégeage de porteurs de charge ou d'électrons. Il faudrait effectuer des études complémentaires : un approfondissement des expériences de rétention en faisant varier différents paramètres, notamment la température, mais aussi des expériences basées sur les techniques dérivées de l'AFM (PFM, c-AFM, ...).

Autres applications

Nous avons évoqué principalement la technologie FRAM tout au long de ce manuscrit. Mais, d'une part, d'autres applications sont très étudiées, notamment de nombreux articles récents étudient la possibilité de fabriquer des jonctions tunnel ferroélectriques (FTJ) avec du HZO, puisque son épaisseur semble le permettre. [159, 221, 322, 327] D'autre part, il existe, comme nous l'avons évoqué au chapitre I, d'autres applications possibles que nous pourrions aussi étudier, basées, entre autres, sur les propriétés pyroélectriques et piézoélectriques.

Il serait intéressant de continuer à étudier les modifications qui se produisent avec l'épaisseur et la puissance de dépôt. Par exemple, on a remarqué que l'épaisseur où P_{sw} était maximale n'est pas la même suivant la puissance. Pour réaliser des FTJ, on a besoin de réduire l'épaisseur, tandis que pour réaliser des supercondensateurs, on a besoin d'augmenter l'épaisseur. Il est donc peut-être possible de faire varier ses paramètres en ajustant la puissance.

L'étude des FTJ est le sujet de thèse des deux doctorants qui ont pris ma suite. Mes résultats ont ainsi pu leur servir de point de départ. Ils pourront aussi poursuivre l'étude et la modélisation des courants de fuite que nous avons évoquée au paragraphe 3, ce qui leur permettra peut-être d'obtenir les propriétés nécessaires à la fabrication de FTJ. Ainsi, ce travail pourra être poursuivi.

Un autre approche que j'aurais aimé pouvoir explorer est l'étude à la fois d'autres électrodes, mais aussi l'élaboration de HZO sur de nouveaux substrats.

Utiliser de nouvelles électrodes pourrait aider à la compréhension des interactions cristallo-chimiques aux interfaces et ceci pourrait aussi déboucher sur de nouvelles idées d'applications.

L'élaboration de HZO sur des substrats semiconducteurs grand gap azotés présentent l'avantage d'avoir à la fois des propriétés semiconductrices permettant de fabriquer d'autres composants que le condensateur MFM, et de conserver des propriétés similaires à celles du TiN. D'autres semiconducteurs pourraient aussi être testés, notamment pour améliorer la concordance des paramètres de maille ou l'angle entre les différents cristaux aux interfaces. Notons que nous avons déjà évoqué le cas de condensateur MIS TiN/HZO/Ge dans le chapitre IV.

Enfin, nous avons peu d'information à l'heure actuelle sur les propriétés optiques de ces matériaux. Dans un premier temps, il serait possible d'utiliser les résultats obtenus dans le cadre du projet européen SITOGA sur un modulateur électro-optique en BaTiO₃. Un modulateur Mach-Zehnder a en effet été simulé et fabriqué à l'INL pour les télécommunications optiques à 1,5 μm. Il serait possible d'utiliser ce prototype et de l'appliquer à d'autres matériaux électro-optiques, comme les matériaux à base HfO₂ ferroélectrique.

Annexes

Annexe A

Communications Scientifiques au cours de la thèse

Articles – 1^{er} auteur :

- [1] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bertrand Vilquin. Huge reduction of the wake-up effect in ferroelectric HZO thin films. *ACS Applied Electronic Materials*, 1(9):1740–1745, 2019.
- [2] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, Raluca Negrea, Lucian Pintilie, and Bertrand Vilquin. Dramatic impact of pressure and annealing temperature on the properties of sputtered ferroelectric HZO layers. *APL Materials*, 7(8): 081109, 2019.
- [3] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bertrand Vilquin. Characterization of ferroelectric hafnium/zirconium oxide solid solutions deposited by reactive magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 37(2): 021203, 2019.

Conférences – Orateur :

- [4] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, Brice Gautier, and Bertrand Vilquin. A thorough study of ferroelectric sputtered (Hf,Zr)O₂ solid solutions. In *International Symposium on the Application of Ferroelectrics*, 2019.
- [5] Jordan Bouaziz, Nicolas Baboux, Pedro Rojo Romeo, Lucian Pintilie, Raluca Negrea, and Bertrand Vilquin. Sputtered ferroelectric hafnium/zirconium oxide solid solutions from a single target. In *EMRS Spring Meeting 2019*, 2019.
- [6] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Bertrand Vilquin, and Nicolas Baboux. Ferroelectric hafnium/zirconium oxide solid solutions deposited by rf magnetron sputtering with a single target. In *E-MRS Spring Meeting 2019*, 2019.
- [7] Jordan Bouaziz, Bertrand Vilquin, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bruno Masenelli. Deposition of hafnium/zirconium oxides solid solution by reactive magnetron sputtering for fast and low power ferroelectric devices. In *Journée de la matière condensée 2018*, 2018.

Conférences – Poster :

- [8] Jordan Bouaziz, Bertrand Vilquin, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bruno Masenelli. Comparison between sputtering and atomic layer deposition of ferroelectric doped and undoped HfO₂. In *EMRS Spring Meeting 2017*, 2017.
- [9] Jordan Bouaziz, Bertrand Vilquin, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bruno Masenelli. Deposition of doped and undoped HfO₂ for fast and low energy consumption ferroelectric devices. In *SENSO 5th International Conference 2017*, 2017.

Conférences – co-auteur :

- [10] Bertrand Vilquin, Jordan Bouaziz, Nicolas Baboux, and Pedro Rojo Romeo. Ferroelectric HfZrO₂ thin films for IoT applications. In *Rencontre RENATECH "Croissance Cristalline"*, 2019.
- [11] Bertrand Vilquin, Jordan Bouaziz, Nicolas Baboux, and Pedro Rojo Romeo. Fabrication de dispositifs ferroélectriques à partir de HfO₂ dopé et les problèmes en suspens. 2019.
- [12] Bertrand Vilquin, Jordan Bouaziz, Nicolas Baboux, Pedro Rojo Romeo, Lucian Pintilie, and R Negrea. Huge working pressure effect on the ferroelectric properties of rf sputtered hafnia/zirconia layers. 2019.
- [13] R Orobchouk, A Belarouci, B Vilquin, J Bouaziz, and P Rojo Romeo. Half hetch slot waveguides for low-cost integration of CMOS compatible low refractive index active materials in silicon photonics. In *Photonics North*, 2018.

Annexe B

Généralités sur l'épitaxie

L'épitaxie provient du grec « Epi » qui signifie « sur » et « taxis » qui signifie « arrangement » ou "ordre". On pourrait donc traduire épitaxie par "ordre par-dessus". L'épitaxie est le processus de dépôt de matériaux cristallins sur des substrats cristallins lors duquel le substrat impose au matériau en croissance une orientation cristalline. La notion a été introduite par Louis Royer en 1928. [29] Notons que l'épitaxie n'est possible que :

- s'il existe une maille plane, simple ou multiple, quasi identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux (compatibilité cristallographique)
- si les ions du cristal orienté, qui remplacent ceux du cristal support dans la croissance, sont de même signe qu'eux (compatibilité chimique)

Ces deux notions de compatibilité ne concernent d'ailleurs pas que l'épitaxie mais les relations de contrainte entre les matériaux en général. L'objectif est d'énoncer la plupart des paramètres importants afin de voir de quel manière ils influencent la croissance de matériau à base de HfO₂ ferroélectrique.

A] Compatibilité cristallographique

Le désaccord de maille est défini comme :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_m - a_s}{a_s} \quad (\text{B.1})$$

où :

- a_m correspond à la maille du matériau à déposer
- a_s correspond à la maille du substrat

En 2D, on distingue alors deux cas résumé par la figure B.1.

L'énergie liée à l'élasticité engendrée par la contrainte dépend du module d'Young E , du coefficient de Poisson ν et de l'épaisseur du matériau déposé. Ces deux paramètres sont propres à chacun des matériaux (et donc à chaque phase cristalline).

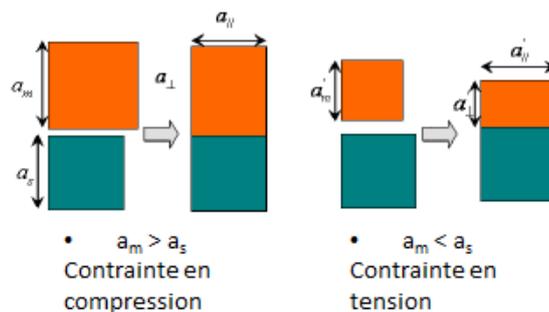


FIGURE B.1 – Déformation élastique de la maille du matériau épitaxié sur le substrat. [15]

B] Compatibilité chimique

Une surface est formée par un ensemble de liaisons chimiques insatisfaites (liaisons pendantes). Elle constitue donc un manque à gagner énergétique, décrit par l'énergie de surface. Comme on peut le voir sur la figure B.2, le dépôt d'un matériau A sur un matériau B fait entrer en jeu 3 énergies de surface : γ_A , γ_B et γ_i . A l'interface se crée une autre énergie, l'énergie d'interface β .

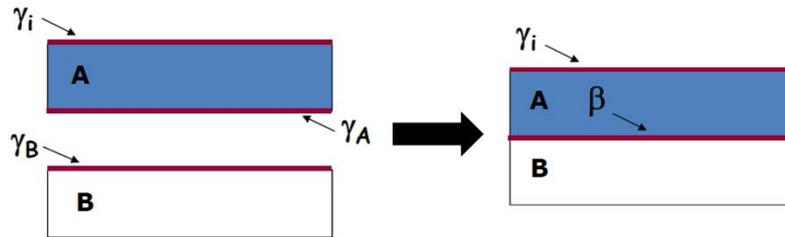


FIGURE B.2 – Illustration mettant en évidence les énergies de surface et d'interfaces. [242]

Les énergies de surface et d'interface entrent en compétition. Ainsi :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad (\text{B.2})$$

C] Relaxation

Une relaxation élastique peut engendrer des îlots (croissance « Stranski-Krastanov »). Une relaxation plastique peut engendrer des dislocations, i.e. une rupture d'une partie des liaisons à l'interface tel qu'illustrée par la figure B.3.



FIGURE B.3 – Dislocations (rond rouges). [242]

D] Mode de croissance

L'enthalpie libre de germination va alors dépendre des paramètres suivants : énergies de surface, énergie d'interface, différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse (vapeur dans notre cas) et le substrat, la surfaces du contact entre A et B et de l'énergie de dislocation s'il y a lieu d'avoir des dislocations.

On peut tracer γ_{AB} en fonction du désaccord de maille. On trouve alors le mode de croissance comme explicité sur la figure B.4

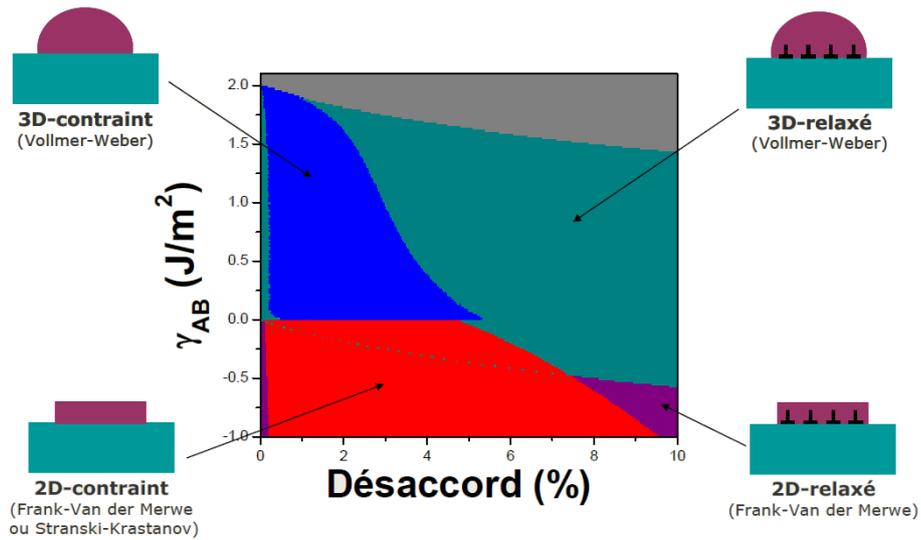


FIGURE B.4 – Différence d'énergies surface/interface en fonction du désaccord de maille. [242]

E] Dilatation

Le phénomène de dilatation est décrit sur la figure B.5. Le coefficient α est le coefficient d'expansion thermique, aussi appelé coefficient de dilatation thermique ou encore "Coefficient of Thermal expansion" (CTE). Il est propre à un matériau donné et s'exprime généralement en $1 \times 10^{-6} \text{ K}$.

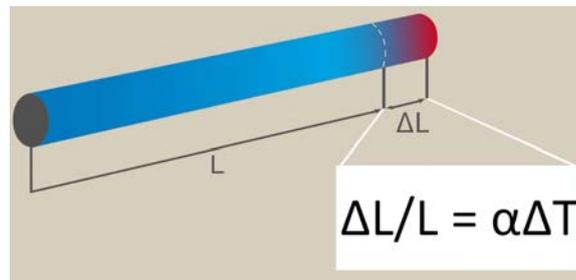


FIGURE B.5 – Illustration de la dilatation d'un barreau.

Annexe C

Généralités sur les condensateurs et précisions sur nos mesures

A] Définition de la capacité

La capacité représente la quantité de charge électrique portée par un conducteur pour un potentiel électrique donné. Elle est alors définie comme étant la somme des charges électriques du conducteur divisée par le potentiel du conducteur :

$$C = \frac{\sum_i q_i}{U} = \frac{Q_1}{V_1 - V_2} \quad (\text{C.1})$$

où :

- Les indices 1 et 2 repèrent chacune des bornes
- q_i est une charge électrique du conducteur (C), sur la borne 1, dans le cas présent (i.e. $Q_1 = \sum_i q_i$)
- $U = V_1 - V_2$ est la différence de potentiels aux bornes de l'élément (V) (cette définition n'a donc de sens que si $U \neq 0$)

D'après le théorème de Gauss, on peut aussi l'exprimer comme :

$$C = \epsilon_0 \frac{\phi}{U} \quad (\text{C.2})$$

où :

- ϵ_0 la permittivité électrique du vide (qui vaut $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
- $\phi = \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S}$ est le flux électrique associé à la charge Q

Remarque : La charge « totale » d'un condensateur $Q_t = Q_1 + Q_2$ est nulle. Procédant par influence électrostatique, le courant « pénétrant » par une borne ressort à l'identique par l'autre borne, bien que les armatures soient séparées par un isolant.

B] Définition d'un condensateur

Le Condensateur est un composant électronique élémentaire, constitué de deux armatures conductrices (appelées « électrodes ») séparées par un isolant. On peut donc appeler condensateur une capacité MIM (Metal/Insulator/Metal) dans sa première définition. Sa propriété principale est de pouvoir stocker des charges électriques opposées sur ses armatures. La valeur absolue de ces charges est proportionnelle à la valeur absolue de la tension qui lui est appliquée. Le condensateur est caractérisé par le coefficient de proportionnalité entre charge et tension que nous avons vu ci-dessus.

La relation caractéristique d'un condensateur idéal est :

$$i = C \frac{du}{dt} \quad (\text{C.3})$$

où :

- i est l'intensité du courant qui passe par le composant (A)
- u est la tension aux bornes du composant (V)
- C est la capacité électrique du condensateur (F)
- t est la variable de temps

Les signes sont tels que l'électrode par laquelle entre le courant (dans le sens conventionnel du courant : + vers -) voit son potentiel augmenter.

C] Propriétés du condensateur

C - 1] Capacité d'un condensateur dans un circuit

Si l'on oriente la branche de circuit contenant le condensateur dans le sens : borne 1 \rightarrow borne 2, fixant ainsi le sens positif du courant i , on définit alors algébriquement la tension u dans le sens opposé (convention récepteur) :

$$u = V_1 - V_2 \quad (\text{C.4})$$

Il devient alors possible de définir algébriquement une relation entre le courant circulant dans la branche et la dérivée temporelle de la tension :

$$i = \frac{dQ_1}{dt} = C \cdot \frac{du}{dt} \quad (\text{C.5})$$

C - 2] Tension aux bornes du condensateur, et constante de temps

La valeur de la tension aux bornes du condensateur en régime transitoire en fonction du temps pour un système du premier ordre est définie par la relation suivante:

$$V(t) = V_\infty + (V_0 - V_\infty)e^{-t/\tau} \quad (\text{C.6})$$

où :

- V_0 est la tension initiale
- V_∞ est la tension en régime permanent
- τ est la constante de temps qui équivaut à :

$$\tau = RC \quad (\text{C.7})$$

C - 3] Capacité en fonction de la surface des armatures

Dans un circuit ayant un condensateur en série avec une résistance. En connaissant les valeurs de tension initiales et finales, on peut en déduire le temps t .

Il existe une forme simplifiée souvent utilisée pour estimer la valeur de la capacité :

$$C = \epsilon \frac{S}{e} \quad (\text{C.8})$$

avec :

- S : surface des armatures en regard
- e distance entre les armatures
- ϵ la permittivité du diélectrique

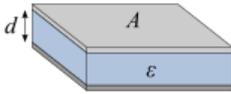
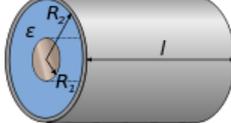
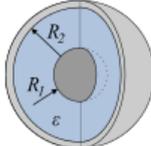
Désignation	Capacité	Champ électrique	Représentation
Condensateur plan	$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d}$	$E = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}$	
Condensateur cylindrique	$C = 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{l}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$	$E(r) = \frac{Q}{2\pi r l \varepsilon_0 \varepsilon_r}$	
Condensateur sphérique	$C = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$	$E(r) = \frac{Q}{4\pi r^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}$	
Sphère	$C = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r R_1$		

FIGURE C.1 – Différentes géométries de condensateur. [331]

C - 4] Claquage d'un condensateur

Lorsqu'on maintient une tension U entre les bornes d'un condensateur plan, il s'établit entre ses armatures, distantes de d , un champ électrique uniforme E perpendiculaire aux armatures. Une des caractéristiques des condensateurs est leur tension de service limite, qui dépend de la nature et de l'épaisseur de l'isolant entrant dans leur constitution. Cet isolant présente une certaine rigidité diélectrique, c'est-à-dire une tension au-delà de laquelle il peut apparaître un violent courant de claquage qui entraîne une destruction du composant (sauf pour certains d'entre eux, dont l'isolant est dit auto-cicatrisant).

C - 5] Impédance

L'impédance du condensateur alimenté par une tension fonction périodique du temps se déduit de :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{1}{C\omega} \quad (C.9)$$

où U et I sont les valeurs efficaces de la tension et de l'intensité.

La transformation complexe appliquée à la tension et à l'intensité permet de déterminer l'impédance complexe :

$$\underline{Z} = \frac{\underline{U}}{\underline{I}} = \frac{1}{jC\omega} = -\frac{j}{C\omega} \quad (C.10)$$

Ces relations montrent bien qu'un condensateur se comporte comme un circuit ouvert (impédance infinie) pour une tension continue et tend à se comporter comme un court-circuit (impédance nulle) pour les hautes fréquences.

C - 6] Lois d'association

C - 6)a] Association en parallèle

Lorsque deux condensateurs sont placés en parallèle, donc soumis à la même tension, le courant à travers cet ensemble est la somme des courants à travers chacun des condensateurs. Ceci a pour conséquence que la charge électrique totale stockée par cet ensemble est la somme des charges stockées par chacun des condensateurs qui le composent :

$$Q = Q_1 + Q_2 = C_1 U + C_2 U = (C_1 + C_2) U = C_{eq} U \quad (C.11)$$

donc :

$$C_{eq} = (C_1 + C_2) \quad (C.12)$$

Ce raisonnement est généralisable à n condensateurs en parallèle. La tension maximale que peut supporter l'ensemble est celle du condensateur dont la tension maximale est la plus faible.

C - 6)b) Association en série

Lorsque deux condensateurs sont en série, donc soumis au même courant, il en résulte que la charge stockée par chacun d'eux est identique.

$$Q = Q_1 = Q_2 = C_1 U_1 = C_2 U_2 = C_{eq} U \quad (C.13)$$

où :

$$U = \frac{Q}{C_{eq}} = U_1 + U_2 = \frac{Q}{C_1} + \frac{Q}{C_2} \quad (C.14)$$

d'où :

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (C.15)$$

Ce raisonnement étant généralisable à n condensateurs. La tension maximale qu'il peut supporter est égale à n fois celle des condensateurs utilisés, ceci au prix d'une division de la capacité par n .

C - 7] Énergie dans un condensateur

L'énergie emmagasinée dans un condensateur est égale au travail fourni par le champ électrique pour accumuler les charges. Dans un condensateur de capacité C , pour déplacer une charge infinitésimale dq d'une armature à l'autre, c'est-à-dire lui imposer une variation de potentiel électrique égale à $\Delta V = q/C$, il faut fournir un travail δW :

$$\delta W = \frac{q}{C} dq \quad (C.16)$$

où :

- W est le travail (J)
- q est la charge (C)
- C est la capacité (F)

On peut calculer l'énergie accumulée dans la capacité en intégrant cette équation. Si l'on part avec une capacité non chargée ($q = 0$) et que l'on déplace les charges d'une armature à l'autre jusqu'à avoir les charges $+Q$ et $-Q$ sur l'une et l'autre plaque, il faut fournir le travail W :

$$W_{charge} = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} C V^2 = W_{accumul.} \quad (C.17)$$

Pour un condensateur formé de deux armatures parallèles, chacune d'aire A et séparées par une épaisseur d d'un milieu matériel de permittivité diélectrique relative ϵ_r , on obtient :

$$W_{accumul.} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} V^2 \quad (C.18)$$

avec $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ (permittivité électrique du vide).

Un condensateur stocke de l'énergie sous forme électrique. Cette énergie E s'exprime de façon plus générale comme :

$$E = \frac{1}{2} C u^2 = \frac{q^2}{2C} \quad (C.19)$$

On remarque que cette énergie est toujours positive (ou nulle) et qu'elle croît comme le carré de la charge ou de la tension.

Ces propriétés sont analogues à celles de l'énergie cinétique d'une masse m animée d'une vitesse v .

Démonstration :

Supposons un condensateur initialement déchargé (donc de potentiel nul). On veut monter le condensateur à un potentiel u (égal à la différence de potentiel entre les deux armatures). On apporte plein de charges dq jusqu'aux armatures. Cette opération coûte un travail élémentaire :

$$\delta W = u dq \quad (C.20)$$

Pour obtenir le travail total, on intègre de 0 jusque le potentiel u souhaité.

$$\begin{aligned} W &= \int_0^u \delta W = \int_0^u u \cdot dq \\ W &= \int_0^u u \cdot C \cdot du \\ W &= C \left[\frac{u^2}{2} \right]_0^u \\ W &= \frac{1}{2} \cdot C \cdot u^2 \end{aligned} \quad (C.21)$$

La puissance électrique P reçue par le condensateur est :

$$P = \frac{d\left(C \times \frac{u^2}{2}\right)}{dt} = u \cdot C \frac{du}{dt} = u \times i \quad (C.22)$$

Qui est bien la dérivée de l'énergie annoncée précédemment (en convention récepteur).

Si la puissance est positive (puissance reçue) cette énergie augmente, le condensateur se charge. Inversement lorsque le condensateur se décharge, l'énergie diminue, la puissance est négative : elle est cédée par le condensateur au monde extérieur.

Il en résulte qu'il est difficile de faire varier rapidement la tension aux bornes d'un condensateur et ceci d'autant plus que la valeur de sa capacité sera élevée. Cette propriété est souvent utilisée pour supprimer des variations de tension non désirées (filtrage).

Inversement, une décharge très rapide d'un condensateur dans une utilisation de faible résistance électrique est possible. Une énergie importante est délivrée dans un temps très court (donc avec une très forte puissance). Cette propriété est entre autres exploitée dans les flashes électroniques et dans les alimentations de lasers pulsés.

Il est préférable de parler de puissance reçue (ou cédée) plutôt que de puissance consommée. Ce dernier qualificatif laisse à penser que la puissance reçue est « perdue » ou du moins dissipée. Ce qui est le cas d'une résistance qui « consomme » de la puissance électrique, toujours positive par effet Joule, la puissance Joule « consommée » s'écrivant :

$$P_J = R \times i^2 \quad (C.23)$$

D] Remarque sur le condensateur FE, DEO ou MIS

D - 1] Condensateurs réels

Dans les sections précédentes, on suppose les constantes C et ϵ_r constantes en fonction du champ appliqué lorsque celui-ci est inférieur au champ de claquage. Or, comme décrit dans les chapitres I et II, d'une part pour les condensateurs FE, il faut réécrire toutes les équations en tenant compte de la non-linéarité des constantes, mais, d'autre part, ceci est aussi vraie pour les DEO, même si l'effet est moindre par rapport au condensateur FE (cf. chapitre II, section D - 3]). Enfin, dans le condensateur réel, il existe aussi des effets décrits dans l'annexe I dans le cas d'un condensateur Métal/Isolant/Semiconducteur (MIS).

D - 2] Remarque sur la notation PUND, NDPU, End+ et End-

Par commodité, nous avons toujours parlé de séquence PUND du chapitre 1 à 6 inclus. En effet, ce terme est familier de la plupart des scientifiques travaillant dans le domaine des condensateurs ferroélectriques. Il est plus rare d'employer l'acronyme NDPU. Or, selon les conventions de la microélectronique, ce que l'on a appelé PUND correspond le plus souvent à des mesures NDPU. NDPU signifiant simplement que tous les signes de la séquence PUND décrite au chapitre II, figure II.44, changent de signe. En effet, en convention microélectronique, le signal est positif si l'électrode supérieure est reliée à la borne (+), et le signal est négatif si l'électrode supérieure est reliée à la borne (-), tandis que, dans les deux cas, l'électrode inférieure est reliée à la masse. Nous procédons à l'opposé sur nos appareils de mesures, pour des raisons de stabilité du signal.

Annexe D

Procédés de fabrication optimaux

La figure D.1 présentent les deux structures de condensateurs qui ont été utilisées dans ce manuscrit. Au dessous des deux architectures est indiqué l'enchaînement des étapes de fabrication pour chacune de ces deux structures.

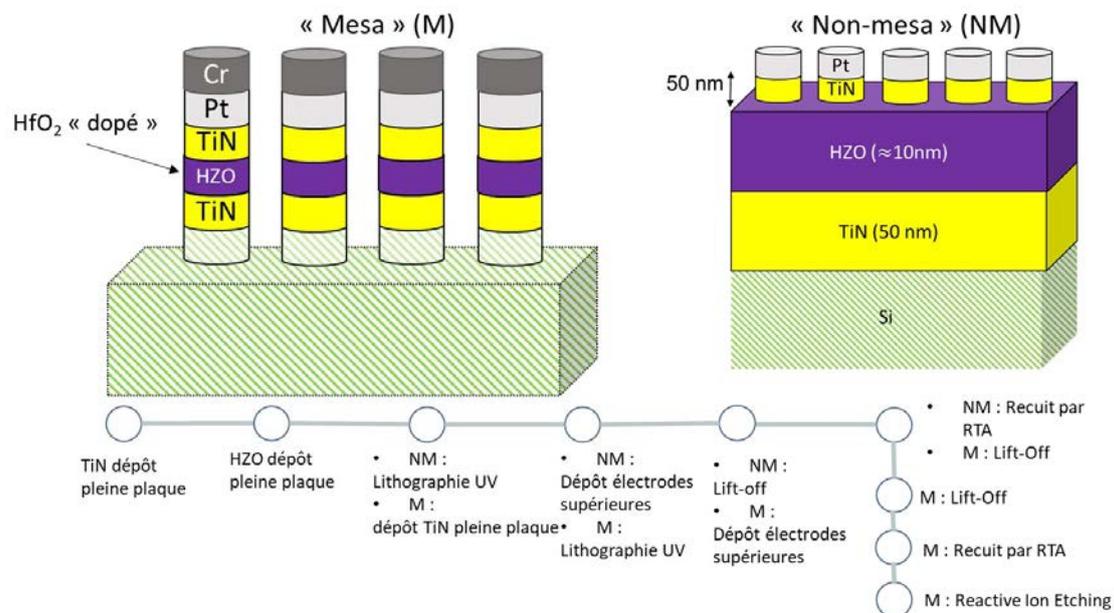


FIGURE D.1 – Structures des deux condensateurs présentés dans ce manuscrit.

Dans le tableau D.1 est ensuite indiqué l'ensemble des conditions optimales trouvés lors de ce travail de thèse pour chacun des procédés cités sur la figure D.1. Des détails complémentaires sont donnés dans la section B - 1] du chapitre II concernant la photolithographie UV et l'étape de lift-off. De même, des détails complémentaires concernant l'étape de recuit sont donnés dans la section B - 2] du chapitre II. En particulier, la figure II.7 présente plus de détail sur les différentes étapes de gestion du recuit par la machine qui permet d'effectuer le RTA.

1^{er} Nettoyage	Acétone - Cuve à ultra-son : 1 min Isopropanol - Cuve à ultra-son : 1 min.																														
Retrait oxyde natif : SiO₂/Si	Procédé Buffer Oxide Etch (BOE) : environ 1 min et rinçage à l'eau																														
Pulvérisation	<p>TiN :</p> <table border="1"> <tr> <td>Puissance sur la cible</td> <td>300 W</td> </tr> <tr> <td>Tension sur le porte-substrat</td> <td>60 V</td> </tr> <tr> <td>Pression de base</td> <td>$< 5 \times 10^{-7}$ mbar</td> </tr> <tr> <td>Pression de travail</td> <td>5×10^{-3} mbar</td> </tr> <tr> <td>Gaz</td> <td>Ar = 50 sccm N₂ = 3 sccm</td> </tr> </table> <p>HZO :</p> <table border="1"> <tr> <td>Puissance sur la cible</td> <td>100 W</td> </tr> <tr> <td>Tension sur le porte-substrat</td> <td>0 V</td> </tr> <tr> <td>Pression de base</td> <td>$< 5 \times 10^{-7}$ mbar</td> </tr> <tr> <td>Pression de travail</td> <td>5×10^{-2} mbar</td> </tr> <tr> <td>Gaz</td> <td>cible oxyde : Ar = 50 sccm cible métallique : Ar = 50 sccm O₂ = 10 sccm</td> </tr> </table> <p>Pt :</p> <table border="1"> <tr> <td>Puissance sur la cible</td> <td>100 W</td> </tr> <tr> <td>Tension sur le porte-substrat</td> <td>0 V</td> </tr> <tr> <td>Pression de base</td> <td>$< 5 \times 10^{-7}$ mbar</td> </tr> <tr> <td>Pression de travail</td> <td>5×10^{-3} mbar</td> </tr> <tr> <td>Gaz</td> <td>Ar = 50 sccm</td> </tr> </table>	Puissance sur la cible	300 W	Tension sur le porte-substrat	60 V	Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar	Pression de travail	5×10^{-3} mbar	Gaz	Ar = 50 sccm N ₂ = 3 sccm	Puissance sur la cible	100 W	Tension sur le porte-substrat	0 V	Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar	Pression de travail	5×10^{-2} mbar	Gaz	cible oxyde : Ar = 50 sccm cible métallique : Ar = 50 sccm O ₂ = 10 sccm	Puissance sur la cible	100 W	Tension sur le porte-substrat	0 V	Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar	Pression de travail	5×10^{-3} mbar	Gaz	Ar = 50 sccm
Puissance sur la cible	300 W																														
Tension sur le porte-substrat	60 V																														
Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar																														
Pression de travail	5×10^{-3} mbar																														
Gaz	Ar = 50 sccm N ₂ = 3 sccm																														
Puissance sur la cible	100 W																														
Tension sur le porte-substrat	0 V																														
Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar																														
Pression de travail	5×10^{-2} mbar																														
Gaz	cible oxyde : Ar = 50 sccm cible métallique : Ar = 50 sccm O ₂ = 10 sccm																														
Puissance sur la cible	100 W																														
Tension sur le porte-substrat	0 V																														
Pression de base	$< 5 \times 10^{-7}$ mbar																														
Pression de travail	5×10^{-3} mbar																														
Gaz	Ar = 50 sccm																														
Photolithographie et Lift-off	<p>Dépôt de résine : AZ5214 Plaque chauffante : 110 °C - 1 min Insolation avec masque 1^{ère} plaque chauffante : 60 °C - 30 s 2^{ème} plaque chauffante : 100 °C - 1 min 30 s Insolation : pleine exposition Développeur : AZ726 MIF Rinçage à l'eau Après dépôt : lift-off dans de l'acétone pendant environ 10 min Nettoyage Isopropanol</p>																														
Recuit	<p>RTA : Atmosphère : N₂ 30 s 450 °C</p>																														
Reactive Ion Etching (RIE)	<p>300 W 20 min Gaz : SF₆/O₂</p>																														

TABLEAU D.1 – Conditions pour chacun des procédés les plus utilisés dans ce manuscrit.

Annexe E

Figure de pôle du TiN fabriqué à l'INL : résultats préliminaires

Dans cette annexe, tout d'abord, nous rappelons les grands principes d'appréciation d'une figure de pôle effectuée sur le diffractomètre du laboratoire (cf. chapitre II). Puis, nous effectuons une figure de pôle d'un échantillon de TiN/Si. Elle a été réalisée au tout début de ma thèse. Or, il s'avère que ces résultats ne sont pas exploitables en l'état actuel des choses pour deux raisons :

1. Pour une telle figure, il semble qu'il soit nécessaire d'effectuer au préalable une figure de pôle du substrat de silicium afin de connaître les pics appartenant au substrat.
2. L'échantillon analysé est un échantillon dont le dépôt a été réalisé à 700 °C. Cet échantillon a servi notamment à l'optimisation du TiN au chapitre III du TiN. Mais la recette n'a pas été utilisée pour fabriquer les condensateurs ferroélectriques.

A] Diffraction par un réseau de façon générale et par un réseau cristallin

Soit un réseau de largeur L , possédant des fentes de taille d et de période p . L'amplitude transmise de l'onde incidente dans l'espace réel ou espace direct (ED) est donc, à la distance à l'origine x :

$$a(x) = \text{enveloppe}(x) \times \left[\text{motif}(x) \otimes \sum_n \delta(x - np) \right] \quad (\text{E.1})$$

où :

- l'enveloppe correspond à la largeur finie du faisceau lumineux éclairant les éléments diffractants d'une surface donnée.
- \otimes désigne le produit de convolution

Le principe de Huygens nous permet de dire que l'onde diffractée par le réseau est la transformée de Fourier de ce réseau. Il s'agit donc de :

$$\text{TF}(a(x)) = \text{TF}(\text{enveloppe}) \otimes \left[\text{TF}(\text{motif}) \times \frac{2\pi}{p} \sum_m \delta\left(k_x - m \frac{2\pi}{p}\right) \right] \quad (\text{E.2})$$

On parle, pour désigner l'espace de Fourier, d'espace réciproque (ER).

Dans le cadre de la diffraction par un solide cristallin, en négligeant l'enveloppe, on peut donner dans l'ED une représentation spatiale des éléments diffusants sous la forme :

$$A(\vec{r}) = f_{\text{motif}}(\vec{r}) \otimes \sum_{\vec{T} \in \text{RD}} \delta(\vec{r} - \vec{T}) \quad (\text{E.3})$$

où :

- \vec{r} est la distance entre l'origine et la position où l'on observe l'onde
- \vec{T} est vecteur de translation du réseau du réseau direct (RD) tel que :

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{avec } (n_1, n_2, n_3) \text{ entiers} \quad (\text{E.4})$$

Notons alors que la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ désigne la base de la maille élémentaire dans le réseau direct (RD). Le réseau réciproque (RR) peut alors être construit tel que :

$$A(\vec{K}) = \text{TF}(f_{\text{motif}})[\vec{K}] \times \sum_{\vec{G} \in \text{RR}} \delta(\vec{K} - \vec{G}) \quad (\text{E.5})$$

où :

- Le premier terme : $\text{TF}(f_{\text{motif}})[\vec{K}]$ est appelé facteur de structure
- \vec{K} est un vecteur de RR correspondant à \vec{r} dans RD.
- \vec{G} est un vecteur de translation de l'ER défini par :

$$\forall \vec{T} \in \text{RD}, \vec{G} \cdot \vec{T} = 2p\pi \quad \text{avec } p \text{ entier} \quad (\text{E.6})$$

Ceci conduit à introduire une maille de RR de base $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ tel que :

$$\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \text{avec } (h, k, l) \text{ entiers} \quad (\text{E.7})$$

La figure E.1 donne des exemples de diffraction de réseau d'atomes dans l'ED et dans l'ER.

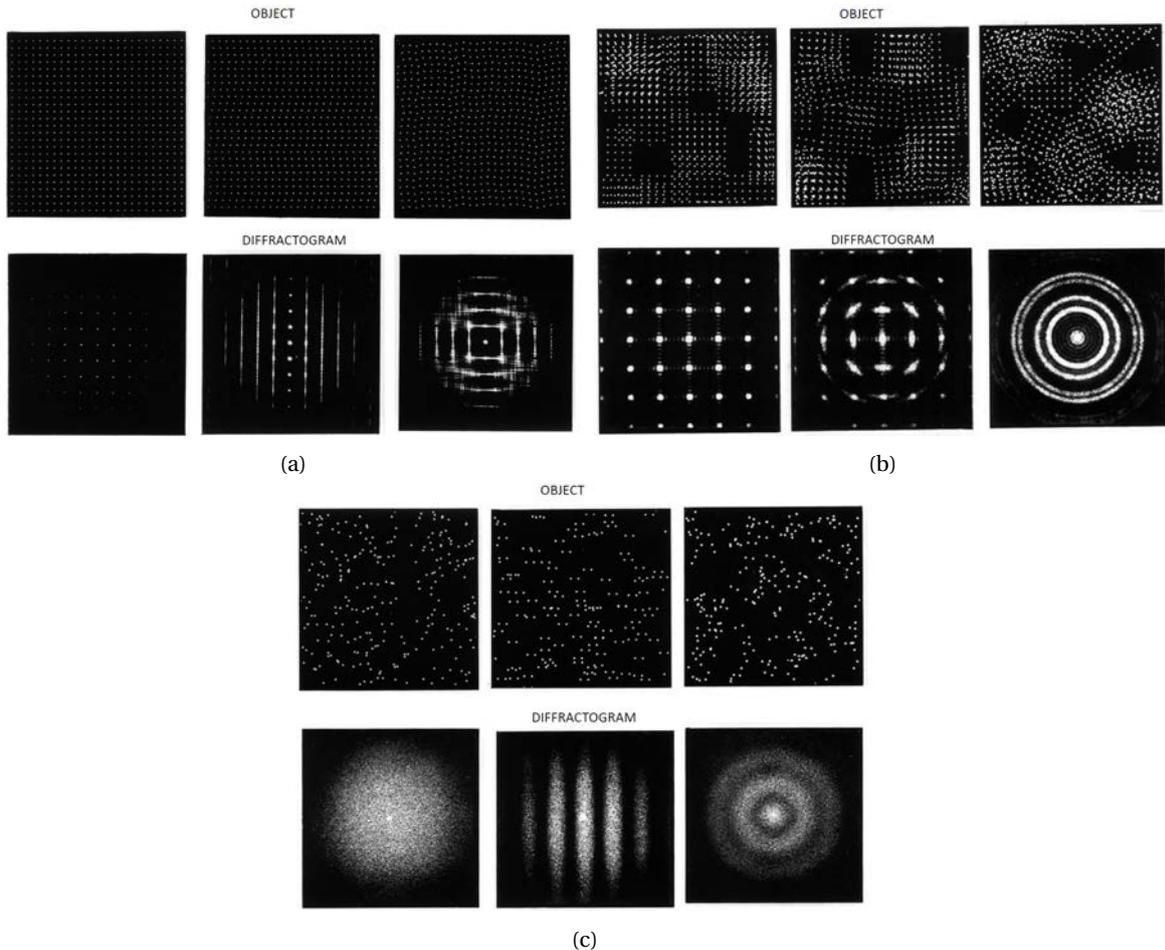


FIGURE E.1 – Exemples de diffraction de différents réseaux atomiques. [90]

B] Figure de pôle

La figure de pôles est une manière de représenter les orientations des plans cristallins dans l'espace.

Plaçons un cristal au centre d'une sphère de rayon r quelconque et appelons A, B, C, etc. les intersections des normales aux faces du cristal avec la sphère. Ces points sont les projections sphériques des normales et sont appelés pôles. Chaque pôle sera donc associé à une orientation cristallographique. La projection sphérique du cristal est une représentation tridimensionnelle, donc compliquée à mettre en œuvre ; il est préférable d'utiliser une représentation à deux dimensions conservant les relations angulaires existant entre les normales ; c'est la projection stéréographique.

La figure de pôles est la projection stéréographique des pôles considérés. Le diagramme est alors un disque. Les coordonnées polaires (r , α) du point représentatif sont liées à l'orientation de la manière suivante :

- l'angle α correspond au méridien du pôle
- le rayon r correspond à la latitude du pôle, à la distance zénithale.

Pour représenter l'orientation d'un cristal :

- soit on place les deux pôles sur la même figure ;
- soit on utilise deux figures, une par pôle.

Dans notre cas, on a réalisé des figures de pôle par rotation des angles du diffractomètre χ et ϕ à un 2θ et ω connus et fixés (cf. chapitre II).

La figure E.2 présente les différentes possibilités de texture du film que l'on peut obtenir. La figure notée "3D" correspond à une structure épitaxiée, texturée ou à un monocristal.

Notons que l'on peut citer deux définitions de la texture de fibre. Une première définition informelle courante de la texture de fibre est qu'il existe une symétrie autour d'un axe de l'échantillon. Une définition plus formelle de la texture de fibre est qu'il existe un axe de symétrie cyclique infinie, C_∞ (symétrie cylindrique) soit dans le système de coordonnées de l'échantillon ou dans celles du cristal.

C] Figure de pôle d'un échantillon

L'échantillon est un film mince de TiN d'une épaisseur comprise entre 50 et 150 nm déposé à environ 700 °C.

Dans le but de connaître un peu plus précisément la nature du film, j'ai réalisé une figure de pôle sur l'un des échantillons par la méthode décrite au chapitre II, section B].

Cette figure de pôle est réalisée pour l'angle 2θ correspondant au pic (200), qui est le pic le plus intense du TiN. Sur cette figure de pôle, on remarque deux points avec une forte intensité qui pourraient correspondre au substrat. Ensuite, un cercle avec des maxima pour un ϕ d'environ 27° peut être observé. Ceci semble indiquer que les cristallites ne sont pas orientées de façon complètement aléatoire. Il semble que l'on puisse discerner le motif d'une texture de fibre, plutôt que la texture d'une poudre (cf. section B]).

Cependant, il se peut que cette analyse soit faussée par le fait que nous n'ayons pas réalisé de figure de pôle du substrat de Si. Et nos conclusions ne sont pas valides pour le TiN déposé sans chauffage. Ainsi, une étude plus approfondie des couches de TiN/Si serait nécessaire pour conclure.

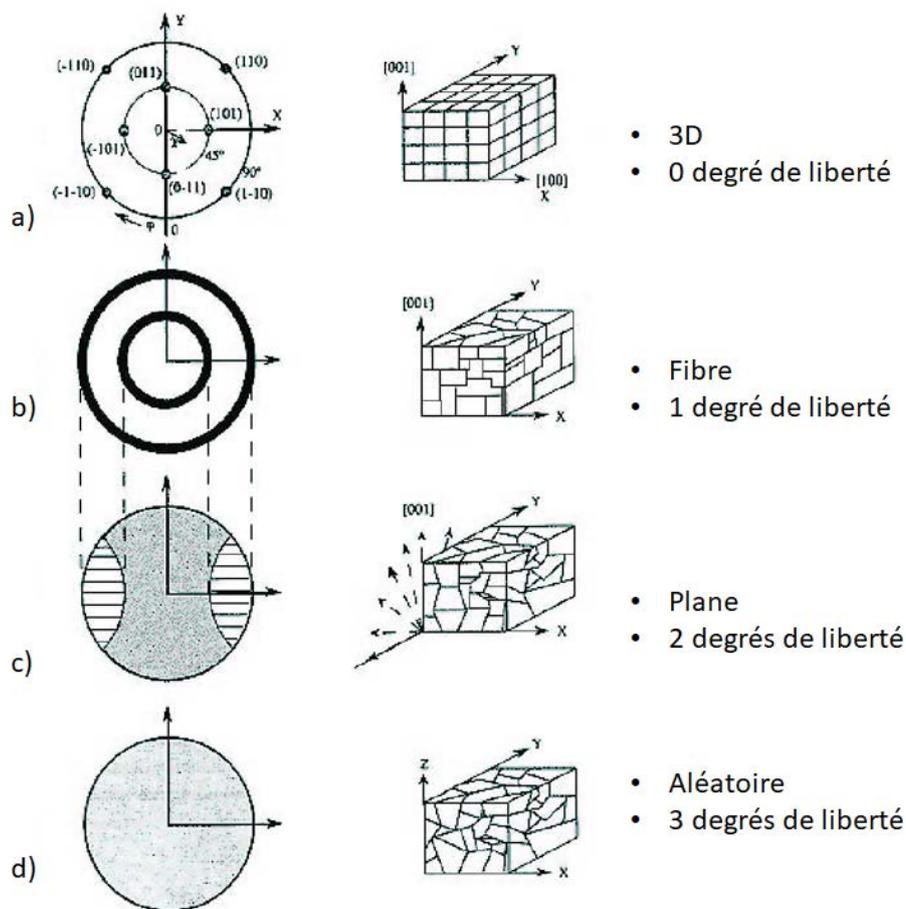


FIGURE E.2 – A droite : définition de la structure cristalline et nombre de degrés de liberté. Au centre : schéma de la structure cristalline. A gauche : représentation de la figure de pôle observée. [104]

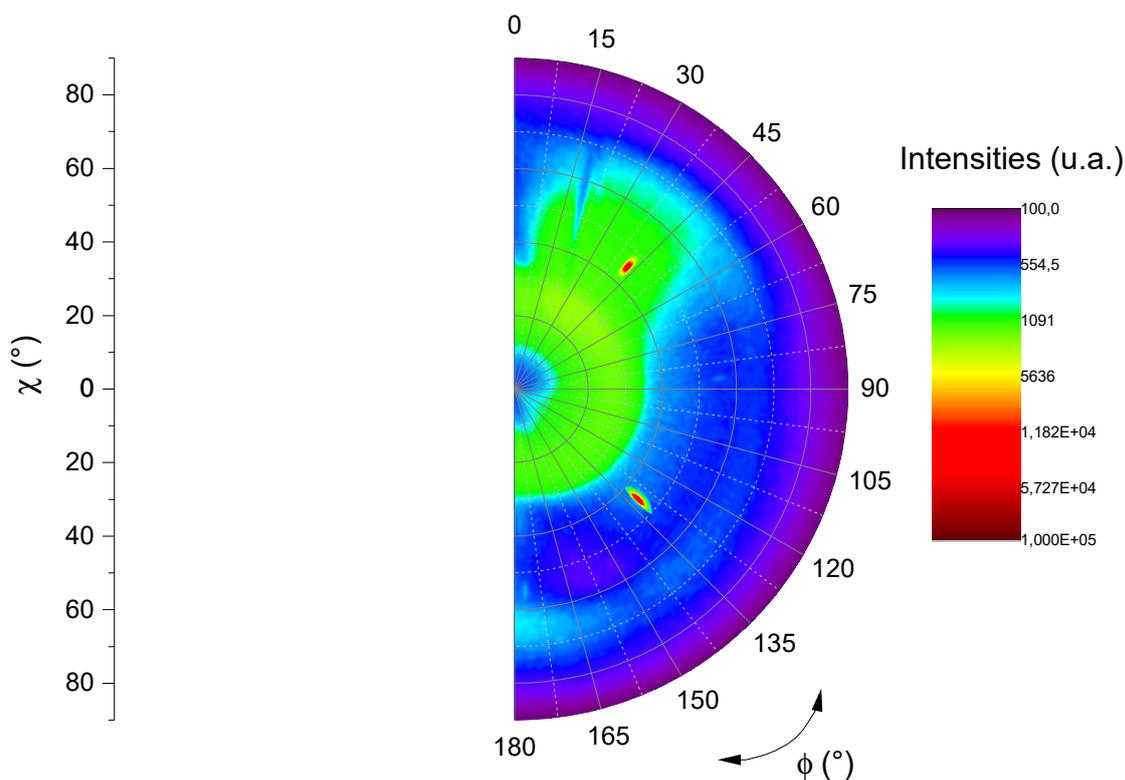


FIGURE E.3 – Figure de pôle de la réflexion TiN (200) ($2\theta = 42,5^\circ$)

Annexe F

Variation du débit d'azote lors de la fabrication de TiN

Lors des dépôts effectués dans le cadre de l'étude de la résistivité, section D - 4], j'ai obtenu des échantillons de différentes couleurs : doré, cuivré, gris métallique, marron etc. Une de mes hypothèses était alors que la quantité d'azote pouvait être à l'origine de ce changement de couleur. J'ai donc fait varier la quantité d'azote pour la recette sélectionnée à la section D - 4)b] dans le but d'optimiser le rapport N/Ti.

On pourrait en effet s'attendre à un rapport N/Ti strictement supérieur à 1, 1 pour $N_2 = 50$ sccm ou un rapport très inférieur à 1 lorsque $N_2 = 1$ sccm et ceci devrait impliquer un changement de couleur visible à l'œil nu.

Débit d'azote	Echantillons	Débit d'azote	Echantillons
1 sccm		6 sccm	
2 sccm		7 sccm	
3 sccm		10 sccm	
4 sccm		20 sccm	
5 sccm		50 sccm	

FIGURE F.1 – Photos des échantillons en fonction du débit d'azote.

La figure F.1 est une photo de mes échantillons lorsque l'on fait varier le débit d'azote. Aucun changement n'est visible à l'œil nu pour les échantillons de $N_2 = 2$ sccm jusqu'à $N_2 = 50$ sccm. Pour l'échantillon $N_2 = 1$ sccm, le dépôt semble différent à l'œil nu. J'ai donc effectué une observation au microscope optique (figure F.2).

L'observation figure F.2 permet de voir que le dépôt à $N_2 = 1$ sccm n'est pas celui d'une couche homogène. Une structure granuleuse apparaît. Elle est inexploitable. Cependant la couleur est toujours dorée.

Selon [146], le TiN, qui est utilisé pour ses propriétés décoratives (couleur dorée), devrait tout de même se situer plutôt proche d'un rapport N/Ti de 1,0 si celui-ci est doré. Donc cette expérience ne permet pas de valider ou d'invalider ma théorie. Il est probable que le rapport soit proche de 1,0 (inférieur à 1,1) pour cette série d'échantillon. Des mesures optiques et stœchiométriques plus avancées seraient alors nécessaires.

On notera enfin que tous ces matériaux semblent montrer des propriétés de réflexion dans le visible

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

généralement propre au comportement métallique.

Des mesures de stœchiométrie seraient nécessaires pour compléter cette étude.

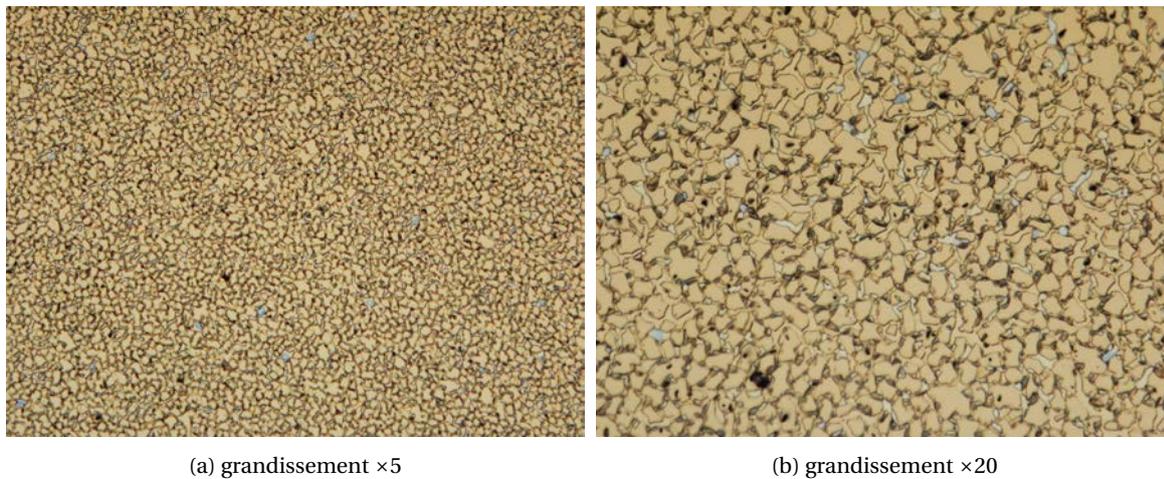


FIGURE F2 – Observation au microscope optique de l'échantillon déposé pour un débit d'azote de 1 sccm

Annexe G

Métallurgie et purification du HfO_2 et ZrO_2

"Découvert par le chimiste allemand Klaproth en 1789, le zirconium a été préparé pour la première fois sous sa forme métallique par le chimiste suédois Berzélius en 1824. Il s'agissait alors d'un matériau très impur, dur et cassant. Si l'existence du hafnium fut prédite dès 1913 par H. Moseley à partir de l'étude des spectres d'émission X de tous les éléments connus, il faudra attendre 1923 pour assister à la naissance du hafnium, isolé par le hollandais Dirck Coster et le hongrois Georges de Hevesy. Ils lui donnèrent le nom de hafnium en hommage à la ville de Copenhague (Hafnia – le port) qui les avait accueillis pour leurs études. Deux ans plus tard, en 1925, Van Arkel et de Boer mirent au point le procédé de préparation de métaux purs par dissociation de leurs iodures sur un filament chauffé à très haute température et à l'abri de l'air. Ce procédé leur permit de préparer pour la première fois Ti, Zr et Hf ductiles. En 1939, le Luxembourgeois Kroll fit faire un progrès décisif à cette métallurgie en mettant au point la méthode de réduction des chlorures par le magnésium. Appliquée d'abord au titane, elle a pu être ensuite transposée au zirconium en 1945-1948 puis au hafnium." (Source [5])

Cette section est très inspirée d'une partie de [5]. Elle permet de mettre en avant la raison qui nous a poussé à tester le dépôt depuis une cible unique plutôt que par co-pulvérisation.

A] Minerais et répartition naturelle

D'après [5], le zirconium est le 11^{ème} élément dans l'ordre d'abondance des matériaux de la croûte terrestre et le 6^{ème} pour les métaux. Le minerai le plus courant est le zircon ou silicate double de zirconium et de hafnium de formule $\text{ZrSiO}_4(\text{HfSiO}_4)$ contenant théoriquement 67,2 % (en masse) de ZrO_2 . Les principaux gisements sont en Australie, Afrique du Sud, Etats-Unis, Russie, Brésil, Chine, Inde, Malaisie, Thaïlande et Sénégal.

L'autre minerais pouvant servir de minerais de base au zirconium est la baddeleyite, constituée de ZrO_2 à peu près pur (avec néanmoins du HfO_2). Celle-ci est moins répandue (Russie, Afrique du Sud, Brésil).

Enfin, la France est en réalité le premier producteur d'hafnium au monde comme le montre les cartes G.1(a) et G.1(b). Ces ressources proviennent de la filiale nucléaire, notamment du site de Jarrie appartenant à Framatome, entreprise française détenue à 75,5% par EDF, 1^{er} producteur mondial d'hafnium grâce à l'industrie du nucléaire [349]. Framatome produit du zirconium sous forme d'éponge à partir de matière première minérale, destiné à être transformé sous forme d'alliage de zirconium en composants pour l'industrie nucléaire. Ils produisent aussi du hafnium en tant que produit dérivé de la fabrication de zirconium nucléaire, le tétrachlorure de hafnium. Il permet l'élaboration de cristaux de hafnium électrolytique qui sont ensuite raffinés pour obtenir du hafnium ultra pur, pour des applications aéronautiques principalement. En effet, dans l'industrie nucléaire, le zirconium, qui absorbe peu les neutrons, est utilisé comme gaine du combustible des réacteurs nucléaires et ne doit pas renfermer du hafnium qui, lui, absorbe fortement les neutrons. [352, 353]

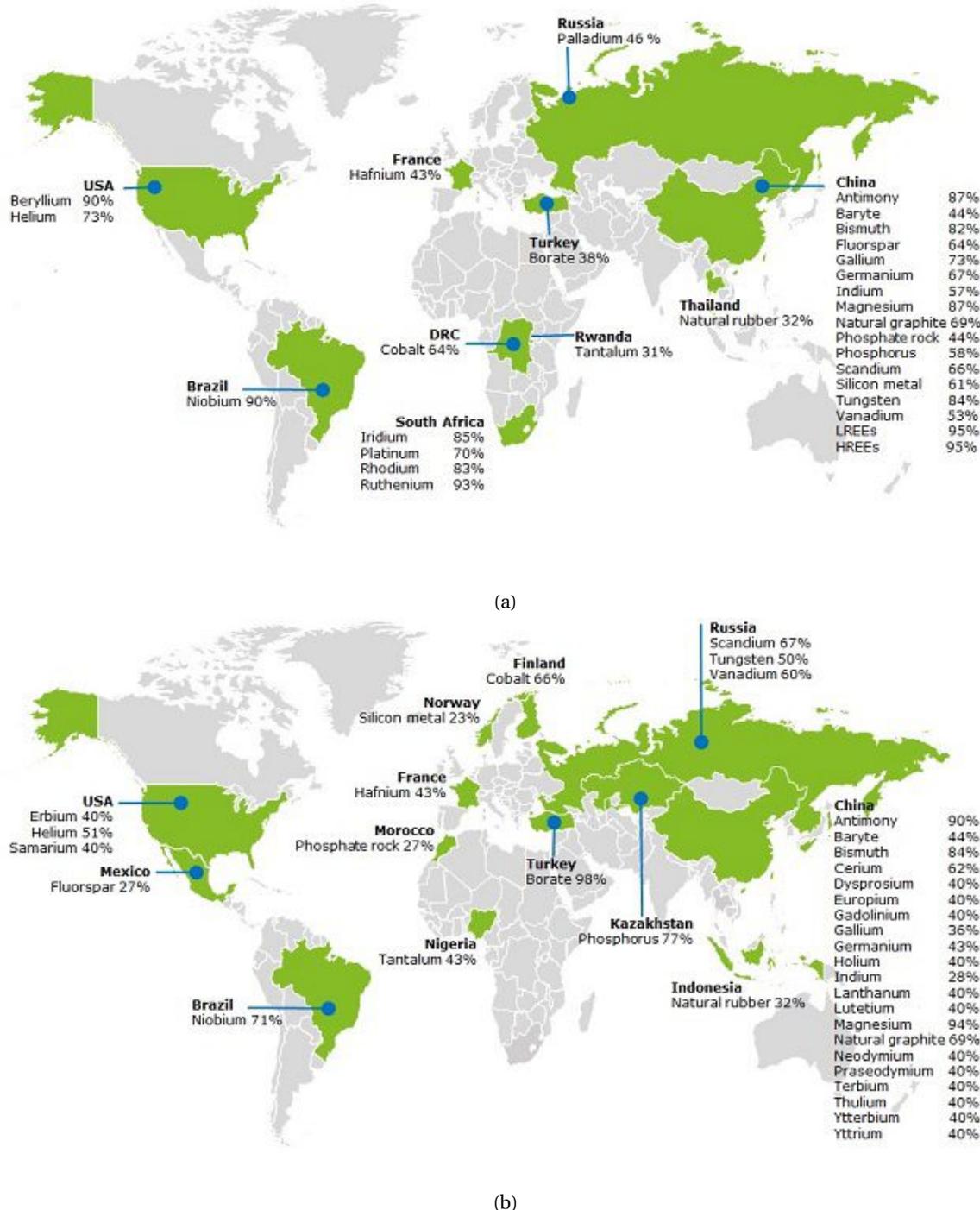


FIGURE G.1 – (a) Pays produisant la plus large part du stock de matériaux bruts critiques à l'échelle mondiale. (b) Pays produisant la plus large part du stock de matériaux bruts critiques à l'échelle européenne.

B] Préparation et Purification

La préparation du zirconium et du hafnium consiste en les étapes suivantes :

- une étape chlorure facilitant la purification ;
- une séparation de Zr et de Hf ;
- une seconde carbochloration si la séparation du Hf conduit à un hydroxyde ;
- la conversion en éponge métallique via une réduction par un réducteur puissant comme le magnésium, suivie d'une distillation sous vide pour éliminer Mg ; alternativement, une électrolyse permet de convertir les fluorures (chlorures) en cristaux électrolytiques ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

- pour le Hf, une deuxième purification par le procédé Van Arkel ou par bombardement d'électrons (également pour Zr de très grande pureté) ;
- une élaboration entièrement sous vide en four à électrode consommable VAR (Vacuum Arc Remelting) ;
- l'élimination des contaminations superficielles et l'utilisation de traitements thermiques sous vide.

L'étape chlorure utilisée aujourd'hui a été mise au point en France, sur le site de Jarrie justement. La même réaction de chlorure peut être conduite à température sensiblement plus basse en partant de zircone au lieu de zircon, ce qui évite en particulier la formation de quantités importantes de tétrachlorure de silicium, et réduit donc la consommation de chlore pour une quantité donnée de zirconium produit ; c'est la tendance actuelle.

La séparation entre Zr et Hf est très difficile, car ces deux éléments ont des propriétés chimiques très voisines. Or, il faut passer de 2,5 % de Hf à moins de 50 ppm, ce qui représente un facteur d'extraction de plus de 500 (rappelons que $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$).

Il est peut-être intéressant d'envisager pour l'industrie d'utiliser un autre procédé pour réduire le coût de la production des cibles de pulvérisation cathodique et donc de réduire le coût de fabrication des composants en ne séparant plus Hf et Zr, voire en augmentant la quantité du Hf dans la source du Zr afin d'atteindre les 50 %.

Pour les cibles que nous avons utilisées, elles sont sous formes de poudre, Hf et Zr pur, que l'on vient compacter afin d'obtenir les ratios en Hf et Zr décrits dans les chapitres suivants. Autrement dit, on part d'un minerai contenant un Zr non pur et oxydé, contenant 2 à 3 % d'impureté de Hf, on vient ensuite purifier le matériau pour obtenir d'un côté Zr et de l'autre Hf, on va alors les compacter pour les réunir et enfin les réoxyder pour obtenir un matériau $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. On peut donc penser qu'il existe un chemin plus rapide et donc moins coûteux pour parvenir au matériau final directement sur la cible de pulvérisation. Ce qui réduirait alors le coût de fabrication par rapport à l'ALD. D'où l'avantage potentiel d'utiliser une cible unique.

Annexe H

Choix de la cible métallique

Dans cette annexe, nous allons expliquer comment nous avons choisi notre première cible, i.e. la cible métallique Hf/Zr (56/44).

Remarque :

On étudie ici le problème dans le cas général où l'on ne connaît pas encore le dopant que l'on souhaite ajouter à HfO_2 . C'est d'ailleurs ainsi que le problème s'est posé à nous au moment de choisir la cible.

A] Appauvrissement d'une cible d'alliage métallique

Lorsqu'une cible est faite d'un alliage métallique, le ou les élément(s) qui a(ont) la vitesse de dépôt la plus importante, risque(nt), avec l'usure de la cible, de s'appauvrir tandis que le ou les élément(s) qui a(ont) la vitesse de dépôt la plus faible risque(nt) de s'enrichir. On change ainsi la stœchiométrie de la cible au cours du temps.

Comme on peut le voir sur la figure H.1, lors des premiers instants (t_0 à t_1), la pulvérisation conduit à l'appauvrissement de la surface en l'élément qui possède le Y le plus élevé (atomes bleus foncés dans l'épaisseur L). La quantité de matière pulvérisée entre les instants t_1 et t_2 correspond à l'épaisseur P et est égale à la composition nominale de l'alliage.

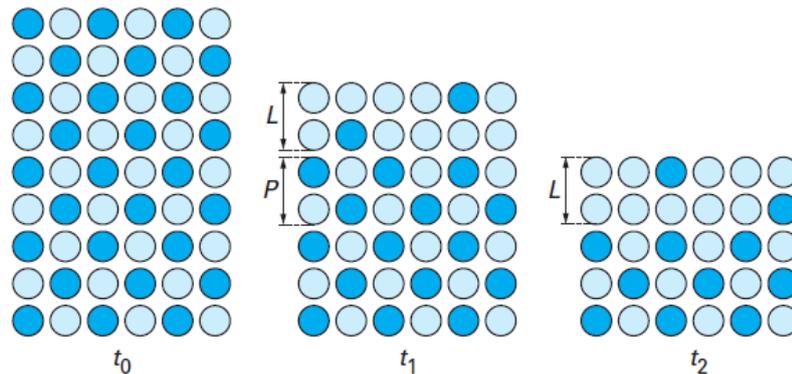


FIGURE H.1 – Évolution de la composition superficielle d'une cible d'alliage métallique. Sur les images la partie pulvérisée correspond au haut de la cible. [81]

B] Vitesse de pulvérisation

Notre objectif est de trouver la stœchiométrie de la cible de telle sorte que le matériau déposé sur Si/TiN corresponde à la composition du matériau ferroélectrique ayant la polarisation rémanente la plus élevée. Par exemples :

- dans le cas de $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$, il s'agit de $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$
- dans le cas de Si:HfO_2 , il s'agit de $\text{Hf}_{0,962}\text{Si}_{0,038}\text{O}_2$ (dépend des sources, cf. chapitre IV)

Comme on peut jouer sur l'apport en oxygène en pulvérisation réactive, on cherche donc les quantités de Hf et de dopant nécessaires à la stœchiométrie de la cible Hf/dopant.

On a vu au chapitre II section A - 1)e] que la vitesse de dépôt dépendait uniquement de la vitesse de pulvérisation, qui elle-même était proportionnelle à la puissance utilisée pour un matériau donné à distance cible/substrat et pression fixée.

Pour une énergie d'ions Ar^+ et rendement de pulvérisation donnée, la vitesse de pulvérisation peut alors se calculer. Dans la référence [147], référence utilisée pour déterminer la composition de la cible, Y est donné pour une énergie cinétique des ions Ar^+ de 600 eV. Cette énergie correspond à des conditions de puissance, de pression, de température fixée en l'absence de gaz réactif. La vitesse de pulvérisation est alors donnée pour un temps de 1 s et z est l'épaisseur arrachée à la cible pour un matériau donné. Le calcul de la vitesse de pulvérisation peut alors s'effectuer selon l'équation :

$$\frac{z}{t} = \frac{M}{rN_A e} \times Y \times j_p \quad (H.1)$$

avec :

- M : poids moléculaire de la cible (kg/mol)
- r : densité du matériau ($kg.m^{-3}$)
- N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1});
- e : charge d'un électron (A.s)
- Y : rendement de pulvérisation (atome/ion)
- j_p : densité de courant d'ions primaires ($A.m^{-2}$)

La table [147] nous donne directement les valeurs de z/t. On la notera v pour "vitesse" dans la suite.

C] Composition de la cible

Le pourcentage de dopants, $\%d$, déposés sur le substrat, indice s, est égal à l'épaisseur de dopant sur le substrat divisé par l'épaisseur de dopant, indice d, sur le substrat, plus l'épaisseur de l'élément principal : Hf, indice Hf, sur le substrat :

$$\%d_s = \frac{e_{d_s}}{e_{d_s} + e_{Hf_s}} \quad (H.2)$$

En divisant toutes les épaisseurs par 1 seconde, on obtient la même relation pour les vitesses de pulvérisation :

$$\%d_s = \frac{v_{d_s}}{v_{d_s} + v_{Hf_s}} \quad (H.3)$$

Ensuite, on suppose que la vitesse de pulvérisation est proportionnelle au pourcentage de dopants dans la cible (indice c), c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} v_{d_s} &= \%d_c \times v_{d_c} \\ v_{Hf_s} &= \%Hf_c \times v_{Hf_c} \\ &= (1 - \%d_c) v_{Hf_c} \end{aligned} \quad (H.4)$$

On a alors :

$$\%d_s = \frac{\%d_c \times v_{d_c}}{\%d_c \times v_{d_c} + (1 - \%d_c) v_{Hf_c}} \quad (H.5)$$

En isolant le paramètre que l'on cherche, c'est-à-dire le pourcentage de dopants dans la cible, on obtient comme relation finale :

$$\%d_c = \frac{\%d_s \times v_{Hf_c}}{v_{d_c} + \%d_s (v_{Hf_c} - v_{d_c})} \quad (H.6)$$

En prenant l'exemple de Zr comme dopant, on a alors :

$$\%Zr_c = \frac{\%Zr_s \times v_{Hf}}{v_{Zr} + \%Zr_s (v_{Hf} - v_{Zr})} \quad (H.7)$$

Une fois le pourcentage d'élément dopant de la cible trouvé, on peut alors recalculer les vitesses de dépôt pour vérifier nos résultats :

$$v_{réelle} = \%d \times v_{théorique} \quad (H.8)$$

On peut alors vérifier la quantité déposée sur le substrat "réel", notamment pour être sûr de ne pas dépasser une certaine limite décrite dans la section suivante.

D] Résultats théoriques

Le tableau H.1 présente les résultats pour différents composés. On veut toujours être un peu en-dessous du dopage idéal selon la littérature, afin que l'échantillon reste ferroélectrique et ne devienne pas antiferroélectrique ou non-ferroélectrique. On définit donc une limite en pourcentage à ne pas dépasser.

Élément dopant	Dopants dans la cible (%)	v_{d_c} re-calculée (Å/s)	v_{Hf_c} re-calculée (Å/s)	v total (Å/s)	Dopants sur le substrat réel (%)	Limite (%)	Quantité de dopants idéal selon la littérature (%)
Zr	56	48,4	47,6	96	49,6	60	50
ZrO ₂	73	29,7	29,2	58,9	49,58	60	50
Al	3	106,7	5,1	111,8	4,6	8,5	4,8
Al ₂ O ₃	12	96,8	4,8	101,6	4,72	8,5	4,8
Si	5	104,5	4	108,5	3,69	5,6	3,8
SiO ₂	6	103,4	4,2	107,6	3,9	5,6	3,8

TABLEAU H.1 – Evaluation de la concentration de dopants nécessaires dans une cible de Hf ou de HfO₂ afin d'obtenir la concentration de dopants où la P_r est maximale pour un matériau à base de HfO₂ ferroélectrique.

E] Les limites de ce modèle

Comme on l'a dit, section B], Y est donné pour une énergie cinétique des ions Ar⁺ de 600 eV. Cette énergie correspond à des conditions de puissance, de pression, de température fixée en l'absence de gaz réactif. Or, on ne connaît ni la puissance, ni la pression, ni la température pour arriver à ces conditions. De plus, il y a ici introduction d'un gaz réactif : l'oxygène. Le modèle est en fait très limité comme nous allons le voir dans la section qui suit.

Annexe I

Tests sur silicium

A] C(V) d'une capacité Métal/Semiconducteur/Métal (MSM)

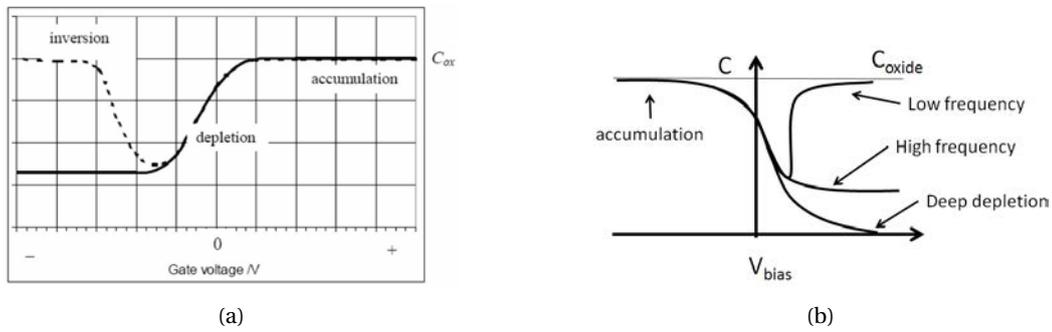


FIGURE I.1 – (a) Caractéristique C(V) d'un semiconducteur dopé n. (b) Caractéristique C(V) d'un semiconducteur dopé p à différentes fréquences.

Comme on peut le voir sur la figure I.1, la C(V) d'une capacité MSM se caractérise par un plateau pour la zone d'accumulation, une pente pour la déplétion, puis on peut retrouver une pente et un plateau pour la zone d'inversion à basse fréquence, ou rester dans une zone de basse capacité à haute fréquence, ou encore continuer de baisser en capacité dans le cas de déplétion profonde. Le sens de la caractéristique C(V) dépend du type de dopage : n ou p.

B] C(V) d'une capacité Métal/Isolant/Semiconducteur (MIS)

Dans cette section l'isolant est considéré comme DEO idéal dans un premier temps, puis on ajoutera des défauts au DEO idéal au fur et à mesure lorsque cela sera nécessaire.

B - 1] Exemple du substrat p

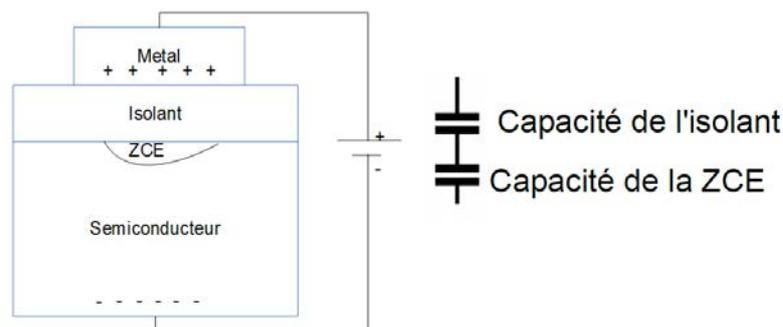


FIGURE I.2 – A gauche : capacité MIS. A droite : modèle électrique.

Prenons l'exemple d'un substrat p. Lorsque l'on polarise la capacité négativement, les trous se rapprochent du métal. Il y a donc accumulation de charge. La capacité est une celle de l'isolant : C_{is} .

Lorsque l'on polarise la capacité positivement (figure I.2), les trous se recombinent avec les électrons. Il y a création d'une Zone de Charge d'Espace (ZCE). On modélise alors la capacité MIS par deux condensateurs en série : un pour l'isolant, C_{is} , et l'autre pour la ZCE du semiconducteur, C_{ZCE} . On a donc :

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_{is}} + \frac{1}{C_{ZCE}} \Rightarrow C_{eq} = \frac{C_{is}C_{ZCE}}{C_{is} + C_{ZCE}} < C_{is} \quad (I.1)$$

Ceci est représenté sur la figure I.3(a). Dans le cas d'un substrat dopé n, on obtient donc exactement l'inverse, comme sur la courbe expérimental I.3(b).

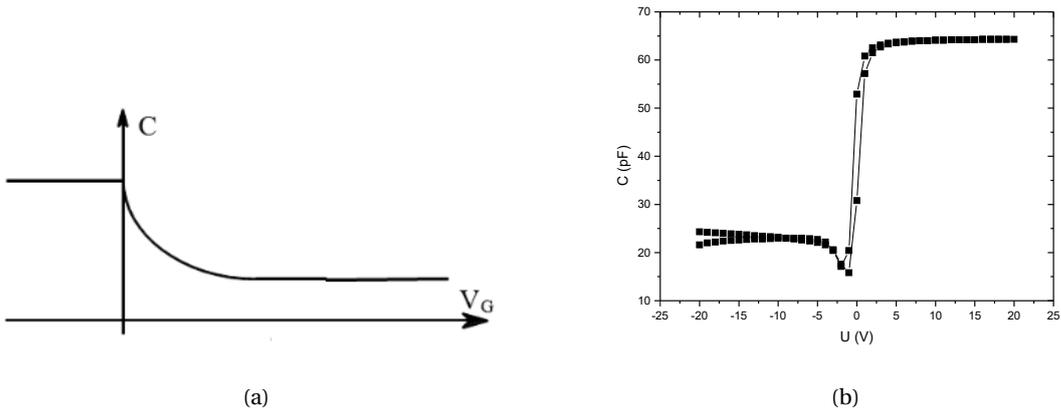


FIGURE I.3 – (a) Courbe C(V) idéale pour un substrat de silicium dopé p. (b) Exemple d'une courbe expérimentale C(V) d'un échantillon Si/SiO₂/W. Le Si est dopé n, la couche de SiO₂ est élaborée par oxydation thermique et le W par pulvérisation cathodique.

B - 2] Défauts : charges fixes et charges mobiles

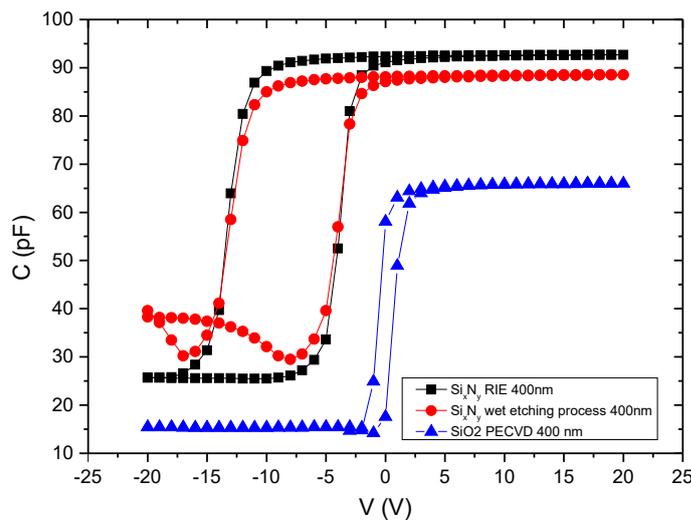


FIGURE I.4 – 3 exemples de condensateurs MIS.

Lors du dépôt, il est possible que se déposent des charges fixes dans l'isolant. Ces charges fixes sont visibles sur les courbes lors de la décharge de la capacité, qui se ne se fait plus à 0 V, mais à une tension négative. C'est le cas de la courbe triangle/bleue sur la figure I.4. On a alors formation d'un cycle d'hystérésis. Dans le cas de charges fixes, on parle de cycle d'hystérésis « anormale ».

Si l'isolant renferme des charges positives mobiles (e.g. lacunes d'oxygène) en polarisant négativement la structure, les charges seront attirées sous l'électrode et elles n'auront aucun effet sur la courbe $C(V)$. Si, par contre, on polarise positivement, les charges seront repoussées contre l'interface et la courbe $C(V)$ sera décalée vers les tensions négatives. On a alors une d'hystérésis dite "normale".

Que ce soit dans le cas des charges mobiles ou des charges fixes, on a toujours un décalage vers les tensions négatives, lorsque le substrat est dopé n, mais cet effet, dans le cas des charges mobiles, est visible à l'allée, alors que dans le cas des charges fixes, il est visible au retour.

Cet effet est utilisé pour les disques durs SSD par exemple.

Enfin, cette technique permet aussi de mesurer l'amplitude du dopage.

B - 3] Mesure de la capacité et nature du dopage

B - 4] Charges fixes et charges mobiles

Pour réaliser des mémoires FeFET ou NC-FET, il existe plusieurs architectures possibles, mais la plus simple à laquelle on puisse penser est celle d'un transistor MOSFET où l'on a remplacé l'oxyde par un ferroélectrique. Donc on a besoin d'une grille dont l'architecture est une capacité MFS pour Métal/Ferroélectrique/Semiconducteur. En conséquence, on dépose directement HZO sur silicium. Suite à nos expériences précédentes, il a été choisi de réaliser la capacité MFS avec le procédé de fabrication de l'échantillon mesa. Ce procédé est décrit sur la figure I.5.

Notons que, pour accéder à la BE, on conserve notre silicium très fortement dopé et ayant la résistivité d'un métal.

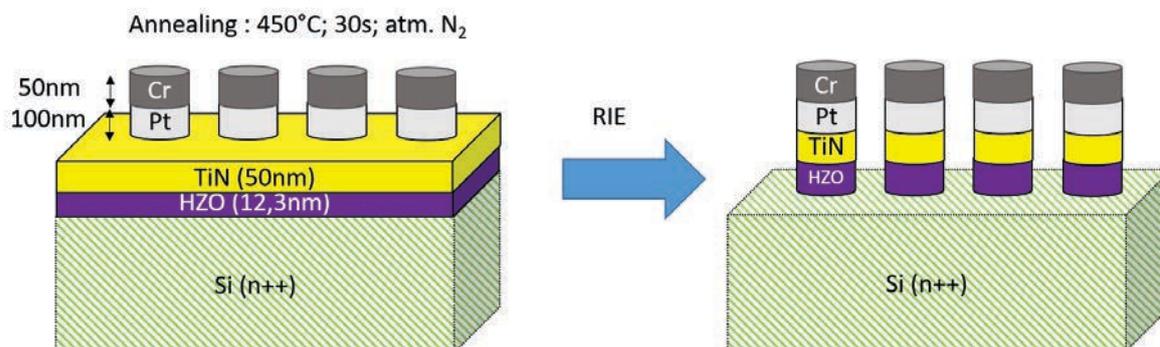


FIGURE I.5 – Architecture des 2 échantillon MFS.

C] Caractérisation structurale

La capacité MFS a été caractérisée par GIXRD. La figure I.6 présente ces résultats.

Sur la figure I.6, il semble qu'on n'aperçoive que des pics de la phase orthorhombique/tétraгонаle comme c'était le cas pour la fabrication de l'échantillon mesa.

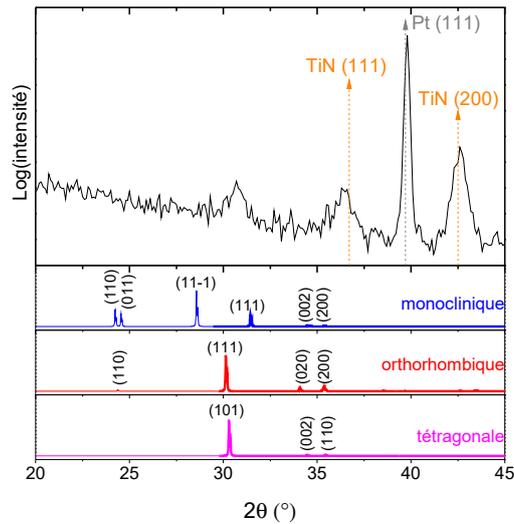


FIGURE I.6 – Diffractogrammes obtenus par GIXRD pour la capacité MFS

D] Caractérisation électrique

On continue les caractérisations par des $C(V)$ représentées sous la forme de $\epsilon_r(E)$ sur la figure I.7. Les $C(V)$ sont réalisées comme dans la partie B - 3)a].

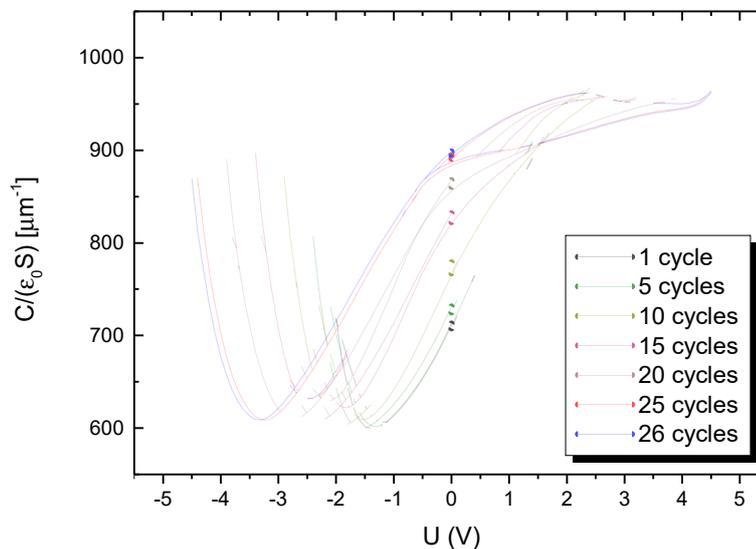


FIGURE I.7 – Capacité sur la surface et la permittivité diélectrique du vide en fonction de la tension pour un condensateur MIS Si(n+)/HZO(12,3nm)/TiN après RIE.

Remarquons tout d'abord que l'on a tracé $\frac{C}{\epsilon_0 \times S}$ en fonction de la tension, contrairement au condensateur MIM où nous traçons $\epsilon_r(E)$, car comme expliqué dans les sections précédentes, il faut prendre en compte la ZCE pour une capacité MIS.

On constate que la courbe est bien celle d'un substrat n. Cette courbe ne semble pas trop avoir de charges fixes et mobiles lors du premier cycle, mais elle se décale ensuite vers les négatifs. Ce décalage est censé être celui de charges fixes si ce décalage s'opère à l'allée et charges mobiles si le décalage s'opère au retour. Sur notre courbe, on voit que la courbe se décale vers les négatifs lors de l'augmentation du nombre de cycles et l'augmentation de l'ouverture du cycle semble laisser penser à une augmentation du nombre de charges à la fois fixes et mobiles au cours du cyclage. Il est aussi probable qu'il y ait encore une couche

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>
© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

diélectrique de SiO₂ entre le Si et HZO qui encaisse une partie du champ. A ceci, il semble qu'un effet ferroélectrique se superpose. Cet effet n'est pas très visible à 2 V, puisqu'on est très proche du champ coercitif. On le voit beaucoup mieux à ±4,4V. Il n'est donc pas si évident de séparer les différentes contributions à l'obtention de cette courbe.

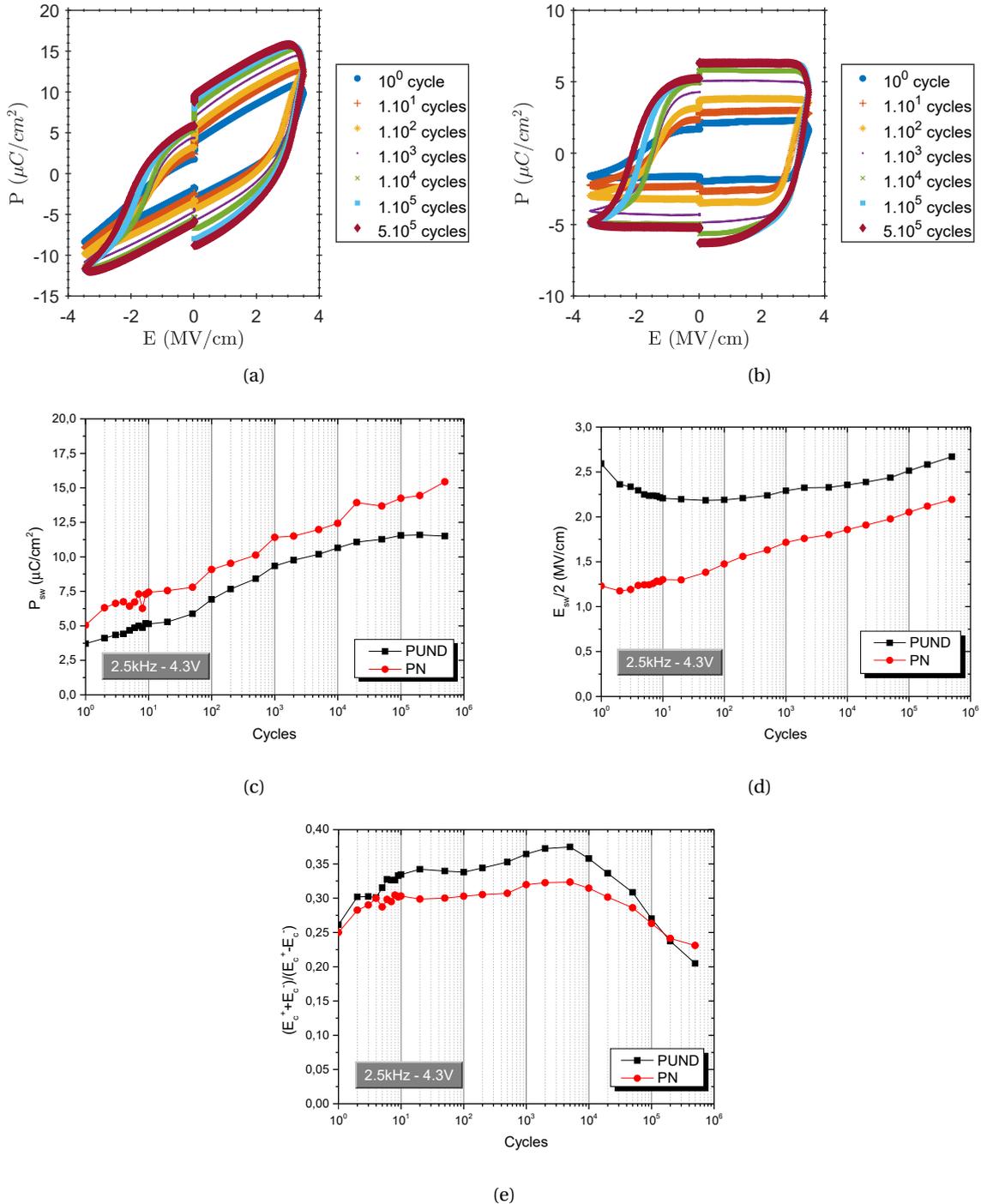


FIGURE I.8 – Résultats des tests d'endurance pour l'échantillon MFS.

Vérifions que l'échantillon est ferroélectrique par des tests d'endurance. Les résultats des tests présentés figure I.8 sont donnés pour des impulsions¹ rectangulaires bipolaires de 4,3 V et 2,5 kHz². Avec la méthode RIE, pour l'échantillon mesa, nous avons vu que nous n'avions plus de double pic pour de forts champs (cf. VI, sous-section D - 2]). C'est aussi le cas pour la capacité MFS.

Sur les figures I.8(a) et (b), on observe clairement une dissymétrie entre une électrode et l'autre. On a une hystérésis bien dessinée côté négatif de la courbe P(E), tandis que l'on a une courbe plus élargie de l'autre côté qui n'est peut-être pas induite que par les fuites mais aussi par le matériau, comme c'était le cas pour W.

Ensuite, sur la figure I.8(c), on peut voir un effet wake-up. Contrairement à l'échantillon mesa, cette fois-ci, l'effet est plutôt fort. On arrive à atteindre une P_{sw} supérieure à celle atteinte pour certains échantillons MFM. Notons que, si la courbe de P_{sw} extraites des mesures PUND se stabilise, celle issue des mesures PN ne cesse d'augmenter à cause de l'augmentation drastique des fuites avant claquage.

Sur la figure I.8(d), on peut voir une diminution de $E_{sw}/2$ pour les mesures PUND et une augmentation pour les mesures PN. Ceci est cohérent avec ce qui a été précédemment observé. Mais ensuite, on observe une augmentation de $E_{sw}/2$, ce qui n'a été observé sur aucun autre échantillon jusqu'ici. Ceci est probablement dû à la forme dissymétrique de la courbe.

Enfin, pour les deux types de mesures, on observe des courbes très similaires de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ comme sur l'échantillon mesa. On voit que la courbe se décale vers les postifs, puisque le dernier état programmé est un état négatif sur le cyclage comme sur la mesure (impulsion D de la mesure PUND). La courbe tend à se symétriser à partir de 10^4 cycles jusqu'au claquage, ce qui conduit à une diminution de $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$.

Des mesures complémentaires, ainsi que la fabrication d'autres échantillons s'avèreraient nécessaires pour comprendre complètement le comportement de cet échantillon.

1. Le terme impulsion tel qu'il est employé ici a été défini au chapitre II, paragraphe D - 5)c.α]

2. fréquence donnée selon la convention DHM

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexe J

Modèle de rétention

A] Modèle lin-log

Comme on peut le voir sur la figure J.1, le modèle lin-log est un simple ajustement linéaire de la courbe $P_{sw}[\log(t)]$ modélisée par la fonction :

$$y = a \times x + b \quad (J.1)$$

Ce qui correspond alors à :

$$P_{sw}[\log(t)] = a \times \log(t) + P_{sw}(t=0) \quad (J.2)$$

où a est une constante.

B] Modèle log-log

Pour le modèle log-log, au départ, je souhaitais modéliser la courbe $P_{sw}[\log(t)]$ par la courbe d'équation :

$$y = Ae^{R_0 x} + y_0 \quad (J.3)$$

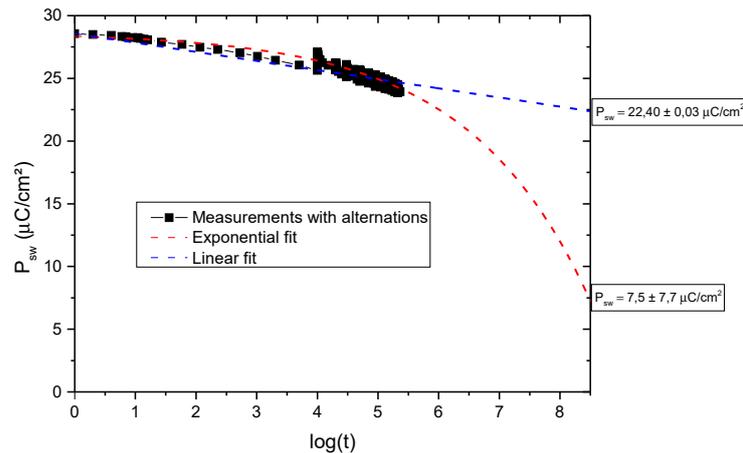


FIGURE J.1 – Ajustements des modèles lin-log et log-log d'une courbe de rétention avec alternance pour l'échantillon de référence (cf. chapitre VII). La modélisation donne une erreur acceptable pour l'ajustement du modèle lin-log, mais pas pour l'ajustement du modèle log-log.

Or, l'erreur sur P_{sw} après 10 ans est parfois beaucoup trop grande lorsque l'on fait ceci. C'est par exemple le cas pour la figure J.1 où on trouve après 10 ans $P_{sw} = 7,5 \pm 7,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour l'ajustement du modèle log-log. Et ceci en dépit du fait que pour la courbe J.1, $\chi^2 \approx 0,05$ et $R^2 \approx 0,92$ pour l'ajustement du modèle log-log. Pour minimiser cette erreur, on cherche alors à se ramener à un fit linéaire, i.e. :

$$\begin{aligned}
 y - y_0 = Ae^{R_0 x} &\iff y_0 - y = -Ae^{R_0 x} \\
 &\iff \ln(y_0 - y) = \ln(-A) + R_0 x
 \end{aligned}
 \tag{J.4}$$

On représente donc $\ln(y_0 - y)$ en fonction de x pour se ramener à une fonction linéaire. On rappelle alors que :

- $y_0 = P_{sw}(t=0)$
- $y = P_{sw}[\log(t)]$
- $x = \log(t)$

Or, lorsque l'on représente $\ln(y_0 - y)$ en fonction de x , cela donne la figure J.2.

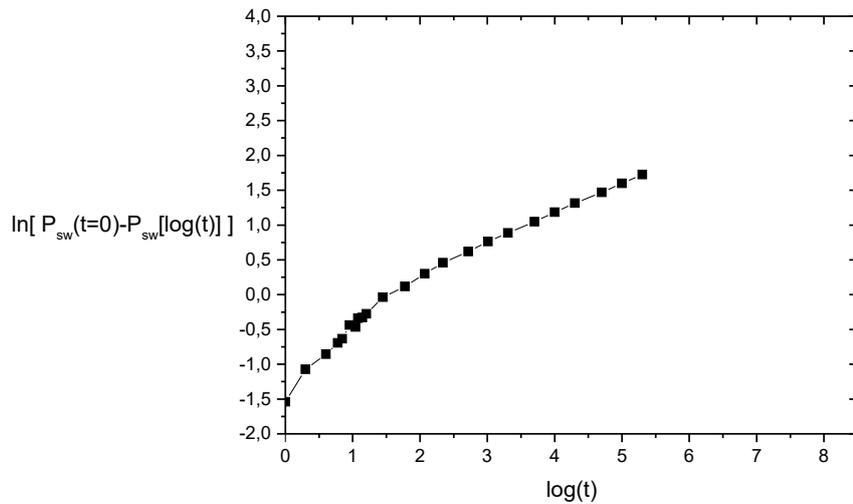


FIGURE J.2 – Représentation de $\ln(y_0 - y)$ en fonction de x . Ici, on a tracé la courbe pour le test de rétention de l'échantillon de référence (cf. chapitre VII) sans alternance.

Cependant, sur la figure J.1, la courbe ressemble plus à une fonction à plusieurs exponentielles comme illustrée sur la figure J.3 où l'on a représenté : $f(x) = -\ln(Ae^{Kx} + Be^{K'x})$ avec A, B, K et K' des constantes.

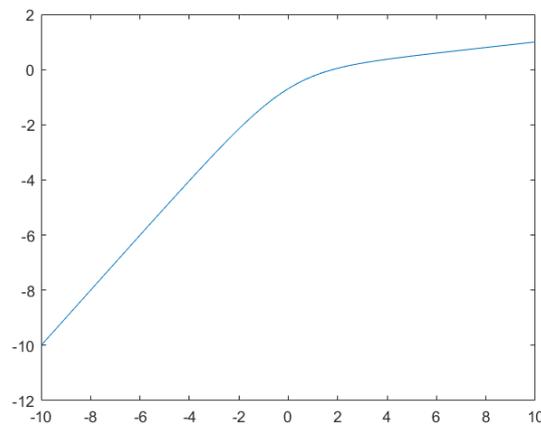


FIGURE J.3 – Représentation de $-\ln(Ae^{Kx} + Be^{K'x})$ en fonction de x .

Supposons, dans un premier temps, qu'il n'y ait que deux fonctions exponentielles. On le justifiera par la suite. On peut alors modéliser la fonction par :

$$\ln(y_0 - y) = -\ln(Ae^{Kx} + Be^{K'x}) \tag{J.5}$$

On cherche ensuite à analyser cette fonction. Notons alors que :

$$-\ln(Ae^{Kx} + Be^{K'x}) = \ln\left(\frac{1}{Ae^{Kx} + Be^{K'x}}\right) \quad (J.6)$$

On doit donc analyser ce qu'il y a dans le logarithme :

$$\frac{1}{Ae^{Kx} + Be^{K'x}} = \frac{A^{-1}e^{-Kx}}{1 + \frac{B}{A}e^{(K-K')x}} = \frac{B^{-1}e^{-K'x}}{1 + \frac{A}{B}e^{(K'-K)x}} \quad (J.7)$$

Si $K > K'$ ou $K' > K$, alors on peut donner un équivalent de la fonction lorsque $x \rightarrow +\infty$ et $x \rightarrow -\infty$. Prenons l'exemple de $K > K'$:

$$\frac{A^{-1}e^{-Kx}}{1 + \frac{B}{A}e^{(K-K')x}} \underset{x \rightarrow -\infty}{\sim} A^{-1}e^{-Kx} \quad (J.8)$$

car : $K - K' > 0$.

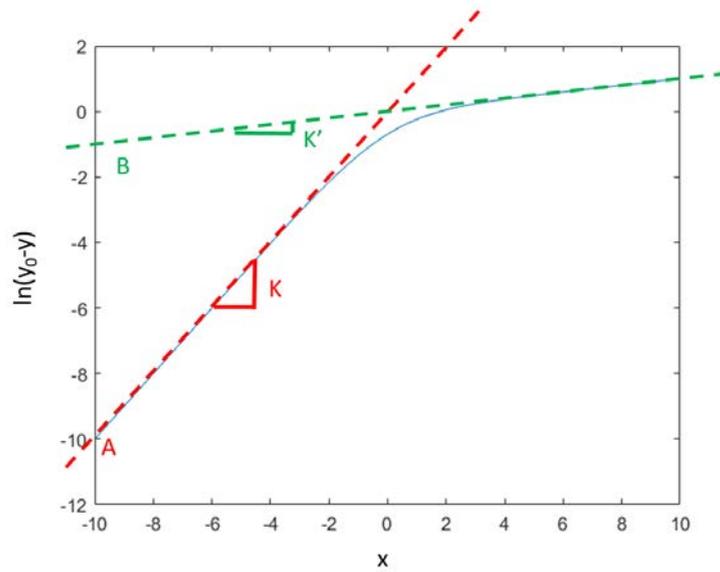
$$\frac{B^{-1}e^{-K'x}}{1 + \frac{A}{B}e^{(K'-K)x}} \underset{x \rightarrow -\infty}{\sim} B^{-1}e^{-K'x} \quad (J.9)$$

car : $K' - K < 0$.

En conclusion, si : $\ln(y_0 - y) = -\ln(Ae^{Kx} + Be^{K'x})$ et $K > K'$, alors :

$$\begin{cases} \ln(y_0 - y) \underset{x \rightarrow -\infty}{\sim} -\ln\left(\frac{e^{-Kx}}{A}\right) = Kx + A \\ \ln(y_0 - y) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} K'x + B \end{cases} \quad (J.10)$$

Ceci nous donne les deux asymptotes de la courbe J.3 telles que représentées sur la nouvelle figure J.4



Or, dans notre cas on cherche à savoir combien vaut P_{sw} après 10 ans, i.e. combien vaut y lorsque $x \approx 8,3$ ($\log(t = 10\text{ans}) \approx 8,3$). Donc il suffit d'effectuer un ajustement linéaire sur la 2^{ème} partie de la courbe, i.e. la partie $K'x + B$ et on calcule $P_{sw}(t = 10\text{ans})$ avec les paramètres K' et B trouvés par le fit pour $x = 8,3$.

D'une part, ceci minimise l'erreur, d'autre part, même si on avait plusieurs exponentielles (plus que 2), avec pour constantes K_i et A_i , i étant un entier correspondant aux nombres d'exponentielles, alors les asymptotes resteraient a priori celles de la plus grande valeur de K_i pour l'asymptote lorsque x tend vers moins l'infini et la plus faible valeur de K_i pour l'asymptote lorsque x tend vers plus l'infini. Donc pour connaître $P_{sw}(t=10\text{ans})$, il n'est pas nécessaire de savoir si il y a plus que deux exponentielles dans la fonction $\ln(y_0 - y)$.

Pour résumer, supposons maintenant qu'il y ait plusieurs exponentielles, alors on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 P_{sw} &= y_0 + A_1 e^{K_1 x} + A_2 e^{K_2 x} + \dots + A_n e^{K_n x} \\
 &= y_0 + \sum_{i=1}^n A_i e^{K_i x}
 \end{aligned} \tag{J.11}$$

$\forall n \in \mathbb{N}$, les asymptotes sont données par :

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow -\infty} P_{sw} = y_0 + A_i e^{K_i x} \text{ avec } i \in \mathbb{N} \text{ tel que } K_i = \sup_{1 \leq i \leq n} (K_i) \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} P_{sw} = y_0 + A_i e^{K_i x} \text{ avec } i \in \mathbb{N} \text{ tel que } K_i = \inf_{1 \leq i \leq n} (K_i) \end{cases} \tag{J.12}$$

Enfin, remarquons que lorsque l'on a modélisé par une simple exponentielle, on avait A négatif. Donc il est important de comprendre que pour la modélisation à deux exponentielles, on a :

$$y = y_0 - [|A_1| e^{K_1 x} + |A_2| e^{K_2 x}] \tag{J.13}$$

Avec cette écriture, on comprend mieux pourquoi la fonction décroît. Rappelons alors que :

- $y = P_{sw} [\log(t)]$
- $y_0 = P_{sw}(t = 0)$, que l'on notera $P_{sw}(0)$
- $x = \log(t)$

Ainsi, en remplaçant dans l'équation, on a :

$$P_{sw} [\log(t)] = P_{sw}(0) - [|A_1| e^{K_1 \log(t)} + |A_2| e^{K_2 \log(t)}] \tag{J.14}$$

Enfin, rappelons que :

$$e^{a \ln(x)} = x^a \text{ et } \log(t) = \frac{\ln(t)}{\ln(10)} \tag{J.15}$$

On en conclut que pour le modèle à deux exponentielles, on a :

$$P_{sw} [\log(t)] = P_{sw}(0) - [|A_1| t^{K_1 / \ln(10)} + |A_2| t^{K_2 / \ln(10)}] \tag{J.16}$$

En généralisant à plusieurs exponentielles :

$$\begin{cases} P_{sw} [\log(t)] = P_{sw}(0) - [|A_1| t^{K_1 / \ln(10)} + |A_n| t^{K_n / \ln(10)}] + \sum_{i=2}^{n-1} A_i t^{K_i / \ln(10)} \\ \text{avec } K_1 = \inf_{1 \leq i \leq n} (K_i) \text{ et } K_n = \sup_{1 \leq i \leq n} (K_i) \end{cases} \tag{J.17}$$

Le signe de A_i pour $i \neq \{1, n\}$ est inconnu.

C] Estimation de l'erreur pour les deux modèles

C - 1] Cas général

Dans le cas général, on peut estimer que l'erreur sur la modélisation d'une fonction de plusieurs variables vaut :

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \Delta x_n \tag{J.18}$$

C - 2] Modèle lin-log

Pour le modèle lin-log, cela revient à ce que :

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial y}{\partial b} \right| \Delta b = x \times \Delta a + \Delta b \tag{J.19}$$

Rappelons alors que l'on a :

- $x = \log(t)$
- $y = P_{sw}[\log(t)]$

$$— b = P_{sw}(t = 0)$$

Or, on connaît à 100% la valeur de $P_{sw}(t = 0)$. Donc il n'y a pas d'erreur dessus et donc $\Delta b = 0$. Ensuite on cherche la valeur au bout de 10 ans. Or, $\log(10 \text{ ans}) \approx 8,3$. Au final l'erreur sur $P_{sw}(t = 10 \text{ ans})$ vaut donc :

$$\Delta P_{sw}(t = 10 \text{ ans}) = 8,3 \times \Delta a \quad (\text{J.20})$$

Et Δa est directement donnée par notre logiciel.

C - 3] Modèle log-log

En suivant le même raisonnement que pour le modèle lin-log et en l'appliquant à l'équation J.10, on a :

$$\Delta \ln(y_0 - y) = x \times \Delta K' + \Delta B \quad (\text{J.21})$$

$\Delta K'$ et ΔB sont données par le logiciel, il suffit alors de remplacer x par 8,3 et y_0 et y par leurs valeurs et de passer à l'exponentielle. Notons uniquement que, là aussi, on considère qu'il n'y a pas d'erreur sur $y_0 = P_{sw}(t = 0)$.

Annexe K

Comparaison avec les condensateurs MFM à base de titano-zirconate de plomb

Les pérovskites ne peuvent pas, à l'heure actuelle, être utilisées pour des épaisseurs aussi faibles que celles utilisées jusqu'ici avec HZO, le Pb contenu dans un matériau comme PZT est toxique, et enfin il y a des avantages d'ordre économique et géopolitique à utiliser HZO. Néanmoins, nous avons admis, jusqu'ici, que certains problèmes rencontrés avec HZO ne se posaient pas avec les pérovskites ferroélectriques tels que :

- Une endurance trop faible
- Un fort imprint
- Un champ coercitif trop fort

Nous allons le démontrer dans cette section.

Il faudra faire attention néanmoins à ne pas pousser la comparaison trop loin. Le PZT que nous allons étudier est monocristallin ou texturé et déposé sur SRO. Un PZT industriel aurait tendance à être polycristallin et déposé sur Pt. Celui-ci fait 100nm.

Enfin, nous n'avons pas pu procéder dans le temps qui m'était imparti à des tests de rétention sur cet échantillon.

A] Tests d'endurance

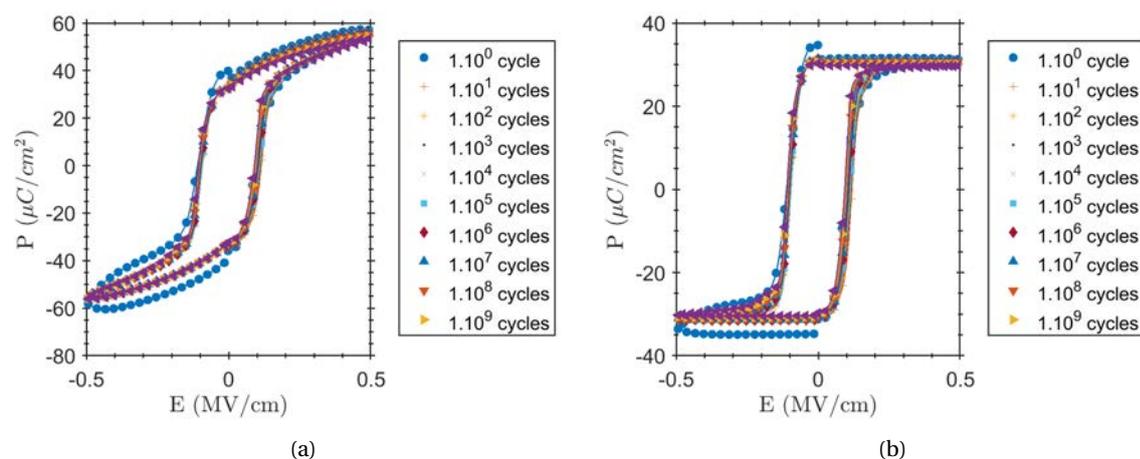


FIGURE K.1 – Caractéristique $P(E)$ en fonction du nombre de cycles pour SRO/PZT/SRO.

Le titano-zirconate de plomb est l'archétype du matériau ferroélectrique. Il est étudié depuis de nombreuses années et présente des propriétés bien connues et assez bien comprises. Pour des applications, il présente néanmoins des défauts qui ont déjà été évoqués au chapitre IV, section A - 1].

Un important travail avait été mené au laboratoire sur les $C(V)$ et $I(V)$, ainsi que sur le dépôt de différentes électrodes. [89] On va donc surtout étudier les tests d'endurance et de rétention sur un PZT 20/80 et comparer les tendances et performances avec HZO.

On commence par regarder les caractéristiques $P(E)$ relevées pour les paramètres suivants :

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI057/these.pdf>

© [J. Bouaziz], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

- $U_{cycle} = U_{mes} = 5V$
- $f_{cycle} = 1\text{ MHz}$ si rien n'est indiqué et $2,5\text{ kHz}$ lorsque cela est indiqué
- $f_{mes} = 2,5\text{ kHz}$

Tout d'abord sur la figure K.1, la valeur de P_{sw} à 10^{10} cycles n'est pas représentée, car le PZT commençait à fuir de façon importante. De façon générale, les courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué sont beaucoup plus importants sur PZT que sur HZO. On peut le voir en comparant les résultats de [89] sur PZT que l'on compare aux résultats pour HZO obtenus au chapitre V, section B - 5]. Le HZO fuit finalement très peu lorsque l'on tient compte de la faible épaisseur que nous employons. Mais comme l'épaisseur de PZT est de 100 nm, et que le champ coercitif de PZT est d'un ordre de grandeur plus faible que celui du HZO, cela permet d'utiliser des champs électriques qui sont très supérieurs à son champ coercitif par rapport à HZO. Ici, le champ coercitif est d'environ 1000 kV/cm et on applique un champ de 5000 kV/cm, soit $5 \times \frac{E_{sw}}{2}$. L'échantillon est donc complètement saturé, d'où des courbes P(E) beaucoup plus pincées.

Ensuite, on remarque que l'endurance est beaucoup plus élevée. On dépasse les 10^9 cycles nécessaires à une application industrielle.

On regarde ensuite plus dans le détail les paramètres d'endurance. La figure K.1 permet de comprendre que la fatigue du début, que l'on voit sur la figure K.2, est un artefact. En fait, c'est la fuite qui est mal compensée au début et qui est bien compensée par la suite.

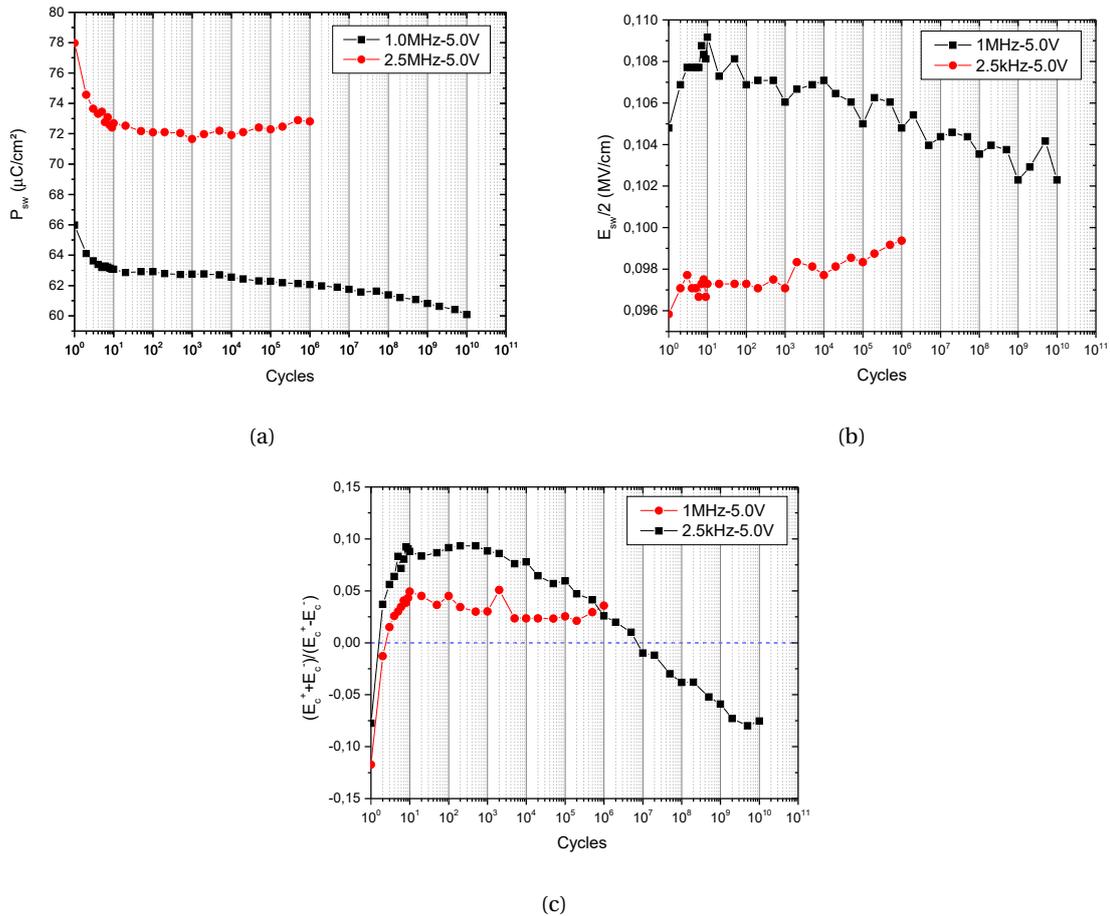


FIGURE K.2

La figure K.2(a) montre que, compte tenu de la valeur de P_{sw} qui est presque deux fois supérieure à la valeur de P_{sw} pour HZO, la variation de P_{sw} qui est soit due à des problèmes de fuites mal compensées au début, soit à des problèmes de fuites liées à la fatigue ensuite, reste marginale par rapport à HZO. Autrement dit, pour une application FRAM, le pourcentage de variation de P_{sw} est négligeable et bien adapté à une application industrielle. On n'observe pas d'effet wake-up.

Les oscillations de $E_{sw}/2$, figure K.2(b), sont relativement faibles, inférieures à 7% alors que cette variation peut atteindre jusqu'à 50% pour nos pires échantillons (à titre d'exemple : $\approx 35\%$ pour l'échan-

tillon NamLab/LETI, $\approx 15\%$ pour l'échantillon mesa...), bien que, pour HZO, cela dépende grandement des conditions de contrainte électrique utilisées.

La faible valeur des E_c sur PZT ne gêne pas pour une FRAM, mais rend, pourtant, impossible une application FeFET comme nous l'avons vu au chapitre IV, section A - 1)g).

Enfin, figure K.2(c), on voit que $\frac{E_c^+ + E_c^-}{E_c^+ - E_c^-}$ a des valeurs ridicules en comparaison des valeurs obtenues avec HZO. Il y a donc une stabilité de la fenêtre d'hystérésis beaucoup plus grande qu'avec HZO.

B] Conclusion sur la comparaison avec PZT

A l'heure actuelle, aucune pérovskite ne peut être utilisée dans une technologie de nœud inférieur ou égal à 90 nm à cause de problème d'intégration et de fuites d'une part, et dans le cas des FeFET, d'autre part, à cause d'un trop faible champ coercitif.

Cependant, les pérovskites sur des couches épaisses (>15 nm) ne présentent pas les mêmes défauts que HZO : l'endurance dépasse largement les 10^9 cycles et on a une très faible dérive de P_r et E_c . Ceci laisse penser qu'il sera peut-être possible, un jour, pour HZO, d'atteindre ces performances.

Bibliographie

C] Communications et sources manuscrites

- [1] Trudy Govier. What is acknowledgement and why is it important? 1999.
- [2] Patrick Puzo. Cours d'électromagnétisme. Université Paris-Sud, 2012. Magistère de Physique Fondamentale d'Orsay.
- [3] Abdelkader Souifi. Avancées en nanoélectronique pour relever les défis énergétiques, démographiques et de diversification des fonctions sur puces cmos. Tutoriale de l'Ecole Doctorale n°160 : Electronique, Electrotechnique et Automatique (EEA), 2016. INSA de Lyon.
- [4] Arnaud Bournel. Cours de physique des composants semiconducteurs. Université Paris-Sud, 2014-2015. Master Nanoscience.
- [5] Pierre BARBERIS. Métallurgie du zirconium et du hafnium. *Techniques de l'ingénieur*, 2016.
- [6] Joseph Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical review*, 17(4): 475, 1921.
- [7] H.F. Dylla and Steven T. Corneliussen. John ambrose fleming and the beginning of electronics. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 23(4): 1244–1251, 2005.
- [8] Louis N. Ridenour. Computer memories. *Scientific American*, 192(6):92–101, 1955.
- [9] Sayeef Salahuddin and Supriyo Datta. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices. *Nano letters*, 8(2):405–410, 2008.
- [10] T.S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, and U. Böttger. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. *Applied Physics Letters*, 99(10):102903, 2011.
- [11] Joseph T Evans and Richard Womack. An experimental 512-bit nonvolatile memory with ferroelectric storage cell. *IEEE journal of solid-state circuits*, 23(5):1171–1175, 1988.
- [12] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 8^e edition, 2004.
- [13] S.M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, oct 2006. ISBN 9780470068328. doi: 10.1002/0470068329. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/0470068329>.
- [14] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. OUP Oxford, 2001. ISBN 9780198507789. URL <https://books.google.fr/books?id=p6ruJH8C84kC>.
- [15] Louahadj L. *Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium*. PhD thesis, Université de Lyon, Ecole Centrale de Lyon, Ecole doctorale Matériaux, 2014.
- [16] G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi. Dielectric properties of lead zirconate. *Physical Review*, 84(3):476–481, 1951. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.84.476.
- [17] Nicolas Menou. *Technologie FeRAM : fiabilité et mécanismes de défaillance de condensateurs ferroélectriques élémentaires et intégrés*. PhD thesis, Université du Sud - Toulon - Var, 2005.

- [18] Tony Schenk, Milan Pešić, Min Hyuk Park, Michael Hoffmann, Halid Mulaosmanovic, Claudia Richter, Franz Fengler, Stefan Slesazek, Uwe Schroeder, S Mueller, and Thomas Mikolajick. 10 years fluorite-type ferroelectrics – a survey (invited), 04 2017.
- [19] Hang-Ting Lue, Chien-Jang Wu, and Tseung-Yuen Tseng. Device modeling of ferroelectric memory field-effect transistor (femfet). *IEEE transactions on electron devices*, 49(10):1790–1798, 2002.
- [20] David J Frank, Paul M Solomon, Catherine Dubourdieu, Martin M Frank, Vijay Narayanan, and Thomas N Theis. The quantum metal ferroelectric field-effect transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(6):2145–2153, 2014.
- [21] Mickaël Anoufa. *Nanocomposites et effet de dimensionnalité pour le stockage de l'énergie*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2012.
- [22] Marie Minvielle. *Etude de la commutation résistive d'oxydes binaires (HfO₂, TiO₂) élaborés par dépôt par jets moléculaires et intégrés dans des dispositifs de type memristifs métal-oxyde-métal: effets du dopage et de l'implantation*. PhD thesis, Lyon, 2017.
- [23] Pablo Vales-Castro, Romain Faye, Miquel Vellvehi, Youri Nouchokgwe, Xavier Perpinà, JM Caicedo, Xavier Jordà, Krystian Roleder, Dariusz Kajewski, Amador Perez-Tomas, et al. Origin of the large negative electrocaloric effect in antiferroelectric pbzro₃. *arXiv preprint arXiv:2009.02184*, 2020.
- [24] Michael Hoffmann, Franz PG Fengler, Melanie Herzig, Terence Mittmann, Benjamin Max, Uwe Schroeder, Raluca Negrea, Pintilie Lucian, Stefan Slesazek, and Thomas Mikolajick. Unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer. *Nature*, 565(7740):464, 2019.
- [25] JA Kittl, J-P Locquet, M Houssa, and VV Afanasiev. A critical analysis of models and experimental evidence of negative capacitance stabilization in a ferroelectric by capacitance matching to an adjacent dielectric layer. *arXiv preprint arXiv:2003.00424*, 2020.
- [26] JA Kittl, M Houssa, VV Afanasiev, and J-P Locquet. Comment on " unveiling the double-well energy landscape in a ferroelectric layer". *arXiv preprint arXiv:2003.00426*, 2020.
- [27] Muhammad A Alam, Mengwei Si, and Peide D Ye. A critical review of recent progress on negative capacitance field-effect transistors, 2019.
- [28] Hiroshi Ishiwara, Masanori Okuyama, and Yoshihiro Arimoto. *Ferroelectric random access memories: fundamentals and applications*, volume 93. Springer Science & Business Media, 2004.
- [29] Louis Royer. Recherches expérimentales sur l'épithaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 51:7–154, 1928.
- [30] Chris Harr. Pioneers of computing, the history of computing project, « ambrose j. fleming biography », April 2003. URL http://www.thocp.net/biographies/fleming_ambrose.htm.
- [31] Gordon E Moore et al. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 1965.
- [32] Gordon E Moore et al. Progress in digital integrated electronics. In *Electron Devices Meeting*, volume 21, pages 11–13, 1975.
- [33] John Bardeen and Walter H Brattain. The transistor, a semiconductor triode. *Proceedings of the IEEE*, 86(1):29–30, 1998.
- [34] Lilienfeld Julius Edgar. Method and apparatus for controlling electric currents, January 28 1930. US Patent 1,745,175.
- [35] Frank M Wanlass and C T Sah. Nanowatt logic using field-effect metal-oxide semiconductor triodes. In *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, pages 637–638. World Scientific, 1991.
- [36] Khaled Ahmed and Klaus Schuegraf. Transistor wars. *IEEE Spectrum*, 48(11):50–66, 2011.

- [37] Robert H Dennard, Fritz H Gaensslen, V Leo Rideout, Ernest Bassous, and Andre R LeBlanc. Design of ion-implanted mosfet's with very small physical dimensions. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 9(5):256–268, 1974.
- [38] Robert H Dennard. Field-effect transistor memory, June 4 1968. US Patent 3,387,286.
- [39] Fujio Masuoka, Masamichi Asano, Hiroshi Iwahashi, Teisuke Komuro, and Shinichi Tanaka. A new flash e² prom cell using triple polysilicon technology. In *1984 International Electron Devices Meeting*, pages 464–467. IEEE, 1984.
- [40] Fujio Masuoka, Masaki Momodomi, Yoshihisa Iwata, and Riichiro Shirota. New ultra high density eeprom and flash eeprom with nand structure cell. In *1987 International Electron Devices Meeting*, pages 552–555. IEEE, 1987.
- [41] Fujio Masuoka and Hisakazu Iizuka. Semiconductor memory device and method for manufacturing the same, July 23 1985. US Patent 4,531,203.
- [42] Guillaume Gay. *Nanocrystals for flash memories : multilayers, metallics and organized*. Theses, Université de Grenoble, July 2012. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00843133>.
- [43] Dudley Allen Buck. Ferroelectrics for digital information storage and switching. Technical report, MIT Digital Computer Laboratory, 1952.
- [44] Sarita Thakoor, E Olson, and RH Nixon. Optically addressed ferroelectric memory and its applications. *Integrated Ferroelectrics*, 4(3):257–269, 1994.
- [45] L Esaki, RB Laibowitz, and PJ Stiles. Polar switch. *IBM Tech. Discl. Bull*, 13(2161):114, 1971.
- [46] Victor V Zhirnov and Ralph K Cavin. Negative capacitance to the rescue? *Nature Nanotechnology*, 3(2):77–78, 2008.
- [47] James D Meindl, Qiang Chen, and Jeffrey A Davis. Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration. *Science*, 293(5537):2044–2049, 2001.
- [48] M Ye Zhuravlev, Renat F Sabirianov, SS Jaswal, and Evgeny Y Tsybmal. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 94(24):246802, 2005.
- [49] Vincent Garcia and Manuel Bibes. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nature communications*, 5:4289, 2014.
- [50] J Frenkel. On the electrical resistance of contacts between solid conductors. *Physical Review*, 36(11):1604, 1930.
- [51] D Pantel, S Goetze, D Hesse, and M Alexe. Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions. *Nature materials*, 11(4):289–293, 2012.
- [52] Duygu Kuzum, Shimeng Yu, and HS Philip Wong. Synaptic electronics: materials, devices and applications. *Nanotechnology*, 24(38):382001, 2013.
- [53] AS Mischenko, Qi Zhang, JF Scott, RW Whatmore, and ND Mathur. Giant electrocaloric effect in thin-film pbzr_{0.95}ti_{0.05}o₃. *Science*, 311(5765):1270–1271, 2006.
- [54] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Johannes Mueller, Alfred Kersch, Uwe Schroeder, Thomas Mikolajick, et al. Ferroelectricity and antiferroelectricity of doped thin hfo₂-based films. *Advanced Materials*, 27(11):1811–1831, 2015.
- [55] Gael Sebald, Daniel Guyomar, and Amen Agbossou. On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting. *Smart Materials and Structures*, 18(12):125006, 2009.
- [56] RH Wurtz, ER Kandel, JH Schwartz, and TM Messel. Principles of neural science. *Kandel ER, Schwartz JH, Jessell TM. Central visual pathways. 4th ed. New York (NY): McGraw-Hill*, pages 523–547, 2000.
- [57] Vladimir Ya Shur. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to linbo₃ and litao₃. In *Frontiers of Ferroelectricity*, pages 199–210. Springer, 2006.

- [58] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and Cheol Seong Hwang. Review and perspective on ferroelectric hfo 2-based thin films for memory applications. *MRS Communications*, 8(3):795–808, 2018.
- [59] Y. Higashi, K. Florent, A. Subirats, B. Kaczer, L. Di Piazza, S. Clima, N. Ronchi, S. R.C. McMitchell, K. Banerjee, U. Celano, M. Suzuki, D. Linten, and J. Van Houdt. New Insights into the Imprint Effect in FE-HfO₂ and its Recovery. *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*, 2019-March:1–7, 2019. ISSN 15417026. doi: 10.1109/IRPS.2019.8720553.
- [60] Hiroshi Orihara, Shigeharu Hashimoto, and Yoshihiro Ishibashi. A Theory of D-E Hysteresis Loop Based on the Avrami Model, 1994. ISSN 13474073.
- [61] Andrei Nikolaevich Kolmogorov. On the statistical theory of the crystallization of metals. *Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser*, 1(3):355–359, 1937.
- [62] Melvin Avrami. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2):212–224, 1940. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.1750631.
- [63] Alexander K. Tagantsev, Igor Stolichnov, Nava Setter, Jeffrey S. Cross, and Mineharu Tsukada. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(21):1–6, 2002. ISSN 1550235X. doi: 10.1103/PhysRevB.66.214109.
- [64] N Gong, X Sun, H Jiang, Q Xia, and T P Ma. Nucleation limited switching (NLS) model for HfO₂ -based metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitors : Switching kinetics and retention characteristics. 262903, 2018. doi: 10.1063/1.5010207.
- [65] Mechanisms of imprint effect on ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, 98(2), 2005. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1984075.
- [66] First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in PbTiO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(13):1341031–1341037, 2003. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.68.134103.
- [67] F. P.G. Fengler, M. Hoffmann, S. Slesazek, T. Mikolajick, and U. Schroeder. On the relationship between field cycling and imprint in ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂. *Journal of Applied Physics*, 123(20):0–8, 2018. ISSN 10897550. doi: 10.1063/1.5026424.
- [68] A. Gruverman, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, and A. I. Kingon. Nanoscale observation of photoinduced domain pinning and investigation of imprint behavior in ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, 92(5):2734–2739, 2002. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1497698.
- [69] Alexander K. Tagantsev, Igor Stolichnov, Nava Setter, and Jeffrey S. Cross. Nature of nonlinear imprint in ferroelectric films and long-term prediction of polarization loss in ferroelectric memories. *Journal of Applied Physics*, 96(11):6616–6623, 2004. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.1805190.
- [70] William L. Warren, Bruce A. Tuttle, Duane Dimos, Gordon E. Pike, Husam N. Al-Shareef, Ramamoorthy Ramesh, Joseph T. Evans, and Jr Jr. Imprint in ferroelectric capacitors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 1, No. 2B):1521–1524, feb 1996. doi: 10.1143/jjap.35.1521.
- [71] Masanori Hayashikoshi, Yohei Sato, Hiroshi Ueki, Hiroyuki Kawai, and Toru Shimizu. Normally-off mcu architecture for low-power sensor node. In *2014 19th Asia and South Pacific Design Automation Conference (ASP-DAC)*, pages 12–16. IEEE, 2014.
- [72] Dragan Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 61(9):1267, 1998.
- [73] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, and Cheol Seong Hwang. Thin hfxzr1-xo2 films: a new lead-free system for electrostatic supercapacitors with large energy storage density and robust thermal stability. *Advanced Energy Materials*, 4(16): 1400610, 2014.

- [74] Patrick D Lomenzo, Ching-Chang Chung, Chuanzhen Zhou, Jacob L Jones, and Toshikazu Nishida. Doped hfo₂ for high efficiency integrated supercapacitors. *Applied Physics Letters*, 110(23):232904, 2017.
- [75] Faizan Ali, Xiaohua Liu, Dayu Zhou, Xirui Yang, Jin Xu, Tony Schenk, Johannes Müller, Uwe Schroeder, Fei Cao, and Xianlin Dong. Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage. *Journal of Applied Physics*, 122(14):144105, 2017.
- [76] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, and Cheol Seong Hwang. Toward a multifunctional monolithic device based on pyroelectricity and the electrocaloric effect of thin antiferroelectric hfxzr_{1-x}o₂ films. *Nano Energy*, 12:131–140, 2015.
- [77] C Mart, M Czernohorsky, S Zybell, T Kämpfe, and W Weinreich. Frequency domain analysis of pyroelectric response in silicon-doped hafnium oxide (hfo₂) thin films. *Applied Physics Letters*, 113(12):122901, 2018.
- [78] C Mart, K Kuehnel, T Kaempfe, S Zybell, and W Weinreich. Ferroelectric and pyroelectric properties of polycrystalline la-doped hfo₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 114(10):102903, 2019.
- [79] C Mart, T Kämpfe, S Zybell, and W Weinreich. Layer thickness scaling and wake-up effect of pyroelectric response in si-doped hfo₂. *Applied Physics Letters*, 112(5):052905, 2018.
- [80] Randall B Olsen and Diane Evans. Pyroelectric energy conversion: hysteresis loss and temperature sensitivity of a ferroelectric material. *Journal of applied physics*, 54(10):5941–5944, 1983.
- [81] Alain BILLARD and Frédéric PERRY. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, base documentaire : TIB360DUO.(ref. article : m1654), 2005. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu-42360210/pulverisation-cathodique-magnetron-m1654/>.
- [82] A Billard and C Frantz. Mécanismes de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs ar-ch⁺₄, n⁺₂ ou o⁺₂. *REVUE DE METALLURGIE MEMOIRES ET ETUDES SCIENTIFIQUES*, 89:725–725, 1992.
- [83] M Gurvitch. Target erosion and deposition rates in planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2(4):1550–1551, 1984.
- [84] S Swann. Film thickness distribution in magnetron sputtering. *Vacuum*, 38(8-10):791–794, 1988.
- [85] A Billard and C Frantz. Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 59(1-3):41–47, 1993.
- [86] BA Movachan and AV Demchishin. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide. *Met. Metall*, 28(4):83–90, 1969.
- [87] John A Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6):3059–3065, 1986.
- [88] AG Dirks and HJ Leamy. Microstructure and magnetism in amorphous rare earth-transition metal thin films. *Journal of Applied Physics*, 49(3):1735–1737, 1978.
- [89] Qiang Liu. *Optimization of Epitaxial Ferroelectric Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin-Film Capacitor Properties*. PhD thesis, 12 2014.
- [90] Pierre Galtier. Cours : "electron microscopy". Université Paris-Sud, 2014-2015. Master Nanosciences.
- [91] Ludovic Largeau. Diffraction des rayons x : couches minces et nanostructures. Ingénieur CNRS-LPN. Formation.

- [92] Djawhar Ferrah. *Etude des propriétés physico-chimiques d'interfaces par photoémission*. PhD thesis, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2013.
- [93] Philipp Lenard. Ueber die lichtelektrische wirkung. *Annalen der Physik*, 313(5):149–198, 1902.
- [94] Albert Einstein. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. *Annalen der Physik*, pages 1–18, 1905.
- [95] Jean-Jacques Gallet. Spectroscopie de photoémission avancée utilisant le rayonnement synchrotron opportunités au synchrotron soleil. Enseignant-chercheur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement Synchrotron SOLEIL, ligne de lumière TEMPO. Ecole d'été du GDR OXYFUN.
- [96] Elisabeth Boer-Duchemin. Cours : Stm et afm. Université Paris-Sud, 2014-2015. Master Nanosciences.
- [97] A Erbil, Y Kim, and RA Gerhardt. Giant permittivity in epitaxial ferroelectric heterostructures. *Physical review letters*, 77(8):1628, 1996.
- [98] A Ala'eddin, Zul Azhar Zahid Jamal, Zaliman Sauli, and Prabakaran Poopalan. Frequency dependent electrical properties of ferroelectric ba0.8sr0.2tio3 thin film. *Materials Science*, 17(2):186–190, 2011.
- [99] Joe T Evans. Characterizing ferroelectric materials. *Proc. IEEE ISAF*, pages 1–123, 2011.
- [100] Emmanuel Defaÿ. *Ferroelectric dielectrics integrated on silicon*. John Wiley & Sons, 2013.
- [101] Baba Wague. *Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie*. PhD thesis, 2018.
- [102] Rainer Waser, Ulrich Böttger, and Stephan Tiedke. *Polar oxides*. Wiley Online Library, 2005.
- [103] Guillaume Schelcher. *Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes*. PhD thesis, 10 2012.
- [104] Cécile Delacour. Transport et détection quantiques dans un nanofil supraconducteur réalisé par microscopie à force atomique. 01 2007.
- [105] Pierre DHEZ. Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons x. *Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*, base documentaire : TIB386DUO.(ref. article : p1085), 1996. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-des-surfaces-et-des-materiaux-stratifies-par-rayons-x-p1085/>.
- [106] H Kiessig. Interference of x-rays in thick layers. *Annalen der Physik*, 10:769–788, 1931.
- [107] S Blonkowski, M Regache, and A Halimaoui. Investigation and modeling of the electrical properties of metal–oxide–metal structures formed from chemical vapor deposited ta 2 o 5 films. *Journal of Applied Physics*, 90(3):1501–1508, 2001.
- [108] Stéphane Bécu, Sébastien Crémer, and Jean-Luc Autran. Microscopic model for dielectric constant in metal-insulator-metal capacitors with high-permittivity metallic oxides. *Applied physics letters*, 88(5):052902, 2006.
- [109] Emilie Deloffre, L Montès, G Ghibaudo, Sylvie Bruyère, Serge Blonkowski, Stéphane Bécu, Mickael Gros-Jean, and Sébastien Crémer. Electrical properties in low temperature range (5 k–300 k) of tantalum oxide dielectric mim capacitors. *Microelectronics Reliability*, 45(5-6): 925–928, 2005.
- [110] Yoann Rozier. *Caractérisation d'oxydes cristallins à haute permittivité (LaAlO3, SrTiO3) en vue d'une intégration en microélectronique*. PhD thesis, Thèse, 2007.
- [111] Julie Guillan. *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO3, SrTiO3 et SrTiO3/BaTiO3 déposées par pulvérisation par faisceau d'ions*. PhD thesis, 2005.

- [112] R Yilmaz. $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratios for some elements in the atomic number range $28 \leq z \leq 39$ at 16.896 keV. *Journal of radiation research and applied sciences*, 10(3):172–177, 2017.
- [113] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, and S.-E. Karlsson. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters on film composition. *Thin Solid Films*, 105(4):353–366, jul 1983. ISSN 00406090. doi: 10.1016/0040-6090(83)90318-8. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609083903188>.
- [114] H Holleck and V Schier. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 76-77(1-3 pt 1):328–336, 1995. ISSN 02578972. doi: 10.1016/0257-8972(95)02555-3. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02555-3](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02555-3).
- [115] Hugh O. Pierson. Interstitial Nitrides. In *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, pages 163–180. Elsevier, 1996. ISBN 9780815513926. doi: 10.1016/B978-081551392-6.50011-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815513926500118><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815513926500118><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815513926500118>.
- [116] F Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, and T. Kikuchi. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15(5):2521–2528, 1997. ISSN 0734-2101. doi: 10.1116/1.580764. URL <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.580764>.
- [117] Anne Le Gouil. *Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂*. PhD thesis, UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE, 2007.
- [118] A. A. Yaroshevsky. Abundances of chemical elements in the earth's crust. *Geochemistry International*, 44(1):48–55, Jan 2006. ISSN 1556-1968. doi: 10.1134/S001670290601006X. URL <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>.
- [119] European Commission. Study on the review of the list of critical raw materials. 2017. doi: 10.2873/876644.
- [120] Toivo T Kodas and Mark J Hampden-Smith. *The chemistry of metal CVD*. John Wiley & Sons, 2008.
- [121] Shanyong Zhang and Weiguang Zhu. Tin coating of tool steels: a review. *Journal of Materials Processing Technology*, 39(1-2):165–177, 1993.
- [122] J-E Sundgren, B-O Johansson, and S-E Karlsson. Kinetics of nitride formation on titanium targets during reactive sputtering. *Surface Science*, 128(2-3):265–280, 1983.
- [123] J-E Sundgren, B-O Johansson, S-E Karlsson, and HTG Hentzell. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide ii: Morphology and structure. *Thin Solid Films*, 105(4):367–384, 1983.
- [124] Ramesh Chandra, Amit Kumar Chawla, Davinder Kaur, and P Ayyub. Structural, optical and electronic properties of nanocrystalline tin films. *Nanotechnology*, 16(12):3053, 2005.
- [125] Kaykhosrow Khojier, Hadi Savaloni, Ebrahim Shokrai, Zohreh Dehghani, and Naser Zare Dehnavi. Influence of argon gas flow on mechanical and electrical properties of sputtered titanium nitride thin films. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7(1):37, 2013.
- [126] Satoshi Akamaru, Yuji Honda, Akira Taguchi, and Takayuki Abe. Surface coating on aluminum flakes with titanium nitride layer by barrel-sputtering techniques. *Materials transactions*, 49(7):1638–1643, 2008.
- [127] Hong Tak Kim, Jun Young Park, and Chinho Park. Effects of nitrogen flow rate on titanium nitride films deposition by dc facing target sputtering method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(5):676–679, 2012.

- [128] Nikhil K Ponon, Daniel JR Appleby, Erhan Arac, PJ King, Srinivas Ganti, Kelvin SK Kwa, and Anthony O'Neill. Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films. *Thin Solid Films*, 578:31–37, 2015.
- [129] Li-Jian Meng and Manuel Dos Santos. Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures. *Surface and Coatings Technology*, 90:64–70, 03 1997. doi: 10.1016/S0257-8972(96)03094-0.
- [130] AJ Aronson, D Chen, and WH Class. Preparation of titanium nitride by a pulsed dc magnetron reactive deposition techniques using the moving mode of deposition. *Thin Solid Films*, 72(3):535–540, 1980.
- [131] Hailong Liang, Jin Xu, Dayu Zhou, Xu Sun, Shichao Chu, and Yizhen Bai. Thickness dependent microstructural and electrical properties of tin thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Ceramics International*, 42(2):2642–2647, 2016.
- [132] Midori Kawamura, Kenji Kumagai, Yoshio Abe, Katsutaka Sasaki, and Hideto Yanagisawa. Characterization of tin films prepared by rf sputtering using metal and compound targets. *Vacuum*, 51(3):377–380, 1998.
- [133] BH Hahn, JH Jun, and JH Joo. Plasma conditions for the deposition of tin by biased activated reactive evaporation and dependence of the resistivity on preferred orientation. *Thin Solid Films*, 153(1-3):115–122, 1987.
- [134] HM Iftekhar Jaim, JA Aguilar, B Sarabi, YJ Rosen, AN Ramanayaka, EH Lock, CJK Richardson, and KD Osborn. Superconducting tin films sputtered over a large range of substrate dc bias. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 25(3):1–5, 2014.
- [135] Shinobu Ohya, Ben Chiaro, Anthony Megrant, Charles Neill, Rami Barends, Yu Chen, Julian Kelly, David Low, Josh Mutus, Peter O'Malley, et al. Sputtered tin films for superconducting coplanar waveguide resonators. *arXiv preprint arXiv:1306.2966*, 2013.
- [136] Nadia Saoula, K Henda, and R Kesri. Deposition of titanium nitride thin films onto silicon by rf reactive magnetron sputtering. In *Materials Science Forum*, volume 609, pages 117–121. Trans Tech Publ, 2009.
- [137] J-E Sundgren, B-O Johansson, HTG Hentzell, and S-E Karlsson. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide iii: Influence of substrate bias on composition and structure. *Thin Solid Films*, 105(4):385–393, 1983.
- [138] PK Barhai, Neelam Kumari, I Banerjee, SK Pabi, and SK Mahapatra. Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Vacuum*, 84(7):896–901, 2010.
- [139] N Kumar, JT McGinn, K Pourrezaei, B Lee, and EC Douglas. Transmission electron microscopy studies of brown and golden titanium nitride thin films as diffusion barriers in very large scale integrated circuits. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(3):1602–1608, 1988.
- [140] S Logothetidis, EI Meletis, G Stergioudis, and AA Adjaottor. Room temperature oxidation behavior of tin thin films. *Thin Solid Films*, 338(1-2):304–313, 1999.
- [141] Naresh C Saha and Harland G Tompkins. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, 72(7):3072–3079, 1992.
- [142] JH Je, DY Noh, HK Kim, and KS Liang. Preferred orientation of tin films studied by a real time synchrotron x-ray scattering. *Journal of applied physics*, 81(9):6126–6133, 1997.
- [143] Joshua Pelleg, LZ Zevin, S Lungo, and N Croitoru. Reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 197(1-2):117–128, 1991.
- [144] Yu Wang, Antonio Capretti, and Luca Dal Negro. Wide tuning of the optical and structural properties of alternative plasmonic materials. *Optical Materials Express*, 5(11):2415–2430, 2015.

- [145] Ph Roquiny, Franz Bodart, and Guy Terwagne. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 c. *Surface and Coatings Technology*, 116:278–283, 1999.
- [146] S Niyomsoan, W Grant, DL Olson, and B Mishra. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, 415(1-2):187–194, 2002.
- [147] URL <http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>.
- [148] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, and S.-E. Karlsson. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters on film composition. *Thin Solid Films*, 105(4):353–366, jul 1983. ISSN 00406090. doi: 10.1016/0040-6090(83)90318-8. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609083903188>.
- [149] Javier-Arturo Montes De Oca-Valero. *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*. PhD thesis, Université Bordeaux I, école doctorale Sciences Chimiques, 2002.
- [150] Christian Saringer, Robert Franz, Katrin Zorn, and Christian Mitterer. Effect of discharge power on target poisoning and coating properties in reactive magnetron sputter deposition of TiN. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(4):041517, jul 2016. ISSN 0734-2101. doi: 10.1116/1.4954949. URL <http://dx.doi.org/10.1116/1.4954949><http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.4954949>.
- [151] Yves COMBRES. Propriétés du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur Biomatériaux*, base documentaire : TIB606DUO.(ref. article : m4780), 2010. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metaux-et-alliages-non-ferreux-42357210/proprietes-du-titane-et-de-ses-alliages-m4780/>. base documentaire : TIB606DUO.
- [152] Yvon MILLET. Corrosion du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement*, base documentaire : TIB373DUO.(ref. article : cor320), 2012. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/corrosion-du-titane-et-de-ses-alliages-cor320/>. base documentaire : TIB373DUO.
- [153] F. Brisset. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2008. ISBN 9782759800827. URL <http://micro.icaunais.free.fr/vidé.pdf>.
- [154] W Sinke, GPA Frijlink, and FW Saris. Oxygen in titanium nitride diffusion barriers. *Applied Physics Letters*, 47(5):471–473, 1985.
- [155] Patrick Polakowski and Johannes Müller. Ferroelectricity in undoped hafnium oxide. *Applied Physics Letters*, 106(23):232905, 2015.
- [156] FPG Fengler, M Hoffmann, S Slesazek, T Mikolajick, and U Schroeder. On the relationship between field cycling and imprint in ferroelectric hfo₂. 5zr₀. 5o₂. *Journal of Applied Physics*, 123(20):204101, 2018.
- [157] Terence Mittmann, Monica Materano, Patrick D Lomenzo, Min Hyuk Park, Igor Stolichnov, Matteo Cavalieri, Chuanzhen Zhou, Ching-Chang Chung, Jacob L Jones, Thomas Szyjka, et al. Origin of ferroelectric phase in undoped hfo₂ films deposited by sputtering. *Advanced Materials Interfaces*, 6(11):1900042, 2019.
- [158] Benjamin Max, Milan Pešić, Stefan Slesazek, and Thomas Mikolajick. Interplay between ferroelectric and resistive switching in doped crystalline hfo₂. *Journal of Applied Physics*, 123(13):134102, 2018.

- [159] Igor Stolichnov, Matteo Cavaliere, Enrico Colla, Tony Schenk, Terence Mittmann, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and Adrian M Ionescu. Genuinely ferroelectric sub-1-volt-switchable nanodomains in $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ultrathin capacitors. *ACS applied materials and interfaces*, 10(36):30514–30521, 2018.
- [160] Si Joon Kim, Jaidah Mohan, Jaebeom Lee, Joy S Lee, Antonio T Lucero, Chadwin D Young, Luigi Colombo, Scott R Summerfelt, Tamer San, and Jiyoung Kim. Effect of film thickness on the ferroelectric and dielectric properties of low-temperature (400°C) $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films. *Applied Physics Letters*, 112(17):172902, 2018.
- [161] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Tony Schenk, Woongkyu Lee, Keum Do Kim, Franz PG Fengler, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and Cheol Seong Hwang. Surface and grain boundary energy as the key enabler of ferroelectricity in nanoscale hafnia-zirconia: a comparison of model and experiment. *Nanoscale*, 9(28):9973–9986, 2017.
- [162] Masaharu Kobayashi, Nozomu Ueyama, Kyungmin Jang, and Toshiro Hiramoto. Experimental demonstration of a nonvolatile sram with ferroelectric HfO_2 capacitor for normally off application. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 6:280–285, 2018.
- [163] Yuya Kajikawa, Suguru Noda, and Hiroshi Komiyama. Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(6):1943–1954, 2003.
- [164] Walter J Merz. The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystals. *Physical Review*, 76(8):1221, 1949.
- [165] A Von Hippel. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. *Reviews of Modern Physics*, 22(3):221, 1950.
- [166] James W Reiner, Alexie M Kolpak, Yaron Segal, Kevin F Garrity, Sohrab Ismail-Beigi, Charles H Ahn, and Fred J Walker. Crystalline oxides on silicon. *Advanced Materials*, 22(26-27):2919–2938, 2010.
- [167] RA McKee, FJ Walker, and MF Chisholm. Crystalline oxides on silicon: the first five monolayers. *Physical Review Letters*, 81(14):3014, 1998.
- [168] Gustav Rose. Ueber einige neue mineralien des urals. *Journal für praktische Chemie*, 19(1):459–468, 1840.
- [169] Hans-Rudolf Wenk and Andrey Bulakh. *Minerals: their constitution and origin*. Cambridge University Press, 2016.
- [170] Joachim Breternitz and Susan Schorr. What defines a perovskite? *Advanced Energy Materials*, 8(34):1802366, 2018.
- [171] Shigeki Sakai and Rajangam Ilangovan. Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor memory fet with long retention and high endurance. *IEEE Electron Device Letters*, 25(6):369–371, 2004.
- [172] Xiaoding Qi, Joonghoe Dho, Rumen Tomov, Mark G Blamire, and Judith L MacManus-Driscoll. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO_3 . *Applied Physics Letters*, 86(6):062903, 2005.
- [173] Gary W Pabst, Lane W Martin, Ying-Hao Chu, and R Ramesh. Leakage mechanisms in BiFeO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 90(7):072902, 2007.
- [174] Kazuhiro Takahashi, Koji Aizawa, Byung-Eun Park, and Hiroshi Ishiwara. Thirty-day-long data retention in ferroelectric-gate field-effect transistors with HfO_2 buffer layers. *Japanese journal of applied physics*, 44(8R):6218, 2005.
- [175] V Kenji Maruyama, V Masao Kondo, V Sushil K Singh, and V Hiroshi Ishiwara. New ferroelectric material for embedded frams. *Fujitsu Sci. Tech. J*, 43(4):502–507, 2007.
- [176] Zhen Fan, Jingsheng Chen, and John Wang. Ferroelectric HfO_2 -based materials for next-generation ferroelectric memories. *Journal of Advanced Dielectrics*, 6(02):1630003, 2016.

- [177] Chia-Pin Yeh, Marco Lisker, Bodo Kalkofen, and Edmund P Burte. Fabrication and investigation of three-dimensional ferroelectric capacitors for the application of feram. *AIP Advances*, 6(3):035128, 2016.
- [178] June-Mo Koo, Bum-Seok Seo, Sukpil Kim, Sangmin Shin, Jung-Hyun Lee, Hionsuck Baik, Jang-Ho Lee, Jun Ho Lee, Byoung-Jae Bae, Ji-Eun Lim, et al. Fabrication of 3d trench pzt capacitors for 256mbit fram device application. In *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*, pages 4–pp. IEEE, 2005.
- [179] L Goux, JG Lisoni, M Schwitters, V Paraschiv, D Maes, L Haspeslagh, DJ Wouters, N Menou, Ch Turquat, V Madigou, et al. Composition control and ferroelectric properties of sidewalls in integrated three-dimensional sr bi 2 ta 2 o 9-based ferroelectric capacitors. *Journal of applied physics*, 98(5):054507, 2005.
- [180] Seaung-Suk Lee and Keum-Hwan Noh. Imprint characteristics of bi-layered perovskite ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 52(1):155–161, 2003.
- [181] Yao Shuai, Shengqiang Zhou, Stephan Streit, Helfried Reuther, Danilo Bürger, Stefan Slesazeck, Thomas Mikolajick, Manfred Helm, and Heidemarie Schmidt. Reduced leakage current in bifeo 3 thin films with rectifying contacts. *Applied Physics Letters*, 98(23):232901, 2011.
- [182] Dick James. Recent advances in memory technology. In *ASMC 2013 SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference*, pages 386–395. IEEE, 2013.
- [183] DJ Wouters, D Maes, L Goux, JG Lisoni, V Paraschiv, JA Johnson, M Schwitters, J-L Everaert, W Boullart, M Schaekers, et al. Integration of sr bi 2 ta 2 o 9 thin films for high density ferroelectric random access memory. *Journal of applied physics*, 100(5):051603, 2006.
- [184] Yu V Podgorny, KA Vorotilov, AS Sigov, and JF Scott. Dead layer thickness estimation at the ferroelectric film-metal interface in pzt. *Applied Physics Letters*, 114(13):132902, 2019.
- [185] P Wurfel and IP Batra. Depolarization-field-induced instability in thin ferroelectric films—experiment and theory. *Physical Review B*, 8(11):5126, 1973.
- [186] Benjamin Max, Thomas Mikolajick, Michael Hoffmann, and Stefan Slesazeck. Retention characteristics of hf 0.5 zr 0.5 o 2-based ferroelectric tunnel junctions. In *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, pages 1–4. IEEE, 2019.
- [187] Seong Moon Cho and Duk Young Jeon. Effect of annealing conditions on the leakage current characteristics of ferroelectric pzt thin films grown by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 338(1-2):149–154, 1999.
- [188] BM Melnick, JF Scott, CA Paz de Araujo, and LD McMillan. Thickness dependence of dc leakage current in lead zirconate-titanate (pzt) memories. *Ferroelectrics*, 135(1):163–168, 1992.
- [189] Byoung Hun Lee, Laegu Kang, Wen-Jie Qi, Renee Nieh, Yongjoo Jeon, Katsunori Onishi, and Jack C Lee. Ultrathin hafnium oxide with low leakage and excellent reliability for alternative gate dielectric application. In *International Electron Devices Meeting 1999. Technical Digest (Cat. No. 99CH36318)*, pages 133–136. IEEE, 1999.
- [190] Scott Thompson. Mos scaling: Transistor challenges for the 21st century. In *Intel Technology Journal*. Citeseer, 1998.
- [191] Julien Happich. Qimonda’s late legacy: 28nm feram. *EE Times Europe*, pages 27–28, January 2015.
- [192] TS Boscke, S Govindarajan, C Fachmann, J Heitmann, A Avellan, U Schroder, S Kudelka, PD Kirsch, C Krug, PY Hung, et al. Tetragonal phase stabilization by doping as an enabler of thermally stable hfo2 based mim and mis capacitors for sub 50nm deep trench dram. In *2006 International Electron Devices Meeting*, pages 1–4. IEEE, 2006.
- [193] Kazuyuki Tomida, Koji Kita, and Akira Toriumi. Dielectric constant enhancement due to si incorporation into hf o 2. *Applied physics letters*, 89(14):142902, 2006.

- [194] SU Sharath, J Kurian, P Komissinskiy, E Hildebrandt, T Bertaud, C Walczyk, P Calka, T Schroeder, and L Alff. Thickness independent reduced forming voltage in oxygen engineered hfo2 based resistive switching memories. *Applied Physics Letters*, 105(7):073505, 2014.
- [195] Xinyuan Zhao and David Vanderbilt. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Physical Review B*, 65(23):233106, 2002.
- [196] Gian-Marco Rignanese. Dielectric properties of crystalline and amorphous transition metal oxides and silicates as potential high- κ candidates: the contribution of density-functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(7):R357, 2005.
- [197] Thomas N Theis and Paul M Solomon. It's time to reinvent the transistor! *Science*, 327(5973):1600–1601, 2010.
- [198] KD Kim, MH Park, HJ Kim, YJ Kim, T Moon, YH Lee, SD Hyun, T Gwon, and CS Hwang. Ferroelectricity in undoped-hfo 2 thin films induced by deposition temperature control during atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(28):6864–6872, 2016.
- [199] J Müller, U Schröder, TS Böske, I Müller, U Böttger, L Wilde, J Sundqvist, M Lemberger, P Kücher, T Mikolajick, et al. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide. *Journal of Applied Physics*, 110(11):114113, 2011.
- [200] Stefan Mueller, Johannes Mueller, Aarti Singh, Stefan Riedel, Jonas Sundqvist, Uwe Schroeder, and Thomas Mikolajick. Incipient ferroelectricity in al-doped hfo2 thin films. *Advanced Functional Materials*, 22(11):2412–2417, 2012.
- [201] Johannes Muller, Tim S Böske, Uwe Schröder, Stefan Mueller, Dennis Brauhaus, Ulrich Böttger, Lothar Frey, and Thomas Mikolajick. Ferroelectricity in simple binary zro2 and hfo2. *Nano letters*, 12(8):4318–4323, 2012.
- [202] Tony Schenk, S Mueller, Uwe Schroeder, R Materlik, A Kersch, M Popovici, C Adelman, S Van Elshocht, and Thomas Mikolajick. Strontium doped hafnium oxide thin films: Wide process window for ferroelectric memories. In *2013 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, pages 260–263. IEEE, 2013.
- [203] J Müller, TS Böske, S Müller, E Yurchuk, P Polakowski, J Paul, D Martin, T Schenk, K Khullar, A Kersch, et al. Ferroelectric hafnium oxide: A cmos-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories. In *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 10–8. IEEE, 2013.
- [204] Yogesh Sharma, Danilo Barrionuevo, Radhe Agarwal, Shojan P Pavunny, and Ram S Katiyar. Ferroelectricity in rare-earth modified hafnia thin films deposited by sequential pulsed laser deposition. *ECS Solid State Letters*, 4(11):N13–N16, 2015.
- [205] Sergej Starschich, David Griesche, Theodor Schneller, and Ulrich Böttger. Chemical solution deposition of ferroelectric hafnium oxide for future lead free ferroelectric devices. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(12):P419–P423, 2015.
- [206] S Starschich and U Boettger. An extensive study of the influence of dopants on the ferroelectric properties of hfo 2. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(2):333–338, 2017.
- [207] Lun Xu, Tomonori Nishimura, Shigehisa Shibayama, Takeaki Yajima, Shinji Migita, and Akira Toriumi. Ferroelectric phase stabilization of hfo2 by nitrogen doping. *Applied Physics Express*, 9(9):091501, 2016.
- [208] T Olsen, U Schröder, S Müller, A Krause, D Martin, A Singh, J Müller, M Geidel, and T Mikolajick. Co-sputtering yttrium into hafnium oxide thin films to produce ferroelectric properties. *Applied Physics Letters*, 101(8):082905, 2012.
- [209] Takao Shimizu, Kiliha Katayama, Takanori Kiguchi, Akihiro Akama, Toyohiko J Konno, and Hiroshi Funakubo. Growth of epitaxial orthorhombic yo1. 5-substituted hfo2 thin film. *Applied Physics Letters*, 107(3):032910, 2015.

- [210] Kai-Shin Li, Pin-Guang Chen, Tung-Yan Lai, Chang-Hsien Lin, Cheng-Chih Cheng, Chun-Chi Chen, Yun-Jie Wei, Yun-Fang Hou, Ming-Han Liao, Min-Hung Lee, et al. Sub-60mv-swing negative-capacitance finfet without hysteresis. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 22–6. IEEE, 2015.
- [211] M Hoffmann, U Schroeder, T Schenk, T Shimizu, H Funakubo, O Sakata, D Pohl, M Drescher, C Adelmann, R Materlik, et al. Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide. *Journal of Applied Physics*, 118(7):072006, 2015.
- [212] Xiahao Sang, Everett D Grimley, Tony Schenk, Uwe Schroeder, and James M LeBeau. On the structural origins of ferroelectricity in hfo₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 106(16):162905, 2015.
- [213] T Mikolajick, T Mittmann, M Hoffmann, B Max, H Mulaosmanovic, MH Park, S Slesazeck, and U Schroeder. Basics and device applications of ferroelectricity in hafnium oxide. *ISIF conference*, 2019.
- [214] Osamu Ohtaka, Hiroshi Fukui, Taichi Kunisada, Tomoyuki Fujisawa, Kenichi Funakoshi, Wataru Utsumi, Tetsuo Irifune, Koji Kuroda, and Takumi Kikegawa. Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(6):1369–1373, 2001.
- [215] David B Marshall, Michael R Jarnes, and John R Porter. Structural and mechanical property changes in toughened magnesia-partially-stabilized zirconia at low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(2):218–227, 1989.
- [216] Erich H Kisi and CJ Howard. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. In *Key Engineering Materials*, volume 153, pages 1–36. Trans Tech Publ, 1998.
- [217] Erich H Kisi. Influence of hydrostatic pressure on the t to o transformation in mg-psz studied by in situ neutron diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(3):741–745, 1998.
- [218] Christopher J Howard, Erich H Kisi, Ronald B Roberts, and Roderick J Hill. Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(10):2828–2833, 1990.
- [219] J Müller, E Yurchuk, T Schlösser, J Paul, R Hoffmann, S Müller, D Martin, S Slesazeck, P Polakowski, J Sundqvist, et al. Ferroelectricity in hfo₂ enables nonvolatile data storage in 28 nm hkmg. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, pages 25–26. IEEE, 2012.
- [220] TS Böske, St Teichert, D Bräuhaus, J Müller, U Schröder, U Böttger, and T Mikolajick. Phase transitions in ferroelectric silicon doped hafnium oxide. *Applied Physics Letters*, 99(11):112904, 2011.
- [221] Yingfen Wei, Pavan Nukala, Mart Salverda, Sylvia Matzen, Hong Jian Zhao, Jamo Momand, Arnoud S Everhardt, Guillaume Agnus, Graeme R Blake, Philippe Lecoer, et al. A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained hf_{0.5}zr_{0.5}o₂ thin films. *Nature Materials*, 17(12):1095, 2018.
- [222] C Zacharaki, P Tsiapas, S Chaitoglou, S Fragkos, M Axiotis, A Lagoyiannis, R Negrea, L Pintilie, and A Dimoulas. Very large remanent polarization in ferroelectric hf_{1-x}zr_xo₂ grown on ge substrates by plasma assisted atomic oxygen deposition. *Applied Physics Letters*, 114(11):112901, 2019.
- [223] Jike Lyu, Ignasi Fina, Josep Fontcuberta, and Florencio Sánchez. Epitaxial integration on si (001) of ferroelectric hf_{0.5}zr_{0.5}o₂ capacitors with high retention and endurance. *ACS applied materials and interfaces*, 11(6):6224–6229, 2019.
- [224] Takao Shimizu, Kiliha Katayama, Takanori Kiguchi, Akihiro Akama, Toyohiko J Konno, Osami Sakata, and Hiroshi Funakubo. The demonstration of significant ferroelectricity in epitaxial y-doped hfo₂ film. *Scientific reports*, 6:32931, 2016.

- [225] Uwe Schroeder, S Mueller, Johannes Mueller, Ekatarina Yurchuk, Dominik Martin, Christoph Adelman, Till Schloesser, Ralf van Bentum, and Thomas Mikolajick. Hafnium oxide based cmos compatible ferroelectric materials. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(4):N69–N72, 2013.
- [226] Tomonori Nishimura, Lun Xu, Shigehisa Shibayama, Takeaki Yajima, Shinji Migita, and Akira Toriumi. Ferroelectricity of nondoped thin hfo₂ films in tin/hfo₂/tin stacks. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(8S2):08PB01, 2016.
- [227] Michael Hoffmann, Uwe Schroeder, Christopher Künneth, Alfred Kersch, Sergej Starschich, Ulrich Böttger, and Thomas Mikolajick. Ferroelectric phase transitions in nanoscale hfo₂ films enable giant pyroelectric energy conversion and highly efficient supercapacitors. *Nano Energy*, 18:154–164, 2015.
- [228] Takanori Kiguchi, Shogo Nakamura, Akihiro Akama, Takahisa Shiraishi, and Toyohiko J Konno. Solid state epitaxy of (hf, zr) o₂ thin films with orthorhombic phase. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(6):689–693, 2016.
- [229] Zhen Fan, Juanxiu Xiao, Jingxian Wang, Lei Zhang, Jinyu Deng, Ziyang Liu, Zhili Dong, John Wang, and Jingsheng Chen. Ferroelectricity and ferroelectric resistive switching in sputtered hf_{0.5}zr_{0.5}o₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 108(23):232905, 2016.
- [230] Jordan Bouaziz, Pedro Rojo Romeo, Nicolas Baboux, and Bertrand Vilquin. Characterization of ferroelectric hafnium/zirconium oxide solid solutions deposited by reactive magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 37(2):021203, 2019.
- [231] Everett D Grimley, Tony Schenk, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and James M LeBeau. Atomic structure of domain and interphase boundaries in ferroelectric hfo₂. *Advanced Materials Interfaces*, 5(5):1701258, 2018.
- [232] Gérard Guénin. Alliages à mémoire de forme. *Les techniques de l'ingénieur*, 1986.
- [233] Robin Materlik, Christopher Künneth, and Alfred Kersch. The origin of ferroelectricity in hf_{1-x}zr_xo₂: A computational investigation and a surface energy model. *Journal of Applied Physics*, 117(13):134109, 2015.
- [234] Ekaterina Yurchuk, Johannes Müller, Steve Knebel, Jonas Sundqvist, Andrew P Graham, Thomas Melde, Uwe Schröder, and Thomas Mikolajick. Impact of layer thickness on the ferroelectric behaviour of silicon doped hafnium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 533: 88–92, 2013.
- [235] Min Hyuk Park, Ching-Chang Chung, Tony Schenk, Claudia Richter, Karl Opsomer, Christophe Detavernier, Christoph Adelman, Jacob L Jones, Thomas Mikolajick, and Uwe Schroeder. Effect of annealing ferroelectric hfo₂ thin films: In situ, high temperature x-ray diffraction. *Advanced Electronic Materials*, 4(7):1800091, 2018.
- [236] Ekaterina Yurchuk. *Electrical characterisation of ferroelectric field effect transistors based on ferroelectric HfO₂ thin films*, volume 4. Logos Verlag Berlin GmbH, 2015.
- [237] Uwe Schroeder, Ekaterina Yurchuk, Johannes Müller, Dominik Martin, Tony Schenk, Patrick Polakowski, Christoph Adelman, Mihaela I Popovici, Sergei V Kalinin, and Thomas Mikolajick. Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafniumoxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(8S1):08LE02, 2014.
- [238] Claudia Richter, Tony Schenk, Min Hyuk Park, Franziska A Tschardt, Everett D Grimley, James M LeBeau, Chuanzhen Zhou, Chris M Fancher, Jacob L Jones, Thomas Mikolajick, et al. Si doped hafnium oxide—a “fragile” ferroelectric system. *Advanced Electronic Materials*, 3(10):1700131, 2017.
- [239] Lun Xu, Tomonori Nishimura, Shigehisa Shibayama, Takeaki Yajima, Shinji Migita, and Akira Toriumi. Kinetic pathway of the ferroelectric phase formation in doped hfo₂ films. *Journal of Applied Physics*, 122(12):124104, 2017.

- [240] Uwe Schroeder, Claudia Richter, Min Hyuk Park, Tony Schenk, Milan Pešić, Michael Hoffmann, Franz PG Fengler, Darius Pohl, Bernd Rellinghaus, Chuanzhen Zhou, et al. Lanthanum-doped hafnium oxide: a robust ferroelectric material. *Inorganic chemistry*, 57(5):2752–2765, 2018.
- [241] Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, Hyeon Woo Park, Yong Bin Lee, Min Hyuk Park, and Cheol Seong Hwang. Preparation and characterization of ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films grown by reactive sputtering. *Nanotechnology*, 28(30):305703, 2017.
- [242] Guillaume Saint-Giron. Tutoriale sur l'épitaxie, 2015.
- [243] Keum Do Kim, Young Hwan Lee, Taehong Gwon, Yu Jin Kim, Han Joon Kim, Taehwan Moon, Seung Dam Hyun, Hyeon Woo Park, Min Hyuk Park, and Cheol Seong Hwang. Scale-up and optimization of HfO_2 - ZrO_2 solid solution thin films for the electrostatic supercapacitors. *Nano Energy*, 39:390–399, 2017.
- [244] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and Cheol Seong Hwang. Thermodynamic and kinetic origins of ferroelectricity in fluorite structure oxides. *Advanced Electronic Materials*, 5(3):1800522, 2019.
- [245] Si Joon Kim, Dushyant Narayan, Jae-Gil Lee, Jaidah Mohan, Joy S Lee, Jaebeom Lee, Harrison S Kim, Young-Chul Byun, Antonio T Lucero, Chadwin D Young, et al. Large ferroelectric polarization of tin/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /tin capacitors due to stress-induced crystallization at low thermal budget. *Applied Physics Letters*, 111(24):242901, 2017.
- [246] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, and Cheol Seong Hwang. The effects of crystallographic orientation and strain of thin $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ film on its ferroelectricity. *Applied Physics Letters*, 104(7):072901, 2014.
- [247] Rongrong Cao, Yan Wang, Shengjie Zhao, Yang Yang, Xiaolong Zhao, Wei Wang, Xumeng Zhang, Hangbing Lv, Qi Liu, and Ming Liu. Effects of capping electrode on ferroelectric properties of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. *IEEE Electron Device Letters*, 39(8):1207–1210, 2018.
- [248] Golnaz Karbasian, Roberto dos Reis, Ajay K Yadav, Ava J Tan, Chenming Hu, and Sayeef Salahuddin. Stabilization of ferroelectric phase in tungsten capped $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$. *Applied Physics Letters*, 111(2):022907, 2017.
- [249] Takao Shimizu. Ferroelectricity in HfO_2 and related ferroelectrics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 126(9):667–674, 2018.
- [250] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Woongkyu Lee, Taehwan Moon, Keum Do Kim, and Cheol Seong Hwang. Study on the degradation mechanism of the ferroelectric properties of thin $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films on tin and ir electrodes. *Applied Physics Letters*, 105(7):072902, 2014.
- [251] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Woojin Jeon, Taehwan Moon, and Cheol Seong Hwang. Ferroelectric properties and switching endurance of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films on tin bottom and tin or RuO_2 top electrodes. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 8(6):532–535, 2014.
- [252] S Starschich, D Griesche, T Schneller, R Waser, and U Böttger. Chemical solution deposition of ferroelectric yttrium-doped hafnium oxide films on platinum electrodes. *Applied physics letters*, 104(20):202903, 2014.
- [253] Patrick D Lomenzo, Peng Zhao, Qanit Takmeel, Saeed Moghaddam, Toshikazu Nishida, Matthew Nelson, Chris M Fancher, Everett D Grimley, Xiahuan Sang, James M LeBeau, et al. Ferroelectric phenomena in Si-doped HfO_2 thin films with tin and ir electrodes. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(3):03D123, 2014.
- [254] Takao Shimizu, Tatsuhiko Yokouchi, Takahisa Shiraishi, Takahiro Oikawa, PS Sankara Rama Krishnan, and Hirosi Funakubo. Study on the effect of heat treatment conditions on

- metalorganic-chemical-vapor-deposited ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin film on Ir electrode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(9S):09PA04, 2014.
- [255] Yuh-Chen Lin, Felicia McGuire, and Aaron D Franklin. Realizing ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ with elemental capping layers. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 36(1):011204, 2018.
- [256] Xun Zhang, Lin Chen, Qing-Qing Sun, Lu-Hao Wang, Peng Zhou, Hong-Liang Lu, Peng-Fei Wang, Shi-Jin Ding, and David Wei Zhang. Inductive crystallization effect of atomic-layer-deposited $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films for ferroelectric application. *Nanoscale research letters*, 10(1):25, 2015.
- [257] A Chernikova, M Kozodaev, A Markeev, Yu Matveev, D Negrov, and O Orlov. Confinement-free annealing induced ferroelectricity in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. *Microelectronic Engineering*, 147:15–18, 2015.
- [258] Takanori Mimura, Takao Shimizu, Hiroshi Uchida, Osami Sakata, and Hiroshi Funakubo. Thickness-dependent crystal structure and electric properties of epitaxial ferroelectric Y_2O_3 - HfO_2 films. *Applied Physics Letters*, 113(10):102901, 2018.
- [259] Jike Lyu, Ignasi Fina, Raul Solanas, Josep Fontcuberta, and Florencio Sánchez. Growth window of ferroelectric epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. *ACS Applied Electronic Materials*, 1(2):220–228, 2019.
- [260] CH Sim, ZH Zhou, XS Gao, HP Soon, and J Wang. Ferroelectric and fatigue behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.3}(\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85})\text{Ti}_{0.12}$ bilayered thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(3):034102, 2008.
- [261] Jiagang Wu, John Wang, Dingquan Xiao, and Jianguo Zhu. Compositionally graded bismuth ferrite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(35):L319–L323, 2011.
- [262] Stefan Mueller, Johannes Muller, Uwe Schroeder, and Thomas Mikolajick. Reliability characteristics of ferroelectric Si:HfO_2 thin films for memory applications. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 13(1):93–97, 2012.
- [263] Dayu Zhou, Jin Xu, Qing Li, Yan Guan, Fei Cao, Xianlin Dong, Johannes Müller, Tony Schenk, and Uwe Schröder. Wake-up effects in Si-doped hafnium oxide ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 103(19):192904, 2013.
- [264] Anna G Chernikova, Maxim G Kozodaev, Dmitry V Negrov, Evgeny V Korostylev, Min Hyuk Park, Uwe Schroeder, Cheol Seong Hwang, and Andrey M Markeev. Improved ferroelectric switching endurance of La-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 10(3):2701–2708, 2018.
- [265] Yuri A Genenko, Julia Glaum, Michael J Hoffmann, and Karsten Albe. Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics. *Materials Science and Engineering: B*, 192:52–82, 2015.
- [266] Franz PG Fengler, Milan Pešić, Sergej Starschich, Theodor Schneller, Christopher Künneth, Ulrich Böttger, Halid Mulaosmanovic, Tony Schenk, Min Hyuk Park, Robin Nigon, et al. Domain pinning: Comparison of hafnia and PZT based ferroelectrics. *Advanced Electronic Materials*, 3(4):1600505, 2017.
- [267] Kuen-Yi Chen, Pin-Hsuan Chen, Rwei-Wen Kao, Yan-Xiao Lin, and Yung-Hsien Wu. Impact of plasma treatment on reliability performance for HfZrO_x -based metal-ferroelectric-metal capacitors. *IEEE Electron Device Letters*, 39(1):87–90, 2017.
- [268] Wui Chung Yap, Hao Jiang, Jialun Liu, Qiangfei Xia, and Wenjuan Zhu. Ferroelectric transistors with monolayer molybdenum disulfide and ultra-thin aluminum-doped hafnium oxide. *Applied Physics Letters*, 111(1):013103, 2017.
- [269] J Müller, TS Böschke, D Bräuhäus, U Schröder, U Böttger, J Sundqvist, P Kücher, T Mikolajick, and L Frey. Ferroelectric $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_2$ thin films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, 99(11):112901, 2011.

- [270] Kan-Hao Xue, Hai-Lei Su, Yi Li, Hua-Jun Sun, Wei-Fan He, Ting-Chang Chang, Lin Chen, David Wei Zhang, and Xiang-Shui Miao. Model of dielectric breakdown in hafnia-based ferroelectric capacitors. *Journal of Applied Physics*, 124(2):024103, 2018.
- [271] Damir R Islamov, Vladimir A Gritsenko, Timofey V Perevalov, Vladimir A Pustovarov, Oleg M Orlov, Anna G Chernikova, Andrey M Markeev, Stefan Slesazek, Uwe Schroeder, Thomas Mikolajick, et al. Identification of the nature of traps involved in the field cycling of hfo₂. 5zr0. 5o2-based ferroelectric thin films. *Acta Materialia*, 166:47–55, 2019.
- [272] Patrick D Lomenzo, Qanit Takmeel, Chuanzhen Zhou, Chris M Fancher, Eric Lambers, Nicholas G Rudawski, Jacob L Jones, Saeed Moghaddam, and Toshikazu Nishida. Tan interface properties and electric field cycling effects on ferroelectric si-doped hfo₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 117(13):134105, 2015.
- [273] MH Park, HJ Kim, YJ Kim, T Moon, KD Kim, YH Lee, SD Hyun, and CS Hwang. Study on the internal field and conduction mechanism of atomic layer deposited ferroelectric hf 0.5 zr 0.5 o 2 thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(24):6291–6300, 2015.
- [274] Han Joon Kim, Min Hyuk Park, Yu Jin Kim, Young Hwan Lee, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, and Cheol Seong Hwang. A study on the wake-up effect of ferroelectric hf 0.5 zr 0.5 o 2 films by pulse-switching measurement. *Nanoscale*, 8(3):1383–1389, 2016.
- [275] Milan Pešić, Franz Paul Gustav Fengler, Luca Larcher, Andrea Padovani, Tony Schenk, Everett D Grimley, Xiahuan Sang, James M LeBeau, Stefan Slesazek, Uwe Schroeder, et al. Physical mechanisms behind the field-cycling behavior of hfo₂-based ferroelectric capacitors. *Advanced Functional Materials*, 26(25):4601–4612, 2016.
- [276] Everett D Grimley, Tony Schenk, Xiahuan Sang, Milan Pešić, Uwe Schroeder, Thomas Mikolajick, and James M LeBeau. Structural changes underlying field-cycling phenomena in ferroelectric hfo₂ thin films. *Advanced Electronic Materials*, 2(9):1600173, 2016.
- [277] Anastasia Chouprik, Sergey Zakharchenko, Maxim Spiridonov, Sergei Zarubin, Anna Chernikova, Roman Kirtaev, Pratyush Buragohain, Alexei Gruverman, Andrei Zenkevich, and Dmitrii Negrov. Ferroelectricity in hfo₂. 5zr0. 5o2 thin films: a microscopic study of the polarization switching phenomenon and field-induced phase transformations. *ACS applied materials & interfaces*, 10(10):8818–8826, 2018.
- [278] Yan Zhou, HK Chan, CH Lam, and Franklin G Shin. Mechanisms of imprint effect on ferroelectric thin films. *Journal of applied physics*, 98(2):024111, 2005.
- [279] Lixin He and David Vanderbilt. First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in pbtio 3. *Physical Review B*, 68(13):134103, 2003.
- [280] Alexei Gruverman, Brian J Rodriguez, RJ Nemanich, and AI Kingon. Nanoscale observation of photoinduced domain pinning and investigation of imprint behavior in ferroelectric thin films. *Journal of applied physics*, 92(5):2734–2739, 2002.
- [281] Alexander K Tagantsev, Igor Stolichnov, Nava Setter, and Jeffrey S Cross. Nature of nonlinear imprint in ferroelectric films and long-term prediction of polarization loss in ferroelectric memories. *Journal of applied physics*, 96(11):6616–6623, 2004.
- [282] William L Warren, Bruce A Tuttle, Duane Dimos, Gordon E Pike, Husam N Al-Shareef, Ramamoorthy Ramesh, Joseph T Evans, et al. Imprint in ferroelectric capacitors. *Japanese journal of applied physics*, 35(2S):1521, 1996.
- [283] Hiroshi Orihara, Shigeharu Hashimoto, and Yoshihiro Ishibashi. A theory of de hysteresis loop based on the avrami model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(3):1031–1035, 1994.
- [284] Melvin Avrami. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, 8(2):212–224, 1940.
- [285] Alexander K Tagantsev, Igor Stolichnov, Nava Setter, Jeffrey S Cross, and Mineharu Tsukada. Non-kolmogorov-avrami switching kinetics in ferroelectric thin films. *Physical Review B*, 66(21):214109, 2002.

- [286] N Gong, X Sun, H Jiang, KS Chang-Liao, Q Xia, and TP Ma. Nucleation limited switching (nls) model for hfo2-based metal-ferroelectric-metal (mfm) capacitors: Switching kinetics and retention characteristics. *Applied Physics Letters*, 112(26):262903, 2018.
- [287] Kisu Lee, TY Lee, Sang Mo Yang, DH Lee, J Park, and SC Chae. Ferroelectricity in epitaxial y-doped hfo2 thin film integrated on si substrate. *Applied Physics Letters*, 112(20):202901, 2018.
- [288] J Lyu, I Fina, R Bachelet, Guillaume Saint-Girons, S Estandía, J Gázquez, J Fontcuberta, and F Sánchez. Enhanced ferroelectricity in epitaxial hf0. 5zr0. 5o2 thin films integrated with si (001) using strtio3 templates. *Applied Physics Letters*, 114(22):222901, 2019.
- [289] Y Higashi, K Florent, A Subirats, B Kaczer, L Di Piazza, S Clima, N Ronchi, SRC McMitchell, K Banerjee, U Celano, et al. New insights into the imprint effect in fe-hfo 2 and its recovery. In *2019 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, pages 1–7. IEEE, 2019.
- [290] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Woongkyu Lee, Taehwan Moon, and Cheol Seong Hwang. Evolution of phases and ferroelectric properties of thin hf0. 5zr0. 5o2 films according to the thickness and annealing temperature. *Applied Physics Letters*, 102(24):242905, 2013.
- [291] Glen Walters, Aniruddh Shekhawat, Nicholas G Rudawski, Saeed Moghaddam, and Toshikazu Nishida. Tiered deposition of sub-5 nm ferroelectric hf1-xzrxo2 films on metal and semiconductor substrates. *Applied Physics Letters*, 112(19):192901, 2018.
- [292] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Young Hwan Lee, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, Franz Fengler, Uwe Schroeder, and Cheol Seong Hwang. Effect of zr content on the wake-up effect in hf1-x zr x o2 films. *ACS applied materials & interfaces*, 8(24):15466–15475, 2016.
- [293] JF Scott. Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2):021001, 2007.
- [294] Simon Martin. *Caractérisation électrique multi-échelle d'oxydes minces ferroélectriques*. PhD thesis, INSA de Lyon, Ecole doctorale Electronique, Electrotechnique et Automatique, ED n°160, 12 2016.
- [295] TV Perevalov, DR Islamov, VA Gritsenko, and IP Prosvirin. Electronic structure of stoichiometric and oxygen-deficient ferroelectric hf0. 5zr0. 5o2. *Nanotechnology*, 29(19):194001, 2018.
- [296] Damir R Islamov, Anna G Chernikova, Maxim G Kozodaev, Timofey V Perevalov, Vladimir A Gritsenko, Oleg M Orlov, and Andrey M Markeev. Leakage currents mechanism in thin films of ferroelectric hf0. 5zr0. 5o2. *ECS Transactions*, 75(32):123–129, 2017.
- [297] Damir Revinirovich Islamov, AG Chernikova, MG Kozodaev, AM Markeev, Timofei Viktorovich Perevalov, Vladimir Alekseevich Gritsenko, and OM Orlov. Charge transport mechanism in thin films of amorphous and ferroelectric hf 0.5 zr 0.5 o 2. *JETP letters*, 102(8):544–547, 2015.
- [298] Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, Hyeon Woo Park, Yong Bin Lee, Min Hyuk Park, and Cheol Seong Hwang. Preparation and characterization of ferroelectric Hf 0.5 Zr 0.5 O 2 thin films grown by reactive sputtering. *Nanotechnology*, 28(30):305703, jul 2017. ISSN 0957-4484. doi: 10.1088/1361-6528/aa7624.
- [299] Qing Luo, Haili Ma, Hailei Su, Kan-Hao Xue, Rongrong Cao, Zhaomeng Gao, Jie Yu, Tiancheng Gong, Xiaoxin Xu, Jiahao Yin, Peng Yuan, Lu Tai, Danian Dong, Shibing Long, Qi Liu, Xiang-Shui Miao, Hangbing Lv, and Ming Liu. Composition-dependent Ferroelectric Properties in Sputtered HfXZr1-XO2 Thin Films. *IEEE Electron Device Letters*, 40(March):1–1, 2019. ISSN 0741-3106. doi: 10.1109/LED.2019.2902609.
- [300] Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Hiroyuki Yamada, Keisuke Shibuya, Akihito Sawa, and Akira Toriumi. K-5-02 Polarization Switching Behavior of HfO 2 -based Ferroelectric Ultra-

- thin Films Studied through Coercive Field Characteristics. 6(2002):541–542, 2017. doi: 10.7567/jjap.57.04fb01.
- [301] Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Keisuke Shibuya, Hiroyuki Yamada, Akihito Sawa, Takashi Matsukawa, and Akira Toriumi. Phase transformation behavior of ultrathin Hf 0.5 Zr 0.5 O 2 films investigated through wide range annealing experiments. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SB):SBBA07, 2019. ISSN 0021-4922. doi: 10.7567/1347-4065/ab00f6.
- [302] F Ambriz-Vargas, G Kolhatkar, R Thomas, R Nouar, A Sarkissian, C Gomez-Yáñez, M A Gauthier, and A Ruediger. Tunneling electroresistance effect in a Pt/Hf 0.5 Zr 0.5 O 2 /Pt structure. *Applied Physics Letters*, 110(9):93106, 2017. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.4977028.
- [303] K C Das, N Tripathy, S P Ghosh, P Sharma, R Singhal, and J P Kar. Microstructural, surface and interface properties of zirconium doped HfO₂ thin films grown by RF co-sputtering technique. *Vacuum*, 143:288–293, 2017. ISSN 0042207X. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.06.022.
- [304] Zhen Fan, Juanxiu Xiao, Jingxian Wang, Lei Zhang, Jinyu Deng, Ziyang Liu, Zhili Dong, John Wang, and Jingsheng Chen. Ferroelectricity and ferroelectric resistive switching in sputtered Hf 0.5 Zr 0.5 O 2 thin films. *Applied Physics Letters*, 108(23):232905, 2016. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.4953461.
- [305] Takanori Kiguchi, Shogo Nakamura, Akihiro Akama, Takahisa Shiraishi, and Toyohiko J Konno. Solid state epitaxy of (Hf , Zr) O 2 thin films with orthorhombic phase. 2:689–693, 2016.
- [306] R Thomas and A Ruediger. Ferroelectric (Hf , Zr) O 2 Thin Films for High-Density Nonvolatile Memories. pages 123–133, 2018.
- [307] Fabian Ambriz-Vargas, Gitanjali Kolhatkar, Maxime Broyer, Azza Hadj-Youssef, Rafik Nouar, Andranik Sarkissian, Reji Thomas, Carlos Gomez-Yáñez, Marc A Gauthier, and Andreas Ruediger. A Complementary Metal Oxide Semiconductor Process-Compatible Ferroelectric Tunnel Junction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(15):13262–13268, 2017. ISSN 19448252. doi: 10.1021/acsami.6b16173.
- [308] R Nouar, G Kolhatkar, A Sarkissian, R Thomas, M A Gauthier, and A Ruediger. ScienceDirect RF-magnetron sputtering deposition of ultra-thin. *Materials Today: Proceedings*, 4(7):7000–7010, 2017. ISSN 2214-7853. doi: 10.1016/j.matpr.2017.07.030.
- [309] P Güthner and K Dransfeld. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. *Applied Physics Letters*, 61(9):1137–1139, 1992.
- [310] H Karlsson and F Laurell. Electric field poling of flux grown ktiopo 4. *Applied Physics Letters*, 71(24):3474–3476, 1997.
- [311] G Sa-Gong, Ahmad Safari, SJ Jang, and RE Newnham. Poling flexible piezoelectric composites. *Ferroelectrics Letters Section*, 5(5):131–142, 1986.
- [312] Talal M Kamel and G de With. Poling of hard ferroelectric pzt ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(9):1827–1838, 2008.
- [313] J Lyu, I Fina, R Solanas, J Fontcuberta, and F Sánchez. Robust ferroelectricity in epitaxial hf1/2zr1/2o2 thin films. *Applied Physics Letters*, 113(8):082902, 2018.
- [314] Yang-Kyu Choi and Jin-Woo Han. Evolutionary memory: Unified random access memory (uram). In *Advances in Solid State Circuit Technologies*. IntechOpen, 2010.
- [315] Wenwu Xiao, Chen Liu, Yue Peng, Shuaizhi Zheng, Qian Feng, Chunfu Zhang, Jincheng Zhang, Yue Hao, Min Liao, and Yichun Zhou. Thermally stable and radiation hard ferroelectric hf0. 5zr0. 5o2 thin films on muscovite mica for flexible nonvolatile memory applications. *ACS Applied Electronic Materials*, 1(6):919–927, 2019.
- [316] DJ Kim, JY Jo, YS Kim, YJ Chang, JS Lee, Jong-Gul Yoon, TK Song, and TW Noh. Polarization relaxation induced by a depolarization field in ultrathin ferroelectric batio 3 capacitors. *Physical review letters*, 95(23):237602, 2005.

- [317] JY Jo, DJ Kim, YS Kim, S-B Choe, TK Song, J-G Yoon, and TW Noh. Polarization switching dynamics governed by the thermodynamic nucleation process in ultrathin ferroelectric films. *Physical review letters*, 97(24):247602, 2006.
- [318] Feng Yang and Ming-hua Tang. Frequency dependence of anomalous shift and polarization retention loss in ferroelectric capacitors. In *2011 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications (SPAWDA)*, pages 106–109. IEEE, 2011.
- [319] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Han Joon Kim, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder, and Cheol Seong Hwang. Understanding the formation of the metastable ferroelectric phase in hafnia–zirconia solid solution thin films. *Nanoscale*, 10(2):716–725, 2018.
- [320] Hadley A Smith, Said Elhamri, Kurt G Eyink, Lawrence Grazulis, Madelyn J Hill, Tyson C Back, Augustine M Urbas, Brandon M Howe, and Amber N Reed. Epitaxial titanium nitride on sapphire: Effects of substrate temperature on microstructure and optical properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36(3):03E107, 2018.
- [321] M Dekkers, M Nguyen, N Hildebrand, S Abel, F Eltes, J Fompeyrine, and Paul Witten-dorp. Wafer level integration of epitaxial piezoelectric thin films for novel nems, mems and moems applications. *Advanced Materials: TechConnect Briefs 2017*, 2017.
- [322] Anna Chernikova, Maksim Kozodaev, Andrei Markeev, Dmitrii Negrov, Maksim Spiridonov, Sergei Zarubin, Ohheum Bak, Pratyush Buragohain, Haidong Lu, Elena Suvorova, et al. Ultrathin $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ferroelectric films on Si. *ACS applied materials & interfaces*, 8(11):7232–7237, 2016.
- [323] Min Hyuk Park, Han Joon Kim, Young Hwan Lee, Yu Jin Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Seung Dam Hyun, and Cheol Seong Hwang. Two-step polarization switching mediated by a nonpolar intermediate phase in $\text{Hf}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ thin films. *Nanoscale*, 8(29):13898–13907, 2016.
- [324] Patrick Dominic Lomenzo, Claudia Richter, Thomas Mikolajick, and Uwe Schroeder. Depolarization as driving force in antiferroelectric hafnia and ferroelectric wake-up. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020.
- [325] Yoshihiro Tada. Ferroelectric memory device and method of reducing imprint effect thereof, November 16 1999. US Patent 5,986,920.
- [326] Katsuo Komatsuzaki. Apparatus and methods for imprint reduction for ferroelectric memory cell, July 8 2003. US Patent 6,590,798.
- [327] Suraj S. Cheema, Daewoong Kwon, Nirmaan Shanker, Roberto dos Reis, Shang-Lin Hsu, Jun Xiao, Haigang Zhang, Ryan Wagner, Adhiraj Datar, Margaret R. McCarter, Claudy R. Serrao, Ajay K. Yadav, Golnaz Karbasian, Cheng-Hsiang Hsu, Ava J. Tan, Li-Chen Wang, Vishal Thakare, Xiang Zhang, Apurva Mehta, Evguenia Karapetrova, Rajesh V. Chopdekar, Padraic Shafer, Elke Arenholz, Chenming Hu, Roger Proksch, Ramamoorthy Ramesh, Jim Ciston, and Sayeef Salahuddin. Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon. *Nature*, 580(7804):478–482, Apr 2020. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/s41586-020-2208-x. URL <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2208-x>.
- [328] Nicolas Piot. Growth and characterisation of hafnium/zirconium capacitors. Rapport de stage M2 ECL, 2018.

D] Communications et sources en ligne

- [329] US Computer History Museum in Mountain View, California. 1970: Semiconductors compete with magnetic cores. URL <https://www.computerhistory.org/storageengine/semiconductors-compete-with-magnetic-cores/>. Accessed 2019/02/19.
- [330] Pzt, . URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/PZT>.

- [331] Condensateur. URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/Condensateur>. Accessed : 2019/09/08.
- [332] Antiferroelectricity. URL <https://www.electrical4u.com/antiferroelectricity/>. Accessed : 2018/09/08.
- [333] History of sk hynix. URL <https://www.skhynix.com/eng/about/history1990.jsp>. Accessed: 2019/09/05.
- [334] Ridha Loukil. La loi de moore est morte, vive more than moore! URL <https://www.usine-digitale.fr/article/la-loi-de-moore-est-morte-vive-more-than-moore.N379334>. Accessed : 2020/09/17.
- [335] INSERM. Corpus : Au cœur des organes. le système nerveux. URL <https://www.youtube.com/watch?v=oK3esXMQxaI>. Accessed: 2019/09/06.
- [336] Lawrence Livermore. Us energy flow trends. URL <https://flowcharts.llnl.gov/#2009>. Accessed: 2019/09/07.
- [337] Projet 3ε-ferro. URL <https://www.3eferro.eu/>. Accessed : 2019/09/20.
- [338] Unknown author. Next generation ferroelectric field effect transistors enabled by ferroelectric hafnium oxide, 2015. URL <https://docplayer.net/65100391-Next-generation-ferroelectric-field-effect-transistors-enabled-by-ferroelect.html>. Accessed : 2019/09/08.
- [339] Iuliana Cerntescu. Thin film analysis - grazing incidence x-ray diffraction. URL <https://www.slideshare.net/icernatescu/gixrd>. Accessed 2019/09/16.
- [340] Energy dispersive x-ray spectroscopy. URL https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy. Accessed : 2019/09/17.
- [341] X-ray reflectivity. URL <http://physics.valpo.edu/staff/arichter/XRR.htm>. Accessed 2019/09/24.
- [342] Dopant. Encyclopædia Britannica, . URL <https://www.britannica.com/technology/dopant>. Accessed : 2019/09/26.
- [343] Dopage (semi-conducteur). Wikipédia, . URL [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)). Accessed : 2019/09/26.
- [344] Cie xy. Wikipédia, . URL https://fr.wikipedia.org/wiki/CIE_xy. Accessed : 2019/03/13.
- [345] Kurt J. Lesker company. Titanium nitride (tin) sputtering targets. Cible de TiN. URL https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_sputtertargets_1.cfm?pgid=ti7. Accessed : 2019/10/11.
- [346] Uwe Schroeder. Optimising ald high-k oxides. Oxford Webminar, 2018. URL <https://plasma.oxinst.com/media-centre/webinars/optimising-ald>. Accessed : 2019/10/17.
- [347] Programme de la conférence isaf 2019. URL https://conf.papercept.net/conferences/conferences/ISAF19/program/ISAF19_ProgramAtAGlanceWeb.html. Accessed : 2019/10/23.
- [348] Wassim Hamouda, Alexandre Pancotti, Christophe Lubin, Claudia Richter, Uwe Schroeder, and Nick Barrett. Tin/hf0.5zr0.5o2 interface investigation by x-ray photoelectron spectroscopy. Symposium Q, Présentation Q5.7, 2019. URL <https://www.european-mrs.com/polar-oxides-synthesis-science-and-applications-emrs>. Accessed : 2019/10/23.
- [349] Framatome. Jarrie. URL <https://www.framatome.com/FR/businessnews-142/framatome-business-unit-combustible--usine-de-jarrie.html>. Accessed : 2019/10/28.
- [350] Logiciel vesta. URL <https://jp-minerals.org/vesta/en/>. Accessed : 2019/10/30.

- [351] Theodore Gray et al. Periodic table. URL <https://periodictable.com/index.html>. Accessed : 2019/11/07.
- [352] Données physico-chimique sur le zircon, . URL <https://www.lelementarium.fr/product/zircon/>. Accessed : 2020/10/07.
- [353] Données physico-chimique sur le hafnium, . URL <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/hafnium/>. Accessed : 2020/10/07.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BOUAZIZ

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 15/07/2020

Prénoms : Jordan, Isaac-Moshé

TITRE : **Mémoires Ferroélectriques Non-Volatiles à Base de (Hf,Zr)O₂ pour la Nanoélectronique Basse Consommation**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2020LYSEI057

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME :

Depuis 2005, la miniaturisation des composants mémoires, qui, auparavant, suivait la loi de Moore, a ralenti. Ceci a conduit les chercheurs à multiplier les approches pour continuer à améliorer les dispositifs mémoires. Parmi ces approches, la piste des composants ferroélectriques semble très prometteuse.

En 2011, une équipe du NamLab, à Dresden, en Allemagne, a découvert que le HfO₂ dopé Si pouvait devenir ferroélectrique, avec une couche isolante de seulement 10 nm, ce qui résout le problème de compatibilité avec l'industrie CMOS des matériaux de structure pérovskite. Depuis, d'autres dopants ont été découverts.

Cependant, de nouveaux problèmes freinent désormais l'apparition sur le marché des dispositifs ferroélectriques à base de HfO₂. Comprendre les mécanismes qui régissent les propriétés ferroélectriques de ces matériaux est alors devenu un enjeu industriel majeur.

Dans ce manuscrit, nous allons étudier le (Hf,Zr)O₂ (HZO), et nous allons employer une technique peu utilisée pour élaborer ce type de matériau : la pulvérisation cathodique magnétron. L'objectif de cette thèse est d'établir des relations entre les conditions de croissance des différents matériaux et les propriétés électriques, de comprendre les mécanismes qui les régissent, ainsi que de rendre viable les dispositifs mémoires.

Lors de l'élaboration de condensateurs, nous démontrons que des propriétés cristalochimiques particulières sont indispensables pour obtenir la ferroélectricité, et de nouvelles propriétés du HZO sont découvertes. Ensuite, nous cherchons à dépasser l'état de l'art. Par pulvérisation, nous obtenons parmi les meilleurs résultats au monde. Les tests industriels d'endurance et de rétention sont poussés au-delà de ce qui avait été fait auparavant dans la littérature. En particulier, l'influence des conditions de contraintes électriques y est décrite en détail, et nous mettons en évidence la présence d'une relaxation au cours des différents tests pouvant s'avérer problématique pour l'avènement d'applications industriels. Ce problème ne semble jamais avoir été clairement identifié auparavant.

MOTS-CLÉS : HZO, HfZrO₂, Hf_{0,5}Zr_{0,5}O₂, HfZrO₄, (Hf,Zr)O₂, HfO₂ dopé, ZrO₂, couches minces, FRAM, FeRAM, FeFET, FET, ferroélectrique, ferroélectricité, CMOS, pulvérisation cathodique magnétron, processus salle blanche, nanoélectronique, nanoscience, nanotechnologie, nanodispositif, matière condensée, physique de l'état solide, science des matériaux, science des surfaces, science des interfaces, semi-conducteur, ingénierie des matériaux, chimie des matériaux.

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon

Directeur de thèse : Bruno Masenelli

Président de jury : Mario Maglione

Composition du jury : Ulrike LÜDERS, Philippe LECOEUR, Mario MAGLIONE, Silvana MERCONE, Bruno MASENELLI, Bertrand VILQUIN, Nicolas BABOUX, Pedro ROJO ROMEO (invité), Laurent GRENOUILLET (invité)