

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Caractérisation de défauts et de pièges électriques existant
dans les couches minces des composants microélectroniques*

Présenté par : *M^{lle} ACHOUR Ranya*

Soutenu publiquement, le 27 / 06 /2024, devant le Jury composé de :

<i>M^{me} OUABADI</i>	<i>Nadia</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>PRESIDENTE</i>
<i>M^{me} LAMRANI</i>	<i>Nouara</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>ENCADRANTE</i>
<i>M^r GUHEL</i>	<i>Yannick</i>	<i>Professeur</i>	<i>UNICAEN</i>	<i>CO-ENCADRANT</i>
<i>M^r CHAOUCHI</i>	<i>Ahcène</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>EXAMINATEUR</i>
<i>M^r LAGHROUCHE</i>	<i>Mourad</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>EXAMINATEUR</i>
<i>M^r REBOUL</i>	<i>J. Michel</i>	<i>MCF</i>	<i>UNICAEN</i>	<i>INVITE</i>

Remerciements

Ce travail de recherche a été mené au sein de l'équipe Électronique du Groupe de Recherche en Informatique, Image et Instrumentation de Caen (GREYC), située à Cherbourg et dirigée par le professeur Bertrand BOUDART, conformément à un accord cadre UNICAEN-UMMTO et en collaboration avec Jean-Michel REBOUL, Maître de Conférences du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC). Je souhaite exprimer ma profonde gratitude pour l'opportunité de mener mes travaux au sein de ces institutions.

Mes sincères remerciements vont à M^{me} Nouara LAMRANI AMAOUZ, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) et mon encadrante, pour son engagement précieux et sa confiance en moi. Sa guidance constante tout au long de ce stage est hautement appréciée.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury, les Professeurs de l'UMMTO, M^{me} Nadia OUABADI, M^r Ahcène CHAOUCHI et M^r Mourad LAGHROUCHE pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers M^r Yannick GUHEL, Professeur à l'Université de Caen Normandie (UNICAEN) et mon superviseur de stage au GREYC, pour son suivi assidu et son attention méticuleuse à la qualité du travail. Sa contribution au temps consacré à ma formation et ses efforts ont été incontournables pour l'accomplissement de ce mémoire. Mes remerciements s'étendent également à M^r Bertrand BOUDART, Professeur à l'UNICAEN, pour sa présence précieuse et son attitude optimiste qui ont contribué à maintenir un environnement de travail serein.

Une gratitude particulière est réservée à M^r Jean-Michel REBOUL, mon superviseur de stage au LUSAC, pour sa contribution significative à l'enrichissement de ce travail et pour sa capacité à rendre l'électronique plus amusante et attrayante. Je lui suis reconnaissante pour sa grande attention à mon bien-être psychologique et l'environnement de vie pendant mon stage.

Je remercie également M^r Sylvain MARINEL, Professeur à l'UNICAEN et membre de l'équipe Matériaux et Procédé du laboratoire CRISMAT, ainsi qu'à Cristelle BILOT, Ingénieure d'étude au CNRS, pour m'avoir permis de réaliser des recuits micro-ondes dans leur laboratoire.

Je suis reconnaissante envers mes collègues du GREYC et du LUSAC, pour leur accueil chaleureux, leur assistance et nos échanges enrichissants. Leur compagnie a été une source constante d'inspiration et de motivation. Je remercie aussi mes collègues de l'UMMTO, pour leur encouragement et leur soutien tout au long de mes démarches. Mes amies proches méritent une mention spéciale pour leur soutien moral qui a été une source de motivation continue.

Enfin, je dois une reconnaissance infinie à mes parents, mes sœurs et mon frère pour leur confiance en moi, leur soutien sans faille et leur patience. Leur encouragement a été le pilier de ma persévérance et de ma réussite académique.

Merci à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire !

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherche bibliographique	4
I.1. Généralités	5
I.2. Le dioxyde de cérium	6
I.2.1. Structure cristalline	6
I.2.2. Propriétés physiques	7
I.2.3. Propriétés thermiques	7
I.2.4. Propriétés électroniques	7
I.2.5. Propriétés chimiques	8
I.2.6. Applications	8
I.3. Les couches minces	9
I.3.1. Techniques de dépôt	9
I.3.2. Croissance et microstructure	10
I.3.3. Paramètres influençant le processus de croissance	10
I.3.4. Impact d'un recuit post-dépôt	12
I.3.5. Impact des défauts sur les propriétés électriques des couches minces	12
I.4. Caractérisation électrique d'une structure MOS	13
I.4.1. Structure MOS	13
I.4.2. Régimes de fonctionnement d'une structure MOS	14
I.4.3. Défaillances et anomalies pouvant exister dans les structures MOS	15
I.4.4. Impact des défauts sur les caractéristiques capacité-tension des structures MOS	17
I.5. Caractérisation des défauts par la méthode de l'onde thermique	18

I.6. Conclusion	20
Chapitre II : Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de dioxyde de cérium	21
II.1. Elaboration des couches minces	22
II.1.1. Pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron : dispositif et conditions expérimentales	22
II.1.2. Recuits thermiques : Types, principe et conditions opératoires	25
II.1.3. Fabrication des structures MOS : Processus du procédé Lift-off	27
II.2. Caractérisation des couches minces de dioxyde de cérium	30
II.2.1. Spectroscopie Raman	30
II.2.2. Caractérisation électrique	32
II.2.2.1. Mesures capacité-tension	32
II.2.2.2. Méthode de l'onde thermique	34
II.3. Conclusion	35
Chapitre III : Résultats et discussion	36
III.1. Impact de la température, de la durée et de la rampe de montée en température sur la cristallinité de la couche mince de CeO ₂ durant un recuit MO	37
III.1.1. Impact de la rampe de montée en température à 900 °C durant 5 min	37
III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible	38
III.1.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV	39
III.1.2. Impact de la durée à 900 °C avec un RT de 25 °C/min	41
III.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible	41
III.1.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV	41
III.1.3. Impact de la température durant 10 min avec un RT de 50 °C/min	42
III.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible	42

III.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV	43
III.1.4. Synthèse des résultats	44
III.2. Caractérisations électriques des couches minces de dioxyde de cérium	44
III.2.1. Caractérisation des couches minces de CeO ₂ avant et après un recuit RTA par des mesures C-V	44
III.2.1.1. Mesures capacité-tension sur une structure MOS sans recuit	44
III.2.1.2. Mesures capacité-tension sur une structure MOS après un recuit RTA	45
III.2.2. Caractérisation des couches minces de CeO ₂ avant et après un recuit RTA par la MOT	46
III.2.2.1. Conditions de mesures	46
III.2.2.2. Caractérisation de la couche mince de CeO ₂ avant le recuit RTA	47
III.2.2.3. Caractérisation de la couche mince de CeO ₂ après le recuit RTA	47
III.3. Conclusion	48
Conclusion générale	49
Résumé	52
Références bibliographiques	54

Glossaire

Cox – Capacité de l'oxyde

La capacité électrique par unité de surface de l'oxyde.

Csc – Capacité du semi-conducteur

La capacité électrique d'un semi-conducteur.

C-V – Mesures Capacité-Tension

Une technique utilisée pour caractériser les couches minces d'oxyde et/ou diélectriques utilisées dans les dispositifs électroniques.

DC – Direct Current (Courant continu, en français)

Le courant électrique circule continuellement dans une seule direction. Le sens conventionnel du courant stipule qu'il circule du pôle positif vers le pôle négatif.

EDI – Electrodeionisation

Procédé technologique de production de l'eau ultra pure qui consiste à éliminer les ions présents dans l'eau grâce à une combinaison de l'électrodialyse et de l'échange d'ions.

I_{OT} – Courant d'onde thermique

Un courant généré par des ondes thermiques.

MIM – Métal-Isolant-Métal

Une structure utilisée dans les composants microélectroniques.

MOS – Metal-Oxide-Semiconductor (Métal-Oxyde-Semiconducteur, en français)

Une structure utilisée pour la réalisation de capacité en microélectronique.

MOSFET – Transistors MOS à effet de champ

Un type de transistor utilisé pour amplifier ou commuter des signaux électroniques.

MOT – Méthode de l'onde thermique

Méthode de mesure de charges d'espace.

Recuit MO – Recuit Micro-Onde

Procédé technologique permettant de chauffer les matériaux. La fréquence des micro-ondes est comprise entre 0,3 et 300 GHz.

RF – Radio Frequency (Fréquence radio, en français)

Une bande de fréquences utilisée pour la transmission de signaux radio.

RT – Rampe de montée en température

La vitesse à laquelle la température augmente jusqu'à la température de consigne durant un procédé de recuit thermique.

RTA – Rapid Thermal Annealing (Recuit thermique rapide, en français)

Procédé technologique de chauffage de matériaux rapide utilisant des lampes à haute intensité.

TWC – Three Ways Catalysis (Catalyse a trois voies, en français)

Un type de catalyse qui réduit les émissions nocives des gaz d'échappement des véhicules.

UV – Ultraviolet

Une forme de rayonnement électromagnétique avec des longueurs d'onde plus courtes que la lumière visible.

V_c – Tension d'auto-polarisation

La tension à laquelle un dispositif commence à se polariser.

V_{FB} – Tension de bandes plates (Flate band Voltage, en anglais)

La tension de polarisation nécessaire à l'établissement du régime de bandes plates.

V_g – Tension de grille

La tension appliquée à la grille d'un transistor.

V_T – Tension de seuil (Threshold Voltage, en anglais)

La tension de seuil de la structure est la tension de polarisation de l'électrode métallique nécessaire à l'établissement du régime de forte inversion.

ϵ_{ox} – Constante diélectrique de l'oxyde.

Introduction générale

La nanotechnologie, un domaine en pleine expansion, révolutionne le monde de la recherche scientifique et de l'industrie. Elle trouve des applications croissantes dans divers domaines, allant de l'industrie pharmaceutique à la télécommunication, en passant par la chimie et l'électronique. Cette technologie se distingue par la fabrication de nanomatériaux caractérisés par des propriétés physiques et chimiques uniques et qui diffèrent considérablement de leurs homologues macroscopiques. Cependant, le passage à l'échelle nanométrique soulève des défis complexes, notamment en termes de contrôle des propriétés des matériaux et de gestion des défauts propres à cette échelle.

En microélectronique, les structures Métal-Oxyde-Semi-conducteur (MOS) atteignent désormais des dimensions nanométriques et leurs performances sont fortement influencées par les propriétés électriques des couches minces qui les composent. Bien que divers oxydes à haute permittivité diélectrique et semi-conducteurs à large bande interdite, aient été conçus pour une utilisation dans le domaine de la microélectronique, leurs performances sont souvent entravées par des imperfections cristallines et/ou des pièges électriques. Ces défauts peuvent apparaître aussi bien lors de la fabrication que durant le fonctionnement des composants électroniques. D'une manière encore plus technique, l'émergence de zones de charges d'espace est souvent causée par des défauts intrinsèques et/ou des pièges qui se manifestent lors de leur exploitation en conditions réelles [1]. Pour ces raisons, une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques et électroniques des nanomatériaux, ainsi que leur interaction avec les défauts est essentielle pour étendre leur utilisation dans divers domaines d'applications.

Durant ce stage de Master 2 chimie physique, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des défauts pouvant exister dans des couches minces de dioxyde de cérium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur un substrat de silicium (111) dopé de type n. Ces travaux ont été effectués au sein de l'équipe Électronique du Groupe de Recherche en Informatique, Image et Instrumentation de Caen (GREYC) localisée à Cherbourg conformément à un accord cadre UNICAEN-UMMTO et en collaboration avec J.M. Reboul du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC).

La miniaturisation des dispositifs électroniques nécessite l'élaboration de couches minces d'oxydes ayant une densité de défauts cristallins la plus faible possible pour qu'ils aient des meilleures performances électriques. La présence de défauts dans ces matériaux oxydes est fortement dépendante des paramètres de dépôt utilisés lors de la réalisation des couches minces

tels que la température de dépôt, la pression de travail, les débits de gaz utilisés, la distance inter-électrodes... Cependant, malgré l'optimisation de tous ces paramètres, il est possible que la cristallinité des couches minces d'oxyde ne parvienne pas le niveau de qualité souhaitée. Par conséquent, la concentration des défauts cristallins reste suffisante pour dégrader leurs propriétés électriques. Dans ces conditions, il est impératif d'utiliser des recuits post-dépôts afin de réduire le nombre de défauts existant dans les couches minces. Les techniques de recuit thermique utilisées sont généralement des recuits conventionnels ou RTA (Rapid Thermal Annealing). Le recuit micro-onde (MO), bien que rarement utilisé pour l'élaboration des couches minces, en particulier à haute température, permet de modifier les propriétés des matériaux en améliorant différents paramètres qui influencent le fonctionnement des dispositifs électroniques [2]. De plus, selon O. Fruchier [1], les techniques de caractérisation existantes semblent atteindre leurs limites lorsque l'épaisseur des isolants descend en dessous de 10 nm. Par conséquent, le développement de nouvelles méthodes de caractérisation pour identifier ces défauts est d'une importance capitale pour la croissance de la microélectronique.

Généralement, les propriétés électriques des couches minces sont caractérisées à l'aide de mesures capacité-tension (C-V) combinées avec des mesures conductance-tension. Cependant, ces techniques nécessitent la réalisation de contacts métalliques sur les structures MOS, c'est-à-dire de déposer des électrodes métalliques sur la couche mince de l'oxyde. C'est précisément dans ce contexte que notre travail trouve sa place. Afin de nous affranchir de cette étape de dépôt métallique, nous avons élaboré une technique de caractérisation en nous inspirant de la méthode de l'onde thermique (MOT). La MOT se distingue par sa capacité unique à mesurer la distribution de la charge électrique dans les isolants électriques avec une sensibilité remarquable [3]. En effet, F. Odier et al. [4], ont montré qu'il était possible d'utiliser la MOT pour la caractérisation de couches minces d'oxydes dans des structures MOS dont l'épaisseur était de quelques centaines de nanomètres.

Nous nous sommes donc concentrés sur le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation dérivée de la MOT afin de montrer l'impact bénéfique des recuits RTA et MO sur les propriétés cristallines et électriques des couches minces de dioxyde de cérium. Ces efforts ont été guidés par un objectif clair : répondre aux exigences de miniaturisation et d'amélioration des performances des dispositifs basés sur les structures MOS. Pour ces raisons, les études entreprises durant ce stage sont destinées à répondre aux questions suivantes :

Comment le recuit micro-onde peut-il être optimisé pour améliorer les propriétés des matériaux oxydes dans le contexte de la miniaturisation ? Quel est l'effet de recuit RTA sur les propriétés

électriques des couches minces de CeO_2 ? Et comment la MOT peut-elle être adaptée pour vérifier si les propriétés électriques des couches minces d'oxyde des structures MOS sont acceptables ?

Ces problématiques seront explorées à travers trois chapitres distincts. Chacun de ces chapitres se penche sur un aspect spécifique de ces questions, offrant ainsi une conceptualisation claire des enjeux associés.

Le premier chapitre se divise en deux parties distinctes. Il rappelle les bases physiques et chimiques, permettant de comprendre l'influence des matériaux sur les composants électroniques et met l'accent sur le dioxyde de cérium, qui est au cœur de notre recherche. L'importance du processus de croissance, les paramètres qui l'influencent, ainsi que l'effet de divers défauts sont mis en évidence. De plus, une description détaillée des structures MOS et de divers aspects liés à l'électronique sont également présentés. Ce chapitre sert de fondement à notre étude, établissant un lien solide entre la chimie des matériaux et l'électronique et permettant une exploration complète de l'interface entre ces deux domaines.

Le deuxième chapitre se concentre davantage sur l'élaboration des couches minces et la caractérisation de dioxyde de cérium dans les structures MOS. Les méthodes et les techniques utilisées pour l'élaboration des couches minces, comme le dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron et le recuit micro-onde, sont décrites. Les méthodes de caractérisation optiques, comme la spectroscopie Raman, et électriques, comme la MOT et les mesures C-V, sont également discutées. De plus, les conditions expérimentales et le matériel utilisé dans ces processus sont explorés. Ce chapitre offre une étude approfondie des méthodes utilisées pour créer et analyser les propriétés de dioxyde de cérium, établissant ainsi une base pour l'optimisation des dispositifs équipés de structures MOS.

Le troisième chapitre résume les principaux résultats obtenus durant ce stage. Il débute par l'étude de l'impact de la rampe de montée en température, de la température et de la durée utilisées durant un recuit micro-onde sur la qualité cristalline et les propriétés électriques des couches minces de dioxyde de cérium. Toutes ces couches minces ont été caractérisés par spectroscopie Raman visible et UV et par des mesures C-V. Un banc de caractérisation par la méthode de l'onde thermique a été développé afin de caractériser les défauts pouvant exister dans les couches minces de CeO_2 avant et après un recuit RTA. Enfin, les résultats issus de la MOT ont été comparés avec ceux obtenus à partir des mesures C-V afin de valider ce nouveau banc de caractérisation.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous avons initié notre travail par une étude bibliographique synthétisant les différentes propriétés physico-chimiques et électroniques du dioxyde de cérium afin de montrer son intérêt pour différents domaines d'application comme l'électronique, la catalyse, la biologie.... Ensuite, nous avons décrit quelques techniques permettant le dépôt des couches minces, et examiné les paramètres influençant le processus de dépôt. Enfin, nous avons terminé ce chapitre en exploitant certaines méthodes électriques permettant de caractériser les propriétés cristallines et électriques de ces couches minces.

I.1. Généralités

Les matériaux sont au cœur de nombreuses avancées technologiques, allant de l'électronique aux nanotechnologies. Ils sont classés en plusieurs catégories, les principales étant les métaux, les polymères, les céramiques et les composites. Chaque type a des propriétés intrinsèques qui le rendent adapté à certaines applications spécifiques.

La science des matériaux a vu le dioxyde de cérium jouer un rôle significatif. Ce composé chimique a été identifié pour la première fois en Suède au 18^{ème} siècle. Initialement confondu avec un composé de tungstène, il a été correctement identifié en 1803 par Jöns Jacob Berzelius et Martin Klaproth, qui ont nommé le nouvel élément "cérium". Cependant, l'isolement du métal pur à partir du dioxyde de cérium n'a été réalisé qu'en 1875, grâce aux efforts de Hildebrand et Norton [5]. Aujourd'hui, le dioxyde de cérium est reconnu pour ses propriétés uniques et est largement utilisé dans divers secteurs industriels, notamment la catalyse, l'électronique, l'énergie et les cosmétiques [6].

L'évolution de la science des matériaux a conduit à l'émergence d'une nouvelle classification des matériaux [7]. Les matériaux avancés, issus de matériaux de base, sont indispensables dans les domaines de haute technologie tels que l'électronique, l'informatique et l'aérospatiale. Ils sont conçus de manière spécifique à partir de plusieurs éléments pour combiner leurs propriétés. Ces matériaux englobent diverses catégories, notamment les semi-conducteurs, qui se distinguent par leurs propriétés électriques intermédiaires entre celles des conducteurs et des isolants, les biomatériaux, les matériaux du futur tels que les matériaux intelligents, capables de percevoir et de réagir à leur environnement, ainsi que les nanomatériaux, une classe innovante de matériaux qui émerge indépendamment de leur composition chimique. L'arrivée des microscopes à balayage a permis une approche dite "du bas vers le haut", favorisant la

création de nouvelles structures à partir de leurs constituants atomiques. Cela a ouvert la voie à des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques inédites. Cette discipline en plein essor est appelée nanotechnologie. Les nanomatériaux sont classés selon leur dimension et leur structure [8] comme illustré dans la Figure I.1. Les couches minces sont notamment utilisées pour concevoir des dispositifs avancés dotés de fonctionnalités spécifiques très recherchées en science des matériaux et très bénéfiques pour les applications industrielles.

Ces matériaux avancés sont largement discutés et utilisés dans diverses applications, comme les circuits intégrés, la fabrication des capteurs, le stockage de l'énergie, les convertisseurs de puissance et les dispositifs de commutation.

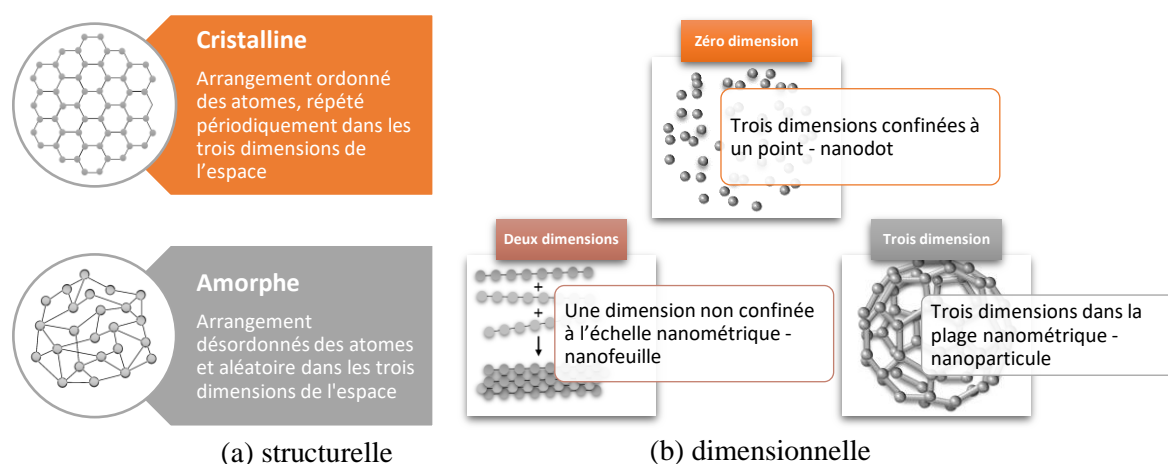


Figure I.1 – Classification des nanomatériaux

I.2. Le dioxyde de cérium

Le dioxyde de cérium (CeO_2) est un composé inorganique de couleur blanche ou jaune pâle. C'est un matériau céramique dérivé du cérium qui est un élément de la série des lanthanides généralement inclus dans le groupe des terres rares. Il se distingue par sa polyvalence industrielle et ses propriétés uniques qui seront explorées dans ce premier chapitre.

I.2.1. Structure cristalline

L'oxyde de cérium (IV) stœchiométrique se cristallise dans une structure cubique identique à celle de la fluorine (CaF_2) mais avec des cations et anions inversés. Dans cette structure comme l'illustre la Figure I.2, chaque cation de Ce^{4+} est entouré de 8 anions de O^{2-} , créant ainsi une structure cubique à faces centrées.

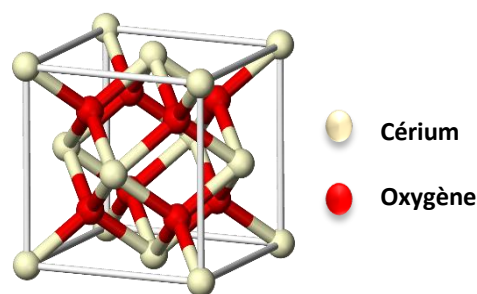


Figure I.2 – Maille élémentaire de dioxyde de cérium

I.2.2. Propriétés physiques [9]

- Poids moléculaire : 172,12 g/mol.
- Point de fusion : Environ 2600 °C.
- Densité : 7,132 g/cm³.
- Indice de réfraction : 2,2.
- État physique : Solide jaune pâle. La couleur est sensible à la stœchiométrie et à la présence d'autres lanthanides. Les oxydes non stœchiométriques sont souvent bleus.

I.2.3. Propriétés thermiques

- Stabilité thermique : Le CeO₂ maintient sa stabilité jusqu'à des températures extrêmes atteignant 2477 °C et ne subit pas de changements cristallographiques pendant les intervalles de chauffage habituels [9].
- Efficacité thermique : Le CeO₂ présente une conductivité thermique notable de 12 W/mK [6].

I.2.4. Propriétés électroniques

- Potentiel dans les technologies MOS : Le CeO₂ est intéressant pour les structures MOS en raison de sa constante diélectrique élevée (≈ 26) [2] et est employé dans la conception de condensateurs pour les mémoires non volatiles [10]. Il est également un candidat prometteur pour les mémoires RRAM (Resistive Random Access Memory) qui offrent une grande flexibilité de stockage des données grâce à ses deux états d'oxydation (Ce³⁺, Ce⁴⁺) [11].
- Compatibilité avec le silicium : Le CeO₂ présente une excellente stabilité et un faible désaccord de maille avec le silicium environ 0,35 %, réduisant ainsi la densité de pièges à l'interface oxyde/silicium, qui est de l'ordre $6,8 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ [6].

- Conductivité modulable : En fonction du dopage et de la stœchiométrie, le CeO_2 peut se comporter comme un isolant, un semi-conducteur ou un conducteur ionique [6].

I.2.5. Propriétés chimiques

- Catalyseur polyvalent : Le CeO_2 sert de catalyseur efficace pour les réactions d'oxydation et de réduction et est sensible à certains gaz tels que le NO et le CO_2 .
- Réactivité à l'humidité : Les nanoparticules de CeO_2 démontrent une sensibilité remarquable à l'humidité, ce qui les rend prometteuses pour des applications en tant que capteurs d'humidité dans des environnements corrosifs [6].

I.2.6. Applications

I.2.6.1. Electronique

Le dioxyde de cérium peut être utilisé dans la fabrication de couches minces pour les cellules solaires, les capteurs à gaz, et d'autres dispositifs électroniques comme les dispositifs de structure MOS, ainsi que dans les domaines des matériaux supraconducteurs [6].

I.2.6.2. Catalyse

Le dioxyde de cérium est souvent utilisé comme catalyseur, en raison de sa capacité à passer facilement entre les états d'oxydation Ce^{3+} et Ce^{4+} [6]. Il permet la transformation des trois gaz nocifs (CO_2 , NO_x , HC) en substances moins dangereuses (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, azote) via la catalyse trois voies (TWC : Three Ways Catalysis) [12]

I.2.6.3. Biologie

Les nanozymes à base de dioxyde de cérium sont de nouveaux bio-antioxydants qui ont montré une grande polyvalence thérapeutique pour diverses maladies, y compris l'inflammation, l'arthrite rhumatoïde, les lésions d'ischémie-reperfusion hépatique et la maladie d'Alzheimer. Elles sont également largement utilisées dans le diagnostic et le traitement du cancer [13].

I.2.6.4. Environnement

Le dioxyde de cérium est utilisé dans un large éventail d'applications environnementales, notamment le polissage, comme agents anti-corrosifs, pour le traitement des gaz d'échappement automobiles, le traitement de l'eau et l'oxydation du carburant [14].

I.3. Les couches minces

Comme tout le travail effectué durant ce stage concerne les couches minces de CeO_2 , il est indispensable de rappeler quelques notions concernant les couches minces.

Un matériau solide est qualifié de couche mince lorsqu'un film mince est déposé sur un support solide, désigné comme substrat. Cette formation s'effectue par condensation contrôlée d'espèces atomiques, moléculaires ou ioniques individuelles, soit directement par un processus physique, soit par une réaction chimique et/ou électrochimique [15].

I.3.1. Techniques de dépôt

Les techniques de dépôt des couches minces peuvent être classées en deux grandes catégories, en fonction de l'état de la matière à partir duquel les espèces chimiques sont déposées. Premièrement, le dépôt en phase vapeur, qui est caractérisé par la condensation des espèces à partir de la phase gazeuse. Deuxièmement, le dépôt en phase liquide/solution, qui est défini par la condensation des espèces à partir de la phase liquide.

Divers types de dépôt ont été explorés dans le cadre de recherches sur le dioxyde de cérium tels que [16] :

- le dépôt par laser pulsé,
- le dépôt assisté par faisceau d'ions,
- le dépôt par pulvérisation cathodique RF (Radio Frequency),
- le dépôt par pulvérisation cathodique DC (Direct Current),
- le dépôt par évaporation par faisceau d'électrons,
- le dépôt chimique en phase vapeur organométallique,
- le dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma,
- le dépôt par pyrolyse par pulvérisation et,
- le dépôt par épitaxie par faisceau moléculaire.

La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) magnétron est souvent privilégiée pour la production à grande échelle en raison de sa capacité à déposer sur de grandes surfaces.

Dans le contexte de notre étude, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique RF à effet magnétron pour déposer le dioxyde de cérium sur un substrat de silicium (111) dopé de type n.

I.3.2. Croissance et microstructure

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder un matériau cible avec un flux de particules énergétiques issues généralement d'un plasma d'argon. La collision de celles-ci avec le matériau cible entraîne une éjection de particules qui vont recouvrir un substrat qui peut être du silicium par exemple. Ce processus est important car il détermine les premières étapes de la formation de la couche mince en déposant les premiers blocs de construction élémentaires sur le substrat. Une description détaillée de cette technique sera présentée dans le deuxième chapitre. La croissance des couches minces est influencée non seulement par leur faible épaisseur, mais aussi par leur microstructure unique, qui résulte de l'accumulation de particules éjectées lors de la pulvérisation cathodique. En fonction des paramètres thermodynamiques, les phases initiales de croissance peuvent être classées en trois types : (a) en îlot, (b) en couche, et (c) de type mixte (Stranski-Krastanov) [15]. Ceci est illustré dans la Figure I.3. Généralement, la croissance se fait par la formation d'îlots.

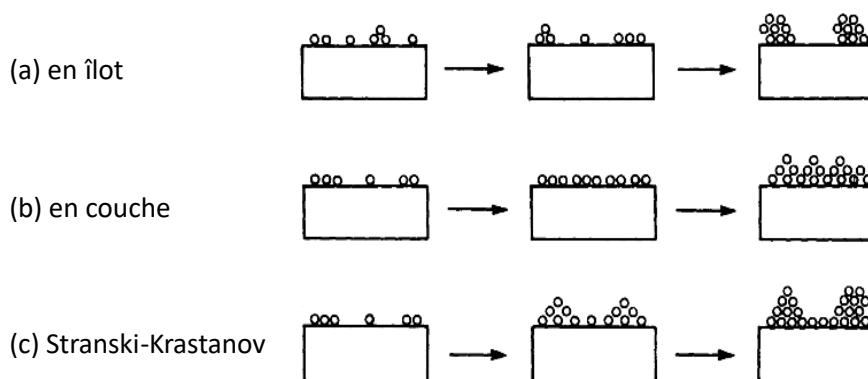


Figure I.3 – Processus de croissance (a) en îlot, (b) en couche, (c) Stranski-Krastanov [15]

En effet, le processus de croissance exerce une influence considérable sur la cristallinité des couches minces de CeO_2 déposées sur des substrats de silicium. Effectivement, plusieurs études ont démontré que la qualité cristalline des couches minces de CeO_2 déposées sur un substrat Si (111) est optimale à une température de croissance élevée [2, 6] et qu'elle peut être améliorée par un recuit thermique rapide après dépôt dit recuit post-dépôt [16]. Par conséquent, la croissance contrôlée du dioxyde de cérium est primordiale pour assurer son efficacité.

I.3.3. Paramètres influençant le processus de croissance

L'obtention d'une couche mince qui permet la réalisation de capteurs ou de composants électroniques performants, nécessite de nombreuses investigations structurelles. Ces

investigations sont généralement réalisées en utilisant des techniques comme la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman visible et UV, la photoluminescence, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et la microscopie à force atomique. Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur divers aspects tels que la structure cristalline, la morphologie, l'épaisseur, la rugosité, les défauts, les contraintes et l'orientation cristallographique, contribuant ainsi à la compréhension du processus de croissance.

Le processus de croissance est une procédure complexe qui est influencée par divers facteurs. Ceux-ci incluent la température du substrat, le débit et l'énergie des atomes entrants, ainsi que l'état de la surface et la nature de son interaction avec la couche en cours de formation. Ces éléments déterminent notamment la mobilité des atomes adsorbés sur la surface de condensation, une caractéristique qui est fondamentale pour presque toutes les phases de croissance mentionnées précédemment [17].

La référence [6] examine l'influence de divers paramètres sur la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron sur le silicium (111). Ces paramètres comprennent la nature de la cible, la pression de travail, le refroidissement post-dépôt et le traitement de surface effectué avant le dépôt. Les études rapportées dans cette référence ont démontré que la nature de la poudre de dioxyde de cérium utilisée pour la fabrication de la cible a peu d'influence sur la cristallinité de CeO_2 , la constante diélectrique et la densité des charges piégées à l'interface CeO_2/Si . Il a été observé que la pression de dépôt de 1×10^{-1} mbar optimise la qualité cristalline sans affecter significativement la quantité de charges piégées à l'interface CeO_2/Si . De plus, un refroidissement post-dépôt effectué sous air favorise une meilleure cristallinité, une constante diélectrique plus élevée, une densité réduite de lacunes d'oxygène, de cations Ce^{3+} et de charges piégées à l'interface, comparativement à un refroidissement post-dépôt effectué sous vide. Enfin, un prétraitement à base de solution Piranha suivie d'une solution HF avant le dépôt, optimise la cristallinité et minimise les densités de lacunes d'oxygène, de cations Ce^{3+} et de charges piégées à l'interface ($1,1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

En résumé, ils ont conclu que les couches minces optimales de CeO_2 sont obtenues en utilisant la poudre Rectapur Prolabo, un prétraitement de surface avec Piranha et HF, une pression de travail de 1×10^{-1} mbar et un refroidissement post-dépôt sous air.

I.3.4. Impact d'un recuit post-dépôt

De nombreuses études structurales ont mis en évidence qu'il était nécessaire d'effectuer un recuit post-dépôt des couches minces de CeO₂ pour améliorer la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces [2, 6, 18]. Il existe trois types de recuit qui sont les recuits conventionnels, les recuits thermiques rapides (RTA) et les recuit micro-ondes (MO).

Les études [2, 6, 18] ont montré que les meilleures cristallinités et propriétés électriques des couches minces ont été obtenues pour :

- un recuit conventionnel effectué à 900 °C durant 4 h sous vide,
- un recuit RTA réalisé à 1000 °C durant 30 s sous atmosphère d'azote avec une rampe de montée en température de 25 °C/s.
- un recuit MO effectué à 900 °C durant 5 min sous atmosphère d'azote ou d'oxygène.

Cependant, nous pensons qu'il est possible d'améliorer la cristallinité des couches minces de CeO₂, de limiter la densité de lacunes d'oxygène et de cations Ce³⁺ en étudiant notamment l'impact des rampes de montée en température utilisées durant les recuits post-dépôt que ce soient des recuits conventionnels, RTA ou MO.

I.3.5. Impact des défauts sur les propriétés électriques des couches minces

L'étude des propriétés électriques des couches minces est essentielle pour le développement de matériaux avancés. En effet, les défauts qui émergent lors de la fabrication des matériaux solides cristallins, qu'ils soient naturels ou synthétiques, déterminent leurs propriétés. La microscopie électronique a été un outil fondamental dans l'élucidation de la structure des défauts en raison de sa résolution spatiale avantageuse et de ses mécanismes de contraste. Dans les solides cristallins, un défaut est une déviation de la structure idéale. Ces défauts peuvent se manifester sous forme d'une perturbation dans l'agencement périodique des atomes, tels qu'un défaut ponctuel, une dislocation ou un joint de grain. Ils peuvent être intrinsèques, inhérents au matériau, ou extrinsèques introduits par des sources externes telles que les impuretés ou les contraintes mécaniques.

Dans les matériaux isolants, l'apparition de zones de charges d'espace est généralement induite par ces deux types de défauts. En effet, certains de ces défauts, appelés "pièges", peuvent contribuer significativement à l'accumulation des charges d'espace. Ces pièges sont des sites capables de capturer et de retenir des charges électriques. Ces sites peuvent être initialement neutres et se charger en capturant des porteurs de charge [19]. Leur présence dans les matériaux

utilisés pour la réalisation des composants électroniques ou des capteurs, peut devenir apparente lorsque ces dispositifs sont polarisés en mode opérationnel et dégrader ainsi leurs performances. Il est donc nécessaire de caractériser l'impact de ces défauts sur les propriétés électriques des matériaux en utilisant des mesures électriques telles que les mesures capacité-tension, la méthode de l'onde thermique, et des caractérisations optiques telles que la spectroscopie Raman, l'infrarouge, la photoluminescence...

I.4. Caractérisation électrique d'une structure MOS

Les structures MOS jouent un rôle très important dans le domaine de la microélectronique et sont omniprésentes dans les dispositifs électroniques contemporains, y compris les transistors MOS à effet de champ (MOSFET). L'optimisation du processus technologique qui mène à la réalisation de ces structures, ainsi que leur étude au moyen de diverses techniques de caractérisation électrique, offre l'opportunité d'optimiser les performances des composants microélectroniques. Dans ce contexte, notre attention se porte principalement sur les condensateurs MOS à base de dioxyde de cérium déposé sur le silicium (111).

I.4.1. Structure MOS

La structure MOS, illustrée dans la Figure I.4, est composée de trois matériaux distincts : le métal appelé grille, l'oxyde et le semi-conducteur. Une structure idéale peut être assimilée à deux condensateurs en série. La capacité électrique équivalente de la structure correspond à la capacité de l'oxyde (C_{ox}) en série avec la capacité du semi-conducteur (C_{sc}) [1]. Les oxydes de grille, qui sont des couches minces d'oxyde, servent de barrière diélectrique dans les transistors MOSFET. Cependant, leur finesse les rend vulnérables aux décharges importantes. Malgré les améliorations de performances dues à la réduction de l'épaisseur de l'oxyde, cela pose des défis en raison des contraintes d'interface oxyde/substrat, notamment les charges d'espace qui peuvent affecter la fiabilité du diélectrique. Par conséquent, si on considère le silicium comme substrat, l'intégration d'oxydes performants tel que le dioxyde de cérium qui présente un faible désaccord avec le silicium (0,35 %) [2], permet de minimiser ces contraintes.

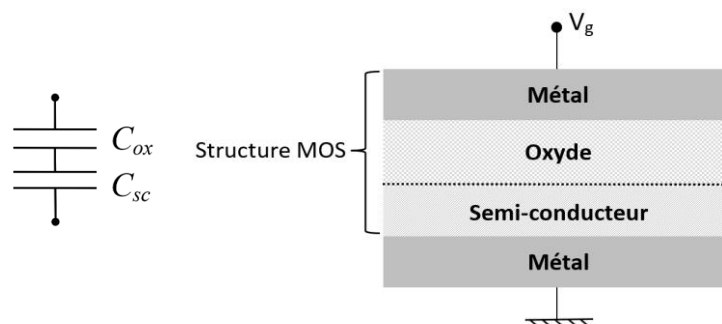


Figure I.4 – Structure MOS modélisée par une succession de deux condensateurs

La caractérisation électrique d'une structure MOS est basée sur l'application d'une différence de potentiel électrique continue variable appelée tension de grille (V_g), associée à un signal électrique alternatif émis à une fréquence donnée. Ainsi, il est possible d'obtenir les variations de la capacité (C) en fonction de la tension appliquée et par conséquent, différents régimes de fonctionnement de la structure MOS peuvent être observés.

I.4.2. Régimes de fonctionnement d'une structure MOS

Dans le cas d'une structure MOS idéale, lorsqu'une différence de potentiel de grille V_g est appliquée entre la grille et le substrat, quatre modes de fonctionnement se manifestent [1, 6]. Ces régimes dépendent du signe de la tension de grille appliquée et sont illustrés dans la Figure I.5 pour une structure réalisée avec un semi-conducteur de type n.

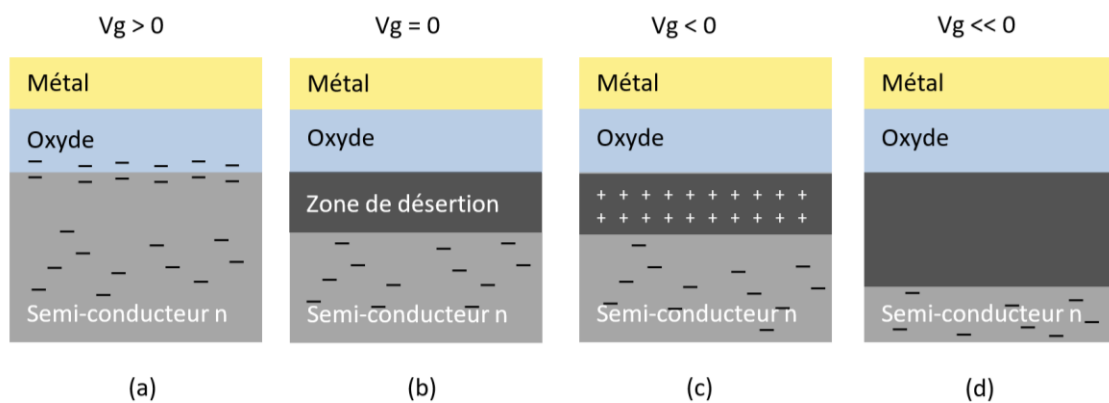


Figure I.5 – Régimes de fonctionnement d'une structure MOS pour un semi-conducteur dopé de type n

- Régime d'accumulation : Une tension de grille positive provoque l'accumulation d'électrons, qui sont les porteurs majoritaires, à l'interface oxyde/semi-conducteur. Dans ce cas, la structure peut être modélisée comme un condensateur en série avec la résistance du semi-conducteur.
- Régime de désertion ou de bandes plates : Lorsque la tension appliquée est nulle ou légèrement négative, le champ à travers l'oxyde est réduit ce qui implique une diminution des charges à l'interface oxyde/semi-conducteur. Quand le signe de la tension change et qu'elle augmente en valeur absolue, les électrons sont repoussés, créant ainsi une zone de désertion dans laquelle il n'y a pas de porteurs de charge libres. Comme il n'y a pas de charges dans l'isolant, la chute de potentiel dans celui-ci est nulle. La structure est alors modélisée comme deux condensateurs en série ; l'un dû à la présence de l'isolant et l'autre à la charge d'espace du semi-conducteur.

- c) Régime de faible inversion : Lorsque la tension de grille devient de plus en plus négative, la largeur de la couche de désertion augmente et la capacité mesurée diminue. La région de désertion n'est plus en équilibre et tente de rétablir l'équilibre en générant des paires électrons-trous. Si le temps de mesure de la charge est suffisant pour permettre cette génération, les trous (porteurs de charge positive) s'accumulent à l'interface, créant une couche d'inversion.
- d) Régime de forte inversion ou de désertion profonde : Si le temps de mesure est insuffisant pour créer des paires électrons-trous, la couche d'inversion ne se forme pas. Les électrons sont de plus en plus repoussés de l'interface oxyde/semi-conducteur, la désertion continue jusqu'à ce que la couche de désertion atteigne sa largeur maximale et que la capacité devienne constante.

La variation de la capacité de la structure MOS en fonction du potentiel de la grille à haute et à basse fréquences, ainsi que les régimes de fonctionnement dans le cas d'un semi-conducteur de type n sont représentés dans la Figure I.6.

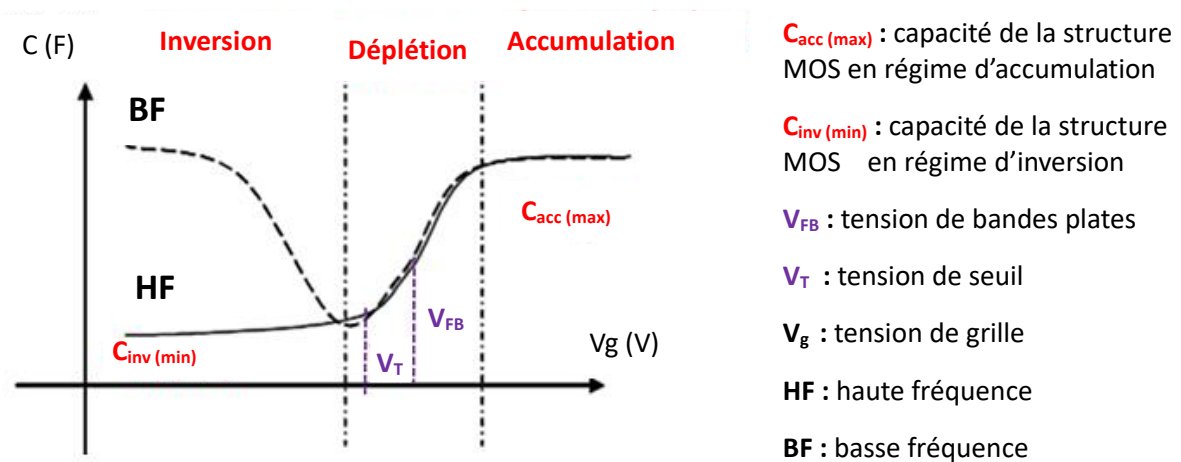


Figure I.6 – Représentation de la courbe $C = f(V)$ pour un semi-conducteur de type n à basse et à haute fréquences avec les paramètres caractéristiques [6]

I.4.3. Défaillances et anomalies pouvant exister dans les structures MOS

Dans les applications électriques, les matériaux sont soumis à des critères de qualité stricts pour garantir des performances optimales. Cependant, malgré des méthodes de fabrication rigoureuses, des défauts peuvent survenir, affectant les performances, augmentant le courant de fuite, réduisant la fiabilité du diélectrique ou causant des courts-circuits. Ces défauts peuvent s'intensifier avec le temps, nécessitant leur quantification pour développer des stratégies

d'atténuation. Plusieurs méthodes, y compris l'inspection visuelle, les tests non destructifs, l'analyse chimique et la microscopie électronique, sont utilisées mais elles atteignent leurs limites avec la miniaturisation.

Dans les structures MOS, les défauts les plus significatifs sont souvent les charges d'espace qui sont généralement dues à des irrégularités dans la distribution des charges ou à la présence d'impuretés ioniques dans l'oxyde. L'étude de ces charges est primordiale car elles peuvent induire des champs électriques qui modifient les propriétés de l'oxyde dans la structure MOS. Les charges d'espace sont réparties dans diverses régions de l'oxyde ainsi qu'à l'interface oxyde/semi-conducteur comme illustré dans la Figure I.7. Nous pouvons identifier quatre types de charges d'espace [6] :

- **Charges piégées dans l'oxyde** : Ce sont le résultat d'électrons ou de trous piégés à l'intérieur de l'oxyde et peuvent être positives ou négatives. Le piégeage est induit par une excitation externe, comme l'ionisation par radiation ou l'injection par avalanche. Une fois piégées à l'intérieur de l'oxyde, ces charges restent stationnaires et ne peuvent pas se déplacer vers ou depuis le semi-conducteur. Cela peut affecter les propriétés électriques comme la capacité et la tension de seuil. Un recuit sous gaz inerte peut réduire la quantité de ces charges, améliorant ainsi les performances du dispositif semi-conducteur.
- **Charges ioniques mobiles** : Ce sont le résultat d'impuretés extrinsèques introduites par contamination. Par exemple dans la couche mince de SiO_2 , ces impuretés peuvent exister sous forme d'ions tels que les ions du sodium (Na^+), du lithium (Li^+) ou du potassium (K^+). Ces charges ont la capacité de se déplacer à l'intérieur du semi-conducteur en réponse à des contraintes thermiques ou électriques et leur présence a une influence significative sur la conductivité du dispositif.
- **Charges fixes dans l'oxyde** : Ces charges, localisées à l'interface oxyde/semi-conducteur, sont attribuées à des anomalies dans la structure de l'oxyde, notamment la rupture de la périodicité du réseau. Sous l'influence d'un champ électrique appliqué, elles demeurent stationnaires et n'établissent pas de communication avec le semi-conducteur. Par ailleurs, leur impact sur la capacité du dispositif est négligeable.
- **Charges piégées à l'interface** : Ce sont des centres accepteurs ou donneurs piégés à l'interface oxyde/semi-conducteur en contact électrique avec le semi-conducteur. Elles peuvent être le produit des défauts dans la structure cristalline du semi-conducteur, de l'oxyde, ou des impuretés présentes dans les matériaux. Ces charges, qui ne peuvent pas se

déplacer facilement, restent donc à leur emplacement initial. De plus, elles peuvent modifier la distribution de charges électriques à l'interface, ce qui peut influencer la tension de seuil.

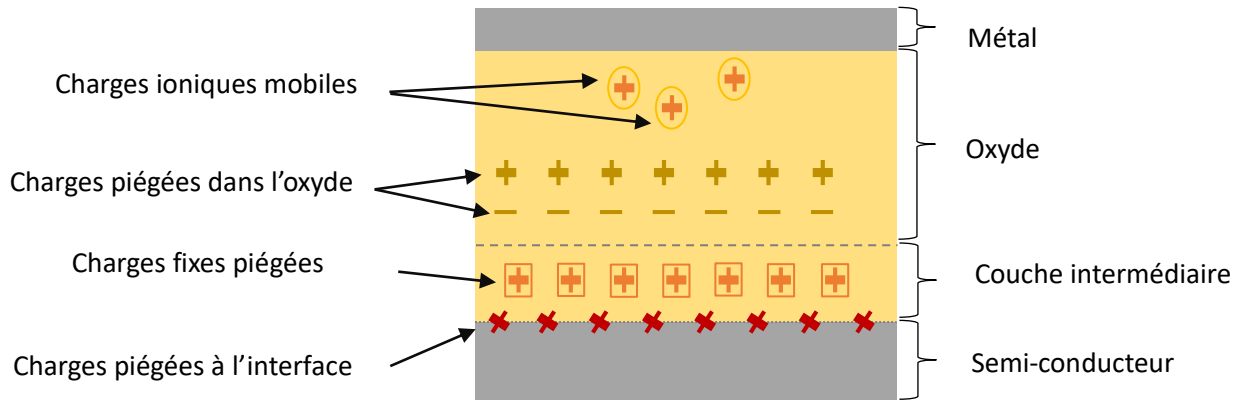


Figure I.7 – Types de charges d'espace dans une structure MOS dans le cas d'un semi-conducteur dopé de type n

I.4.4. Impact des défauts sur les caractéristiques capacité-tension des structures MOS

Les défauts dans les structures MOS exercent une influence notable sur les profils des courbes de la capacité en fonction de la tension ($C = f(V)$). La présence des charges d'espace dans une structure MOS peut causer des déviations de cette courbe par rapport à l'idéalité, affectant le champ électrique et altérant ainsi la capacité mesurée comme montré dans la Figure I.8. Par conséquent, il est important de prendre en compte les différents types de défauts et leur impact sur les caractéristiques électriques.

Les charges fixes dans l'isolant et à l'interface oxyde/semi-conducteur entraînent un décalage de la courbe $C = f(V)$ et de la tension de bandes plates (Figure I-8-a). Les pièges lents et les charges mobiles sont identifiables par un cycle d'hystérésis (Figure I-8-b). L'élargissement de la zone de déplétion est causé par les charges d'interface (Figure I-8-c), tandis que la dispersion en fréquence de la capacité d'accumulation, souvent due à une résistance série liée à un contact non ohmique à l'arrière du semi-conducteur, indique également la présence de défauts (Figure I-8-d). La compréhension de ces interactions complexes est indispensable pour évaluer la performance électrique et la fiabilité des structures MOS [1].

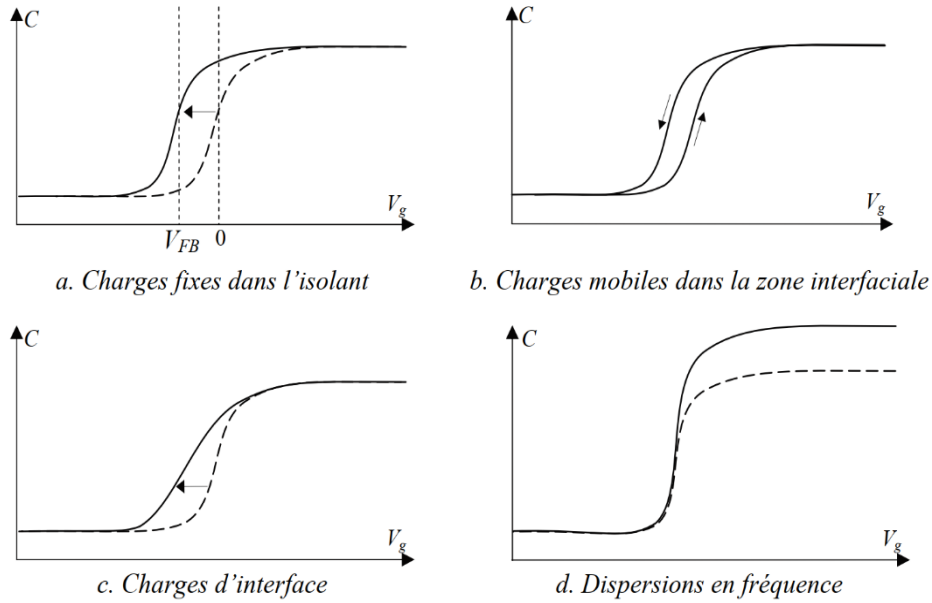


Figure I.8 – Ecart de la courbes C(V) par rapport à l'idéalité pour une structure MOS dans le cas d'un semi-conducteur dopé n.

Afin de mettre en évidence la présence de défauts et/ou de pièges électriques dans la couche mince d'oxyde de la structure MOS, il est également possible d'utiliser la méthode de l'onde thermique.

I.5. Caractérisation des défauts par la méthode de l'onde thermique

Le principe de la MOT consiste en la détermination de la distribution de la charge dans une structure isolante en faisant varier les charges d'influence aux électrodes à l'aide d'une impulsion de chaleur. Pour illustrer ce principe, considérons une structure isolante d'épaisseur constante (e) placée entre deux électrodes planes parallèles de surface (S) reliées entre elles par un pico-ampèremètre. Si on considère une charge (Q_i) piégée à la distance (x_i) d'une électrode, alors cette charge induit aux électrodes des charges d'influence (Q₁) et (Q₂) qui dépendent de la position de la charge (Q_i) par rapport aux électrodes, comme illustré dans la Figure I.9.

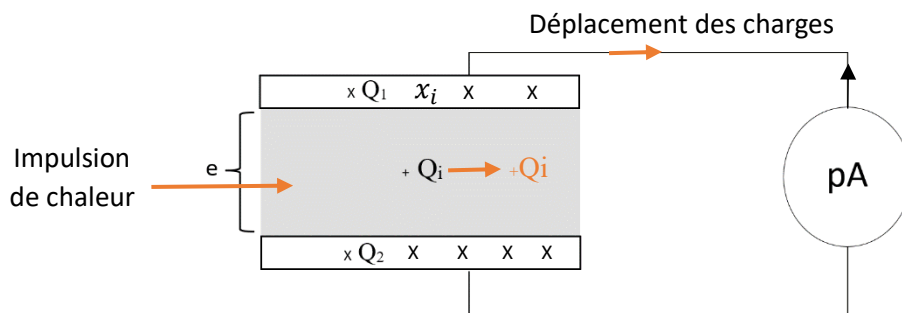


Figure I.9 – Principe de la MOT

L'application d'une impulsion de chaleur sur l'une des faces de l'isolant induit la réaction d'une onde thermique qui engendre une modification de la position de la charge (Q_i) dans la couche mince d'oxyde par rapport aux électrodes de la structures MOS. Par conséquent, un courant transitoire lié à une redistribution des charges (Q_1) et (Q_2) va apparaitre. Ce courant est appelé courant d'onde thermique (I_{OT}).

Des avancées significatives ont été réalisées dans le développement de la MOT. L. Boyer et al. [20] ont démontré qu'il était possible d'obtenir des informations sur la distribution de différents types de charges dans une structure MOS possédant une couche mince d'oxyde de silicium d'une épaisseur de 120 nm, en analysant I_{OT} induit par une variation de température. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à des mesures C-V et l'utilisation d'un modèle électrothermique a permis d'analyser de manière qualitative et quantitative les différentes charges présentes dans la couche mince d'oxyde. Ils ont ainsi démontré que les mesures C-V sont sensibles aux charges près du substrat semi-conducteur de la structure MOS, tandis que la MOT détecte les charges dans l'ensemble de l'oxyde. En combinant ces deux techniques, il est possible d'identifier et de localiser les charges sur presque toute la surface de l'oxyde de grille.

En outre, O. Fruchier [1] a étudié le comportement électrique des structures MIM (Métal-Isolant-Métal), des structures MOS et du transistor MOS en utilisant des mesures C-V et la MOT. Les résultats ont validé l'applicabilité de la MOT à des structures MOS ayant des épaisseurs d'oxyde de silicium de 50 nm et 120 nm. Dans les deux cas, ils ont corrélé les mesures du courant d'onde thermique avec des mesures C-V et ont observé que ce courant dépendait du régime de fonctionnement de la structure MOS imposée par la polarisation de la grille. De même, ils ont attesté que la MOT permettait de mesurer avec précision la tension de bandes plates et la tension de seuil des différentes structures. O. Fruchier [1] a également mis en évidence la dégradation des structures MOS à base de SiO_2 après avoir subi des irradiations issues d'une source de ^{60}Co en utilisant la MOT. En effet, l'irradiation crée des états accepteurs (pièges à électrons) et des états donneurs (pièges à trous) à l'interface Si/ SiO_2 , ce qui entraîne une modification de la courbe traduisant l'évolution du courant d'onde thermique en fonction de la tension de grille appliquée à la structure MOS.

Sachant que la MOT est sensible aux charges piégées dans les couches minces d'oxydes, nous avons choisi d'utiliser cette technique pour caractériser les couches minces de dioxyde de cérium que nous avons déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur un substrat de silicium (111) dopé de type n. En effet, une couche mince de CeO_2 ayant une mauvaise cristallinité est susceptible de contenir de nombreux défauts et/ou de pièges

électriques, et par conséquent, de nombreuses charges peuvent être piégées au sein de l'oxyde. Pour ces raisons, nous avons caractérisé les couches minces de CeO_2 avant et après différents recuits post-dépôt par spectroscopie Raman UV et visible, des mesures C-V et par la MOT. La corrélation de tous les résultats obtenus nous donne la possibilité de déterminer les paramètres de recuit post-dépôt permettant d'obtenir des couches minces de CeO_2 ayant la meilleure cristallinité possible et la densité de pièges électriques la plus faible possible. Dans le cadre de notre recherche, nous nous sommes concentrés sur l'adaptation de la MOT à un nouveau banc expérimental et à des structures MOS à base de couches minces de CeO_2 réalisées avec différents procédés technologiques. Contrairement à l'étude de O. Fruchier [1], toutes nos mesures par la MOT sont effectuées directement sur la couche mince de CeO_2 sans déposer d'électrodes métalliques sur celles-ci.

I.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons abordé les divers aspects matériaux et électroniques associés à l'emploi du dioxyde de cérium au sein des structures MOS. Nous avons démontré le potentiel du dioxyde de cérium pour une multitude d'applications et souligné l'importance vitale de procéder à une caractérisation approfondie de ce matériau. De plus, nous avons énuméré différentes techniques de dépôt de couches minces d'oxyde ainsi que différents recuits post-dépôt possibles. Enfin, nous avons présenté une synthèse des différentes méthodes permettant la caractérisation de la cristallinité et des propriétés électriques des couches minces.

Chapitre II : Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de dioxyde de cérium

Introduction

Dans ce deuxième chapitre, qui se divise en deux sections principales - l'élaboration des couches minces et la caractérisation du dioxyde de cérium - nous avons présenté la partie expérimentale de notre travail. Nous avons décrit les équipements utilisés pour la fabrication des couches minces ainsi que les méthodes de caractérisation employées.

II.1. Elaboration des couches minces

II.1.1. Pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron : dispositif et conditions expérimentales

La pulvérisation cathodique est un processus physique caractérisé par l'éjection mécanique de particules résultant des chocs d'ions sur le matériau cible que l'on souhaite déposer sur un substrat dans une atmosphère raréfiée. En pratique, une décharge est amorcée entre le matériau cible et le substrat. La cible est placée sur une électrode polarisée négativement par rapport à la masse, appelée cathode, tandis que le substrat est disposé sur l'électrode placée à la masse, appelée anode. Le gaz de décharge, généralement le gaz d'argon, est appelé plasma lorsqu'il est ionisé. Ce plasma contient des atomes d'argon, des ions argon et des électrons. Ainsi, le matériau cible subit un bombardement des ions qui vont provoquer l'éjection d'atomes qui vont se condenser sur le substrat. Dans le contexte actuel, nous avons opté pour la pulvérisation cathodique RF à effet magnétron.

La pulvérisation cathodique RF implique l'utilisation d'un champ électromagnétique dans la plage des fréquences radio afin de maintenir le plasma actif. Cette technique particulièrement adaptée aux matériaux diélectriques. De plus, elle fonctionne à des pressions plus basses que son homologue en courant continu, minimisant ainsi les collisions entre les particules et les ions gazeux, ce qui permet un dépôt plus direct et contrôlé des particules sur le substrat.

Son principe repose sur la différence de mobilité entre les électrons et les ions positifs dans un champ électrique alternatif à haute fréquence. Cette différence entraîne une polarisation négative de la cible, appelée tension d'auto-polarisation (V_c). Les ions, peu mobiles dans le champ à haute fréquence, sont principalement affectés par V_c , ce qui provoque leur collision avec la cible et sa pulvérisation, laissant la cible positivement chargée. Les électrons, en revanche, sont plus mobiles et neutralisent la cible lorsqu'elle est polarisée positivement. Plus précisément, au cours d'une période RF, comme illustré dans la Figure II.1, la cible est bombardée pendant une fraction d'alternance par les ions positifs, tandis que le reste de la

période est consacré à la neutralisation de la charge laissée par les ions positifs, par les électrons. Les électrons excités par le champ électrique RF contribuent à maintenir le plasma en ionisant d'autres atomes neutres d'argon. Ainsi, cette méthode permet le dépôt de couches minces de matériaux, qu'ils soient conducteurs ou isolants [21].

L'effet magnétron illustré dans la Figure II.1, est basé sur l'utilisation des aimants permanents sous la cathode pour créer un champ magnétique qui concentre les électrons près de la cible, augmentant l'ionisation des gaz et la formation d'un plasma dense. Par conséquent, il est possible d'augmenter la vitesse de dépôt de manière significative, même sous des pressions extrêmement réduites.

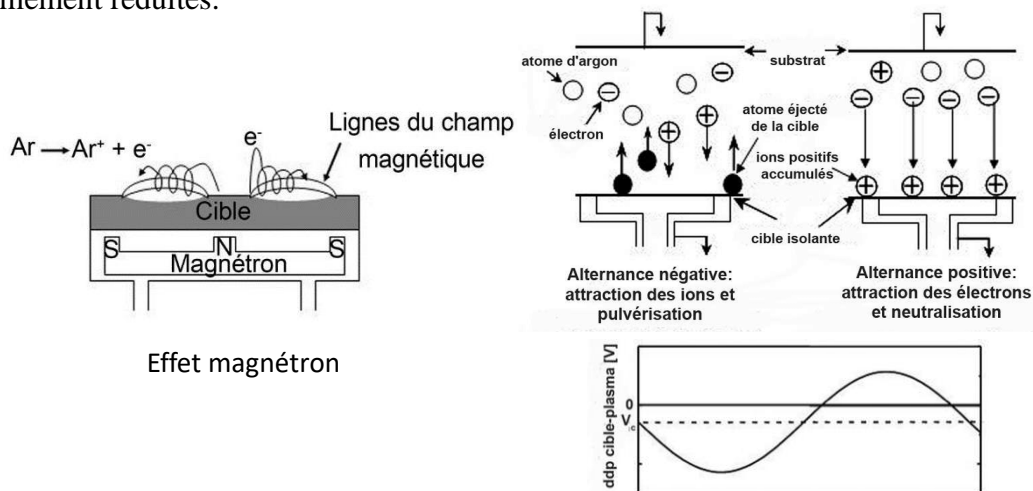


Figure II.1 – Principe de fonctionnement de pulvérisation cathodique RF à effet magnétron [21]

Le dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique RF utilisé durant ce stage, tel qu'illustré dans la Figure II.2, a été conçu au laboratoire GREYC de Cherbourg, par le professeur P. Lecoer de l'université de Paris-Sud.

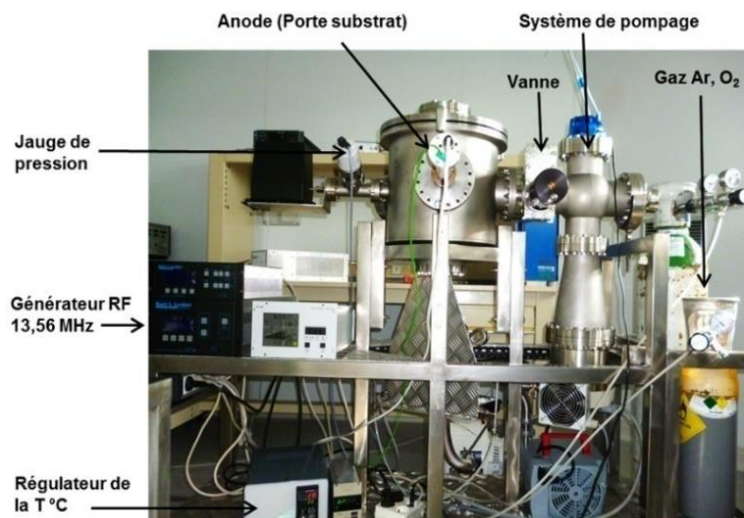


Figure II.2 – Dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique RF [6]

Dans notre cas, une cible de dioxyde de cérium est érodée par un plasma RF à base d'argon opérant à 13,56 MHz. Les particules éjectées sont déposées sur un substrat de silicium (111) dopé de type n. Le dépôt a été effectué à une température de 600 °C, sous une pression de travail de 1×10^{-1} mbar, une puissance RF de 50 W et un débit d'argon de 50 sccm. Ces conditions, issues de la publication [2], nous ont permis d'obtenir des couches minces de dioxyde de cérium avec une bonne adhérence au substrat de silicium.

Les cibles céramiques de CeO_2 utilisées sont des pastilles industrielles élaborées par l'entreprise "Kurt J. Lesker Company". Ces cibles se distinguent par leur pureté de 99,99 %. Elles présentent un diamètre de 2,54 cm et une épaisseur de 0,32 cm. De plus, leur densité de $6,40 \text{ g/cm}^3$ est proche de la densité théorique du CeO_2 , ce qui indique une compaction élevée.

Sept couches minces de dioxyde de cérium ont été déposées avec succès et nous avons obtenu douze échantillons au total comme illustré dans le Tableau II.1. Les observations révèlent une transition chromatique progressive en fonction du nombre de couches minces de dioxyde de cérium réalisées. Initialement, les échantillons présentent une teinte bleue, qui évolue ensuite vers le jaune et finalement vers le rose, suggérant des modifications dans la composition, la structure ou l'épaisseur du matériau déposé. Toutes ces couches minces de CeO_2 ont été caractérisées par spectroscopie Raman visible et UV afin de vérifier leur qualité cristalline et la présence éventuelle de lacunes d'oxygène et de cations Ce^{3+} .

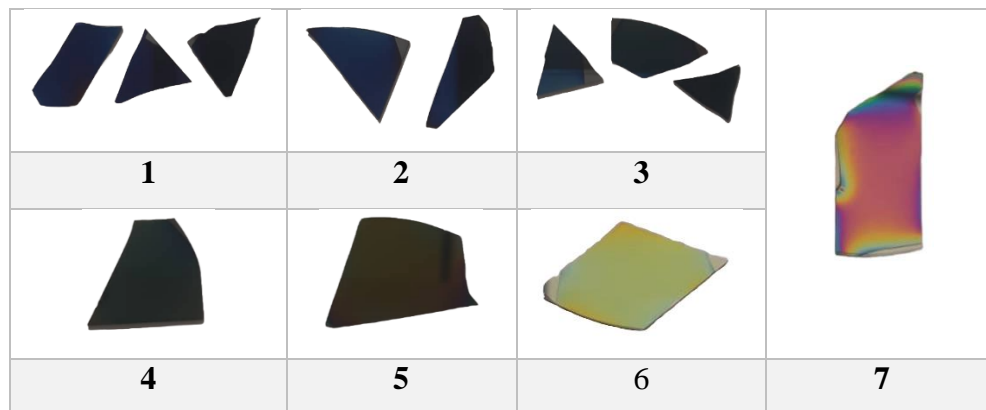


Tableau II.1 – Couches minces de dioxyde de cérium déposées sur le silicium (111) dopé de type n

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est possible d'améliorer la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 déposées sur un substrat de silicium en optimisant la rampe de montée en température (RT) utilisée lors du recuit post-dépôt.

Pour ces raisons, nous avons décidé d'étudier l'impact des RT utilisées lors d'un recuit MO sur les propriétés cristallines et électriques des couches minces de CeO_2 .

II.1.2. Recuits thermiques : Types, principe et conditions opératoires

Dans notre recherche, nous avons identifié le recuit thermique comme une étape cruciale dans l'élaboration des couches minces de dioxyde de cérium. Les recuits post-dépôt optimisent la structure cristalline en éliminant les défauts tels que les lacunes, les dislocations... et assurent les meilleures propriétés électriques possibles pour les couches minces. Cette amélioration est obtenue en optimisant divers paramètres, notamment la température, la durée ainsi que les vitesses de montée et de descente en température. L'atmosphère du recuit a également un impact important sur la cristallinité et les propriétés électriques des matériaux. Divers types de recuit sont utilisés pour le traitement des couches minces de dioxyde de cérium, notamment le recuit thermique conventionnel, le recuit thermique RTA et le recuit micro-onde. Plusieurs études ont démontré que ces recuits améliorent la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 [6, 18, 22]. Cependant, la durée importante des recuits conventionnels peut entraîner des phénomènes de diffusion et dégrader ainsi l'interface CeO_2/Si . Afin d'éviter ce phénomène, il est conseillé d'utiliser des recuits rapides tels que les recuits RTA et MO.

En effet, Guhel et al. [18, 22] ont démontré qu'il est possible d'améliorer la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 après un recuit RTA réalisé à 1000 °C durant 30 s sous atmosphère d'azote. De plus, ces couches minces sont fortement impactées par la rampe de montée en température. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un RT de 25 °C/s. A l'inverse, un RT de 6 °C/s a induit l'apparition de fissures et une augmentation des courants de fuite dans la couche mince. Cependant, à notre connaissance, peu d'études ont été publiées concernant l'impact des rampes de montée en température des recuits MO sur les propriétés cristallines et électriques des couches minces de CeO_2 . Ainsi, notre recherche privilégie le recuit micro-onde, une méthode propre et économique qui surpasse les techniques conventionnelles en termes d'efficacité énergétique et de rapidité, tout en réduisant la formation de lacunes d'oxygène [6]. Bien que prometteuse, l'influence de cette technique sur les couches minces demeure un domaine peu exploré, en particulier l'effet de la rampe en montée de température sur les propriétés électriques et la cristallinité du dioxyde de cérium. C'est précisément cet aspect que notre étude vise à éclaircir. Notre recherche vise à déterminer les conditions optimales de recuits MO pour maximiser les performances en microélectronique, en tenant compte des variations potentielles dues à la nature spécifique des échantillons et aux paramètres de recuit.

Le recuit micro-onde est une technique qui utilise les micro-ondes pour chauffer et traiter les matériaux. Son efficacité est déterminée par les propriétés diélectriques du matériau, c'est-à-

dire sa capacité à absorber le rayonnement et à se chauffer. Ainsi, le recuit micro-onde s'est imposé comme une technique de choix pour notre travail en raison des propriétés diélectriques de CeO_2 . Le recuit micro-onde, a été réalisée en utilisant un four de marque "SAIREM" au sein du laboratoire Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen, représenté dans la Figure II.3. Cette procédure a été spécifiquement adaptée et appliquée pour la première fois à des échantillons de couches minces.

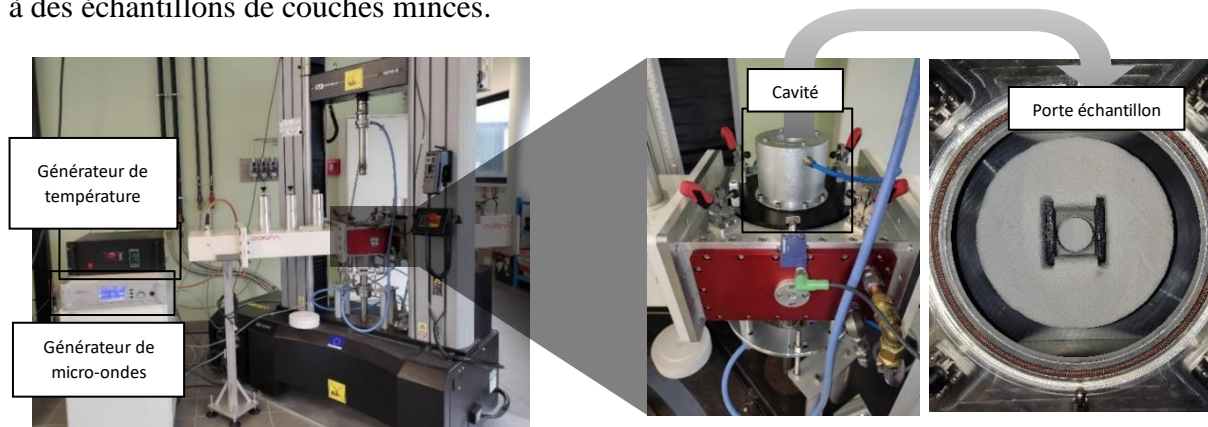


Figure II.3 – Four de recuit micro-onde

Les échantillons ont été préparés et placés dans une cavité de micro-onde fonctionnant à une fréquence de 915 MHz, sous une atmosphère d'air. Nous avons réglé la température du palier à 900 °C ou 950 °C, et maintenu cette température pendant une durée de 5 ou 10 minutes. La température a été augmentée à une vitesse de 25 °C/min ou 50 °C/min. De plus, les couches minces recuites ont été protégées par une autre couche mince protectrice de même nature, car il a été démontré que le recuit micro-onde dégrade la surface non protégée [6]. Après le temps de palier, l'échantillon est laissé refroidir librement avec le générateur micro-onde éteint.

La cavité comme illustrée dans la Figure II.4, est une boîte isolante cylindrique en aluminosilicate poreux avec deux plaques de carbure de silicium verticales de part et d'autre de l'échantillon qui assurent une distribution uniforme de la chaleur. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge placé au-dessus du support en Al_2O_3 .

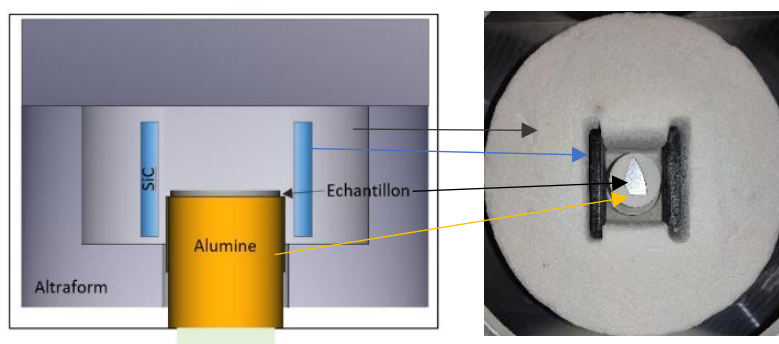


Figure II.4 – Cavité de four aux micro-ondes

II.1.3. Fabrication des structures MOS : Processus du procédé Lift-off

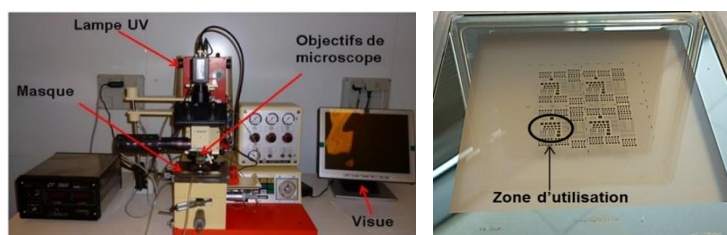
Dans le cadre de notre recherche, nous avons réalisé des structures MOS en superposant trois matériaux distincts : le silicium en tant que semi-conducteur, le dioxyde de cérium comme diélectrique, et l'or en tant qu'électrode métallique. Cette combinaison spécifique de matériaux est employée en raison de leurs propriétés singulières et complémentaires. Nous avons commencé par déposer le dioxyde de cérium par pulvérisation cathodique RF magnétron. Ensuite, nous avons réalisé les électrodes métalliques sur la couche mince de CeO_2 via le procédé 'Lift-off'. Celui-ci est une technique de microfabrication qui permet de définir la forme et les dimensions des électrodes métalliques déposées sur des couches minces semi-conductrices ou isolantes afin de réaliser les connexions électriques permettant de polariser les composants microélectroniques sans avoir recours à la gravure chimique ou physique du métal déposé. Le procédé 'Lift-off' est largement utilisé dans la fabrication de circuits intégrés et d'autres dispositifs micro et nano-électroniques. Cette technique est constituée de cinq étapes :

– Etape 1 : Dépôt des résines LOR 10B et S1805

Cette première étape consiste à chauffer la couche mince de CeO_2 déposée sur le substrat silicium à $170\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min afin de la déshydrater. Ensuite, la résine LOR 10B est déposée sur le dioxyde de cérium par centrifugation et chauffée à $170\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 min sur une plaque chauffante pour la durcir. Enfin, la résine S1805 est déposée sur la résine LOR 10B par centrifugation, puis chauffée à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 min.

– Etape 2 : Insolation

Cette seconde étape consiste à positionner la couche mince surmontée des résines LOR 10 B et S1805 sur le porte-échantillon de l'aligneur de masque "MJB3" illustré dans la Figure II.5. Un masque contenant des motifs d'électrodes spécifiques est placé au-dessus de la couche mince résinée puis l'ensemble est exposé à un rayonnement UV pendant 15 s. Cette exposition modifie les propriétés de la résine insolée par les rayons UV, la rendant soluble dans un certain type de solvant basique.



(a) Aligneur de masque MJB3

(b) Masque MJB3

Figure II.5 – Matériel pour réaliser le procédé Lift-off

– Etape 3 : Révélation

Après l'exposition aux UV, la couche mince, résinée et insolée, est immergée dans un solvant basique MF 319 pendant 30 s sans agitation. Une agitation est ensuite initiée et maintenue pendant 20 s. La structure est alors rincée avec de l'eau déionisée ultra pure obtenue par l'EDI durant 30 s. Les parties de la résine exposées au rayonnement UV se dissolvent, laissant derrière elles un motif en relief. L'une des conditions importantes pour garantir l'intégrité du motif métallique lors du dépôt est l'apparition du profil casquette observé sous microscope optique (Figure II.6). Celui-ci désigne la forme du profil latéral de la résine photosensible après sa révélation.

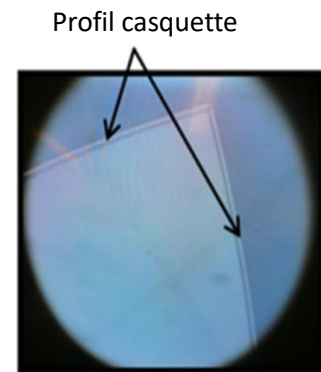


Figure II.6 – Profil casquette sous microscope

– Etape 4 : Métallisation

Une couche mince de titane puis une autre d'or sont successivement déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron sur la structure obtenue. Le métal est donc déposé à la fois sur la résine restante (LOR 10B + S1805) et sur les zones où les résines ont été dissoutes, c'est-à-dire directement sur le CeO_2 . Les cibles utilisées sont des pastilles industrielles de 2,54 cm de diamètre et 0,32 cm d'épaisseur, fournies par "Kurt J. Lesker Company". L'or a une pureté de 99,99 %. Quant au titane, il est de grade 2, ce qui indique une bonne résistance à la corrosion et une excellente soudabilité. La couche mince de titane agit comme une interface entre l'or et le CeO_2 , permettant une adhérence efficace entre ces deux matériaux. Le bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron utilisé est représenté sur la figure II.7. Afin d'améliorer le contact électrique, il est souhaitable de métalliser la face arrière de la structure en y déposant la même séquence métallique Ti/Au.

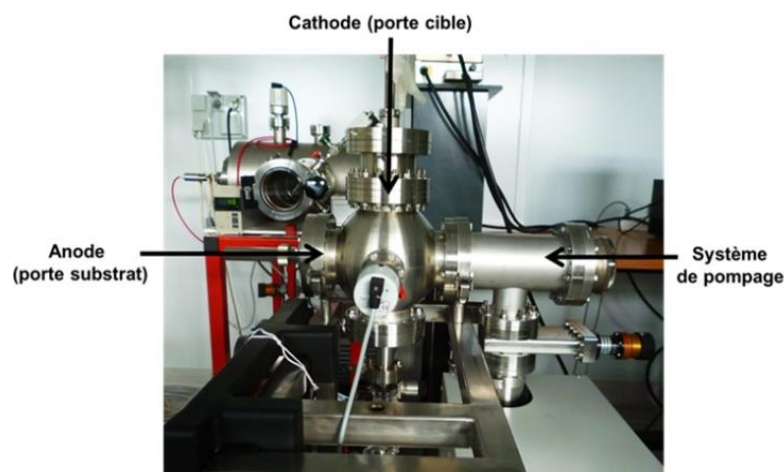


Figure II.7 – Dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique RF [6]

– **Etape 5 : ‘Lift-off’**

La structure résinée, insolée, révélée et métallisée est plongée dans un solvant appelé « REMOVER », qui dissout les deux résines restantes. Ainsi, il ne reste que la séquence métallique Ti/Au présente sur la couche mince de CeO₂, comme illustré dans la figure II.8.

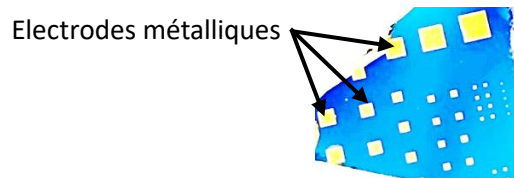


Figure II.8 – Structure MOS Au/CeO₂/Si

Toutes ces étapes du procédé technologique, qui mènent à la réalisation des électrodes métalliques constituant la grille de la structure MOS à base de CeO₂ en utilisant la technique ‘Lift-Off’, sont illustrées dans la Figure II.9.

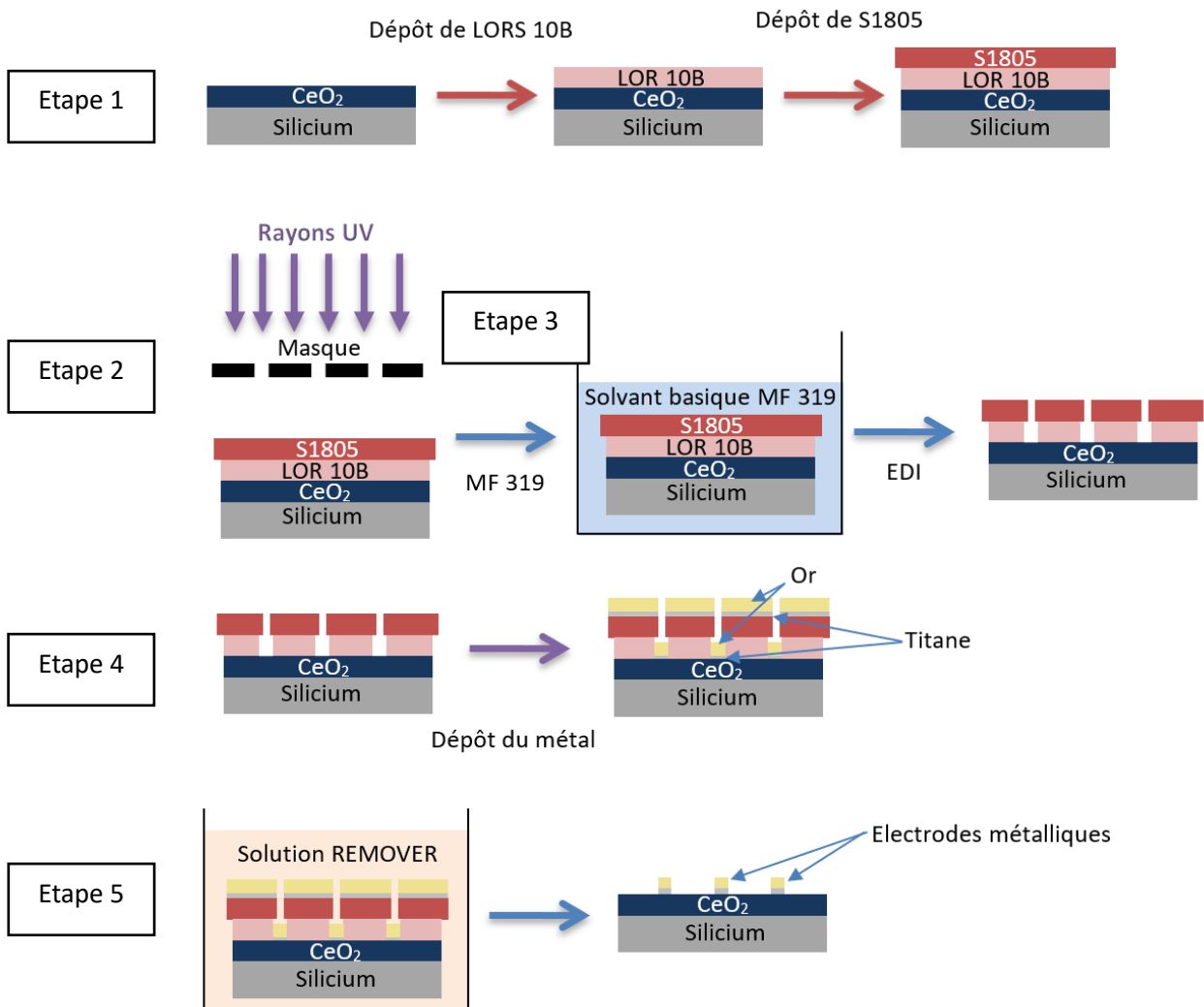


Figure II.9 – Processus de procédé Lift-off

II.2. Caractérisation des couches minces de dioxyde de cérium

La caractérisation optique, qui est un outil puissant pour examiner et améliorer des dispositifs complexes, intègre une variété de techniques, notamment la spectroscopie vibrationnelle, qui comprend, entre autres, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. Pour nos recherches, nous accordons une préférence à la spectroscopie Raman. Notre choix est motivé par la possibilité d'obtenir des informations concernant la cristallinité des couches minces de CeO_2 , les contraintes mécaniques pouvant exister au sein de celles-ci et leur stœchiométrie. De plus, cette technique exploite l'effet Raman en étudiant les modes vibrationnels des liaisons constituant les matériaux. Dans ce travail, toutes les couches minces de CeO_2 ont été caractérisées par spectroscopie Raman visible et UV avant et après recuit.

II.2.1. Spectroscopie Raman

L'effet Raman schématisé dans la Figure II.10, est caractérisé par la diffusion inélastique de photons par la matière. Lorsqu'un photon de lumière visible, dont l'énergie est insuffisante pour provoquer une transition électronique, interagit avec une molécule, il peut être diffusé de trois manières distinctes : élastique, conservant ainsi son énergie incidente (diffusion Rayleigh) ; ou inélastique, soit en transférant de l'énergie à la molécule (diffusion Raman Stokes), soit en s'en appropriant (diffusion Raman anti-Stokes) [23].

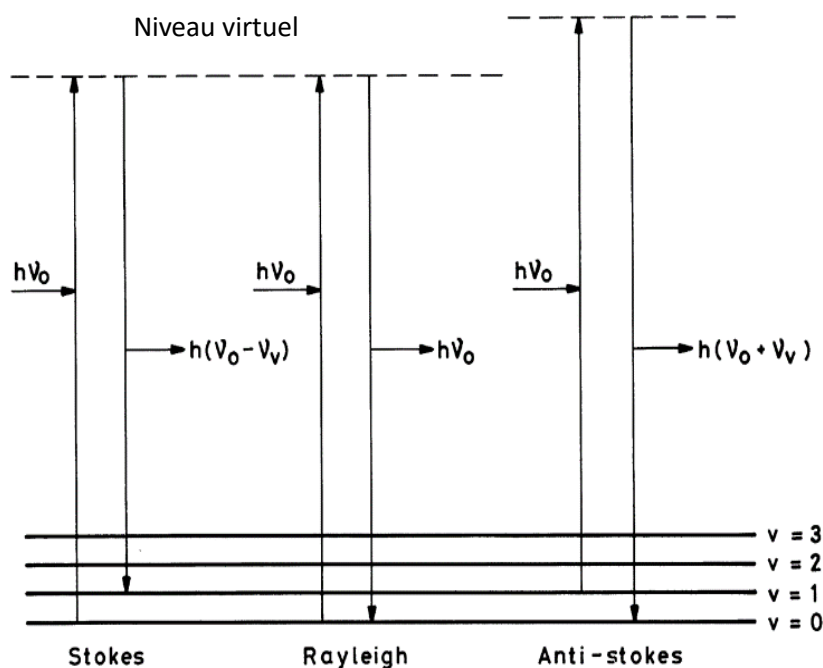


Figure II.10 – Modèle idéalisé de la diffusion Rayleigh et la diffusion Stokes et anti-Stokes [23]

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le spectromètre Raman "inVia Renishaw" qui est illustré dans la Figure II.11. Cet instrument est équipé de trois types de lasers différents : visible (rouge et vert) et ultra-violet (UV).



Figure II.11 – Spectromètre Raman inVia de Renishaw

L'analyse des spectres Raman offre un aperçu approfondi des propriétés physico-chimiques des matériaux. Les informations suivantes peuvent être extraites de ces spectres [6] :

- **La position des pics Raman** : elle indique la fréquence de vibration associée à un mode spécifique et est considérée comme la signature du matériau analysé.
- **La largeur à mi-hauteur des pics Raman (FWHM)** : elle renseigne sur la qualité cristalline du matériau analysé. La cristallinité du matériau étudié sera d'autant meilleure que la largeur à mi-hauteur du pic Raman sera faible.
- **L'intensité des pics** : elle est proportionnelle au nombre de molécules diffusantes et dépend du mode de vibration, la configuration, la durée d'enregistrement et la puissance du laser.

Des informations complémentaires peuvent être obtenues en comparant les spectres Raman obtenus avec différentes longueurs d'onde excitatrices, car le volume sondé varie en fonction de la longueur d'onde de la source excitatrice utilisée et du coefficient d'absorption des matériaux étudiés. Ceci est illustré dans la figure II.12

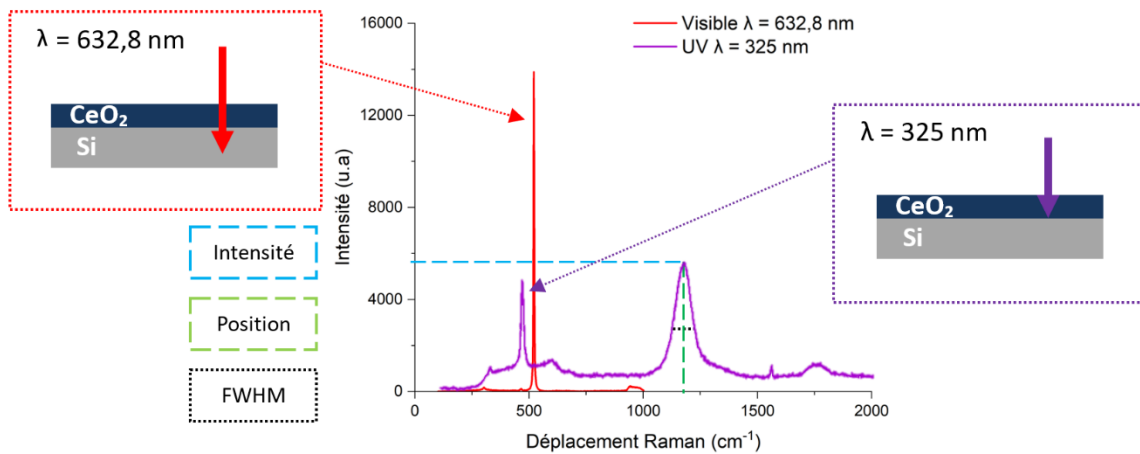


Figure II.12 – Spectres Raman, de CeO_2 déposé sur le silicium (111), obtenus avec deux longueurs d'onde excitatrices 325 et 632,8 nm, illustrant la différence de profondeur de pénétration des longueurs d'onde et les paramètres caractéristiques d'un spectre Raman

II.2.2. Caractérisation électrique

Afin de caractériser les propriétés électriques des couches minces de dioxyde de cérium, deux techniques de caractérisation électriques sont utilisées :

- les mesures capacité-tension qui permettent l'observation de l'évolution de la capacité d'une structure MOS en fonction de la tension appliquée,
- la méthode de l'onde thermique qui consiste à générer un courant transitoire en imposant une impulsion de chaleur aux matériaux isolants.

Dans le contexte spécifique de caractérisation de CeO_2 dans les structures MOS, l'application de ces deux méthodes électriques permet une analyse exhaustive et précise. Cette combinaison facilite l'étude des charges d'espace susceptibles d'exister au sein du dioxyde de cérium ainsi que la densité de pièges à l'interface CeO_2/Si .

II.2.2.1. Mesures capacité-tension

Les mesures C-V ont pour objectif d'obtenir des informations sur la qualité de la couche mince d'oxyde dans les structures MOS. Ces mesures sont largement utilisées dans la recherche et le développement de dispositifs à base de semi-conducteurs et de couches minces d'oxyde, ainsi que le contrôle de qualité lors de la fabrication de ces dispositifs. Elles permettent d'étudier les propriétés électriques des condensateurs MOS et de déterminer la capacité en fonction de la tension appliquée, ainsi que plusieurs paramètres importants comme illustré dans la Figure II.13. En effet, il est possible d'extraire la concentration de dopants (N_D) à partir de la capacité

minimale C_{\min} , la constante diélectrique (ϵ_{ox}) à partir de la capacité maximale C_{\max} , et d'obtenir des informations concernant les défauts existant à l'interface oxyde/semi-conducteur à partir de la tension de bande plate (V_{FB}) et la tension de seuil (V_T) de la structure MOS [6].

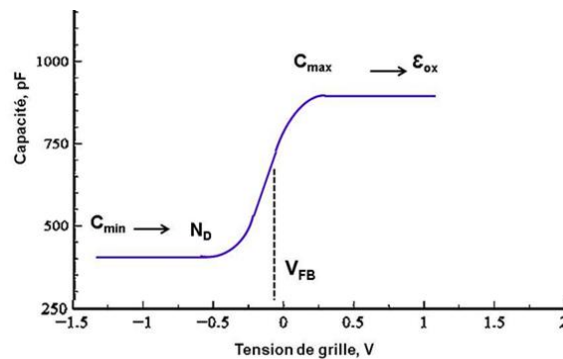


Figure II.13 – Différents paramètres à extraire de la courbe $C = f(V)$ [6]

Dans le cadre de l'étude des propriétés électriques des structures MOS, nous avons sélectionné un échantillon non recuit, élaboré durant la thèse de T. Toloshniak [6] avec les mêmes conditions de dépôt que celles adoptées pour nos expériences. Il est doté d'électrodes métalliques, comme illustré dans la Figure II.14. Les mesures ont été effectuées en utilisant l'impédancemètre "KEITHLEY 4200". Cet appareil est capable de générer une tension constante sur la structure MOS, ainsi que de générer le signal alternatif associé. Le montage expérimental intègre l'échantillon positionné sur un porte-échantillon relié à la masse de l'impédancemètre et le tout est protégé par une cage de Faraday. La tension de grille est imposée à la structure à l'aide d'une pointe métallique posé sur l'électrode de grille, comme cela est illustré dans la Figure II.14.

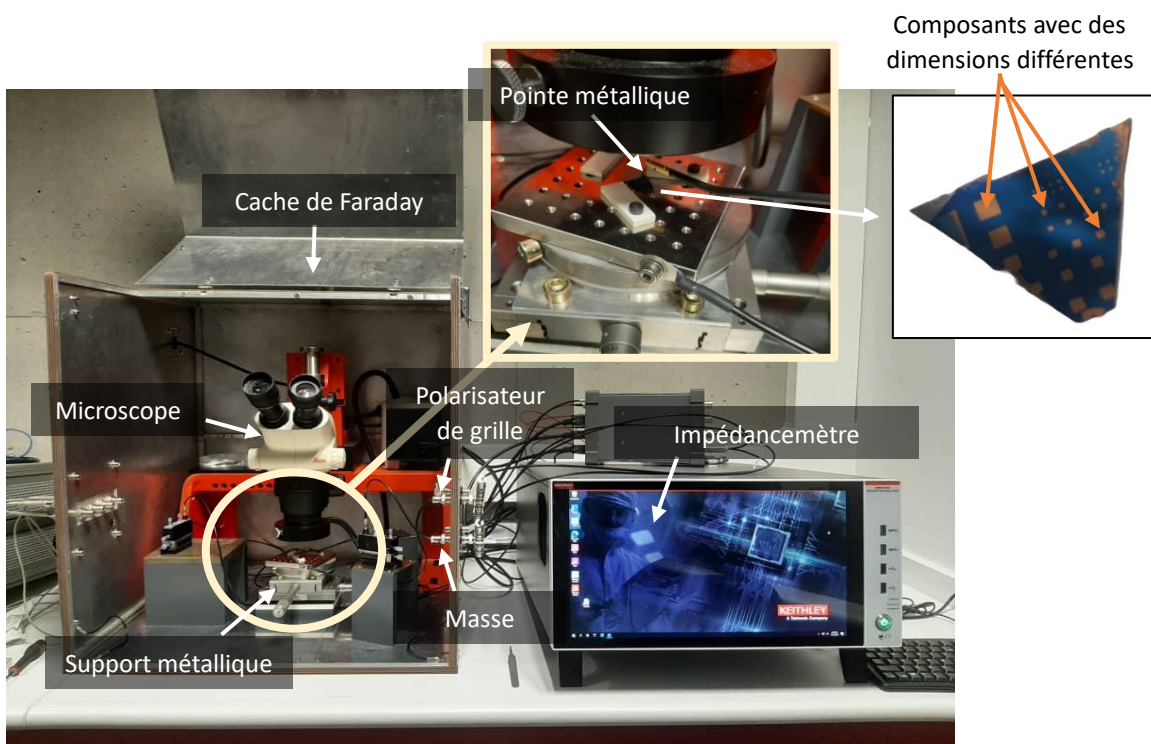


Figure II.14 – Banc expérimental des mesures C-V

II.2.2.2. Méthode de l'onde thermique

La MOT s'appuie sur la génération d'une excitation thermique engendrée par un dispositif de chauffage — tel qu'un radiateur exploitant l'effet Joule ou Peltier, un échangeur de chaleur hydraulique, une lampe halogène, ou un laser — servant de source de chaleur. Par ailleurs, l'emploi d'un module de commande de la source permet la génération de fluctuations thermiques maîtrisées. Selon la configuration du courant de commande du module, il est envisageable de produire des excitations thermiques de forme sinusoïdale, impulsionnelle, ou triangulaire. Cette technique autorise aussi une élévation linéaire de la température. Le courant induit par l'onde thermique imposée à la structure CeO_2/Si est amplifié par un amplificateur de courant "KEITHLEY 428", et observé sur un oscilloscope "Tektronix TDS 2004B". L'adoption de cette procédure ouvre des horizons novateurs pour l'analyse des charges d'espace existant au sein de matériaux isolants dans les technologies MOS [24]. Le schéma de principe de mesure par la MOT est illustré dans la Figure II.15.

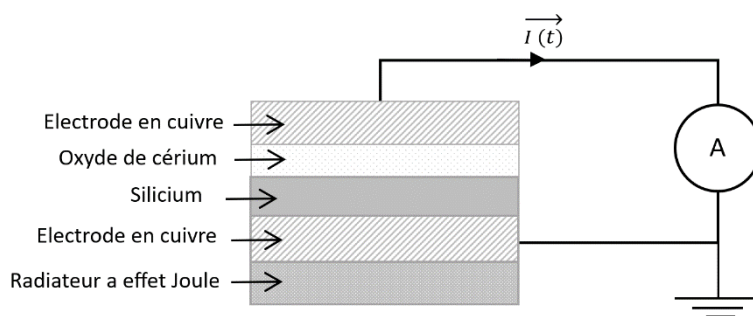


Figure II.15 – Schéma de principe de mesure de charges d'espace par la MOT

Durant ce stage, nous avons développé un banc de mesures permettant la caractérisation de la structure CeO_2/Si sans contact métallique en utilisant la MOT, comme montré dans la Figure II.16. Le défi est d'acquérir des informations pertinentes sur la présence de charges d'espace au sein de l'oxyde. Pour relever ce défi, une approche méthodique et rigoureuse est donc adoptée. Dans cette optique, nous avons initié notre travail par deux étapes fondamentales.

- Premièrement, l'étalonnage du banc expérimental en utilisant le CeO_2 massif avant l'exploitation des couches minces pour confirmer la performance de la méthode.
- Deuxièmement, les tests préliminaires, pour vérifier l'intégrité du banc et assurer la fiabilité des résultats.

Ces étapes préparatoires sont essentielles pour la validation de la méthode et la garantie de la précision des résultats finaux dans la caractérisation des couches minces.

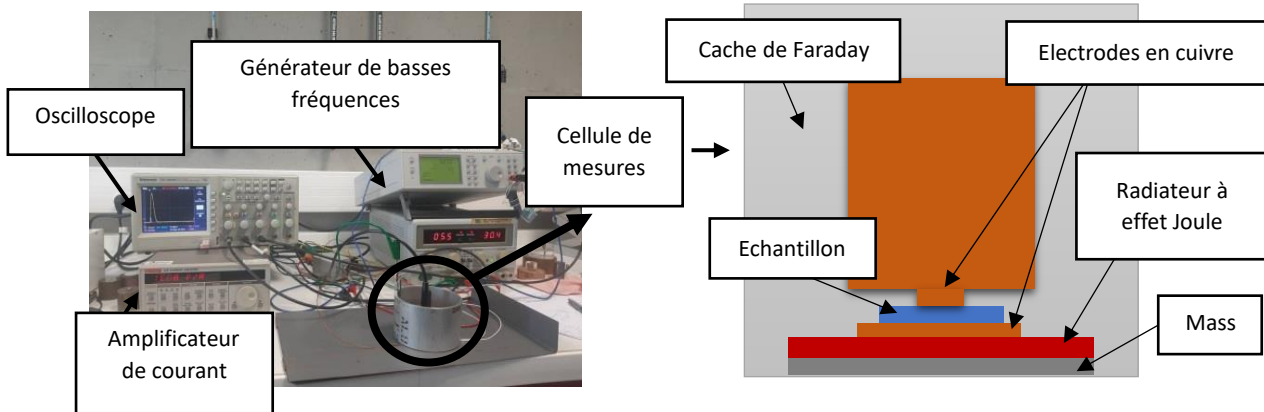


Figure II.16 – Banc expérimental de la MOT

II.3. Conclusion

Dans le cadre de ce deuxième chapitre, nous avons exposé en détail la composante expérimentale de notre recherche. Nous avons précisé les conditions opérationnelles mises en place et exploité trois techniques de caractérisation, jugées intéressantes pour la caractérisation de défauts pouvant exister dans les dispositifs électroniques : la spectroscopie Raman, la MOT et les mesures C-V. Ces techniques ont permis de conduire une analyse exhaustive de la cristallinité et des propriétés électriques des couches minces de CeO_2 .

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est possible d'améliorer la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 en effectuant des recuits post-dépôt. Pour ces raisons, ce troisième chapitre est focalisé sur la présentation des résultats concernant l'impact de la température, de la durée et de la rampe de montée en température utilisées lors du recuit MO sur les spectres Raman, soit avec une onde électromagnétique excitatrice ayant une longueur d'onde de 632,8 nm, soit avec une longueur d'onde de 325 nm. De même, l'impact du recuit RTA sur les courbes $C = f(V)$ et le courant d'onde thermique a également été présenté et analysé. Afin de compléter ce travail, les premiers résultats obtenus par la MOT sont également rapportés.

III.1. Impact de la température, de la durée et de la rampe de montée en température sur la cristallinité de la couche mince de CeO_2 durant un recuit MO

T. Toloshniak [6] a déjà étudié l'impact de la température, la durée et l'atmosphère utilisées durant un recuit MO sur les propriétés cristallines et électriques d'une couche mince de CeO_2 durant sa thèse. Ainsi, elle a démontré qu'il était possible d'améliorer la cristallinité d'une couche mince de CeO_2 déposée sur un substrat de silicium, de diminuer les concentrations de lacunes d'oxygène, de cations Ce^{3+} , de réduire la densité d'états d'interface CeO_2/Si et de limiter fortement le courant de fuite en effectuant un recuit MO à 900 °C durant 5 min sous atmosphère d'azote ou d'oxygène [2]. Pour ces raisons, nous avons commencé par étudier l'impact de la rampe de montée en température pour un recuit MO réalisé à 900 °C durant 5 min. Des températures de 950 °C et des durées de recuit de 10 min ont été également testées. Tous les recuits ont été réalisés sous air.

III.1.1. Impact de la rampe de montée en température à 900 °C durant 5 min

Dans cette partie, nous avons effectué toutes les mesures Raman en utilisant deux types de lasers différents comme sources excitatrices. Le premier est un laser He – Ne qui émet des ondes électromagnétiques chromatiques dans le domaine du visible (rouge), le second est un laser He – Cd qui émet dans l'UV. Les longueurs d'ondes sont 632,8 et 325 nm, respectivement.

La position et la largeur à mi-hauteur des bandes Raman sont extraites en ajustant les bandes Raman avec un modèle mathématique combinant le modèle Gaussien avec le modèle Lorentzien.

III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible

La Figure III.1 montre les spectres Raman d'une couche mince de CeO_2 déposée sur un substrat de silicium avant et après un recuit MO réalisé soit avec un RT de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, soit avec un RT de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

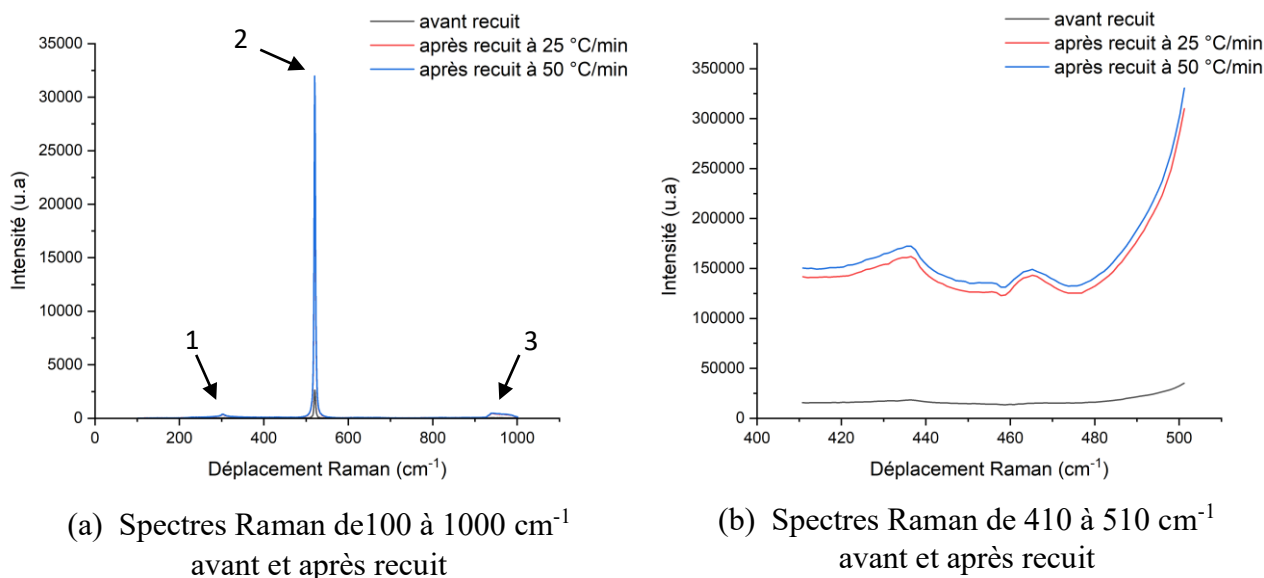


Figure III.1 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde $632,8\text{ nm}$ avant et après recuit MO à 25 ou $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Trois bandes Raman liées aux modes de vibration du silicium (1, 2, 3) sont observées :

- la bande Raman 1 située à $\delta = 304\text{ cm}^{-1}$ correspond à un mode de phonon du second ordre (2TA) [25] ;
- la bande Raman 2 positionnée à $\delta = 520,8\text{ cm}^{-1}$ correspond à un mode optique longitudinal [26, 27] ;
- la bande Raman 3 positionnée à $\delta = 960\text{ cm}^{-1}$ correspond à un mode phonon du second ordre (2TA) [28].

L'intensité du pic Raman de silicium situé à $520,8\text{ cm}^{-1}$ est très intense et masque les signaux induits par les modes de vibrations relatifs à la couche mince de CeO_2 comme le montre la Figure III.1-a. Pour ces raisons, nous avons augmenté le temps d'acquisition de 10 s à 140 s , lors de la mesure Raman afin d'observer des pics Raman liés au CeO_2 . Les spectres Raman obtenus sont représentés sur la Figure III.1- b. On constate qu'une bande Raman ayant une position proche de 465 cm^{-1} est apparue aussi bien après le recuit post-dépôt réalisé avec un RT de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ qu'avec celui ayant un RT de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Celle-ci est attribuée à un mode de

vibration de symétrie F_{2g} du CeO_2 [22, 16]. Cependant, l'intensité de ce pic Raman est trop faible pour extraire précisément sa position et sa largeur à mi-hauteur.

Comme mentionné dans le chapitre II, il est impératif de caractériser les couches minces de CeO_2 par spectroscopie UV car la profondeur de pénétration de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV est nettement plus faible que celle du visible. Dans ces conditions, le signal Raman issu du silicium est nettement moins intense, tandis que les signaux Raman issus du dioxyde de cérium peuvent être observés. Ainsi, une couche mince de CeO_2 déposée sur un substrat de silicium a été caractérisée par spectroscopie Raman UV avant et après recuit MO réalisé soit avec un RT de 25 °C/min, soit avec un RT de 50 °C/min.

III.1.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV

La Figure III.2 met en évidence la présence de 7 pics Raman ayant des positions (δ) proches de 317,2 (2TA) ; 461,5 (F_{2g}) ; 520,6 (Si) ; 593,0 (567,8 ; 593,3) (D) ; 1174,0 (2LO) ; 1553,5 (A) et 1760,0 cm^{-1} (3LO), respectivement. Les modes Raman localisés à 317,2 et 520,6 cm^{-1} sont attribués à un mode de phonon du second ordre (2TA) [25] et à un mode optique longitudinal [26, 27].

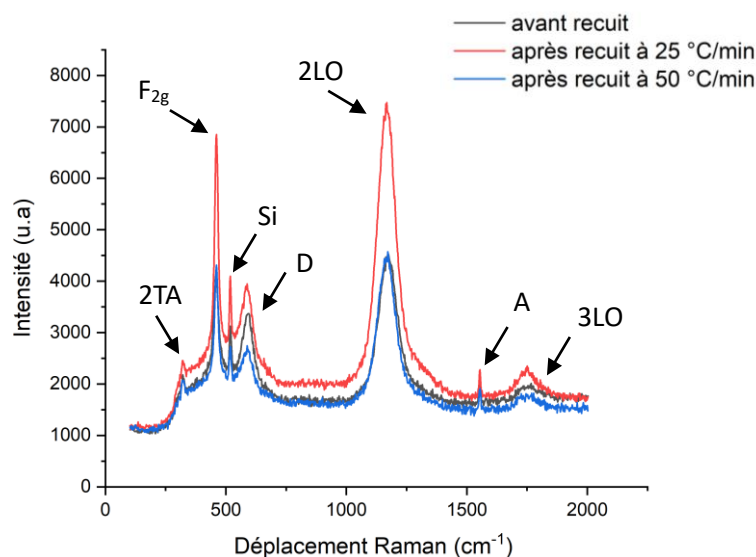


Figure III.2 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde 325 nm avant et après le recuit à 25 ou 50 °C/min

Comme nous l'avons vu lors des analyses par spectroscopie Raman visible, le mode Raman actif de la couche mince de CeO_2 triplement dégénéré (F_{2g}) est observé à 461,5 cm^{-1} . La position de cette bande Raman peut varier entre 461 et 466 cm^{-1} suivant les effets de contraintes existantes au niveau de la couche mince de CeO_2 . De plus, 4 autres modes de vibrations relatifs aux liaisons Ce – O apparaissent lorsque la longueur d'onde excitatrice utilisée est de 325 nm.

Les modes Raman localisés à 1174,0 et à 1760,0 cm^{-1} sont attribués aux modes longitudinaux optiques du second ordre (2LO) et du troisième ordre (3LO), respectivement. Ces pics Raman sont engendrés par la diffusion de multiphonons qui sont une conséquence directe de l'effet Raman résonnant [31, 32]. Il est important de préciser que les valeurs des modes 2LO et 3LO diffèrent selon les publications référencées dans la littérature. En effet, la position du mode 2LO varie entre 1174 et 1184 cm^{-1} [31, 32, 33] et entre 1750 et 1760 cm^{-1} pour le mode 3LO [29, 32]. Ainsi, nos résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature. Cependant, l'identification de la bande Raman de faible intensité située à 1553,5 cm^{-1} et nommée A sur la Figure III.2 est beaucoup plus complexe. En effet, un mode Raman proche de 1560 cm^{-1} a déjà été mis en évidence par T. Taniguchi et al. [30] lors de la caractérisation d'un échantillon de dioxyde de cérium non dopé et recuit à 1000 °C durant 5 h par spectroscopie Raman UV mais celui-ci n'a pas été attribué à un mode de vibration. D'autre part, V. Pushkarev et al. [32] ont observé un pic Raman localisé à 1551,0 cm^{-1} lié à l'oxygène (O_2) physisorbé.

De nombreux articles ont rapporté l'existence d'une large bande Raman située entre 575 et 600 cm^{-1} sur le spectre Raman du dioxyde de cérium [29, 30, 33]. Cette bande est induite par un mode de vibration lié aux défauts existants dans les matériaux. En fait, cette bande D est le résultat de la superposition de deux bandes Raman D_1 et D_2 situées respectivement à 567,8 et 593,2 cm^{-1} . Nous pensons que les bandes Raman D_1 et D_2 sont liées respectivement à la présence de lacunes d'oxygène et de cations Ce^{3+} dans la couche mince de dioxyde de cérium et cette hypothèse est cohérente avec celle de T. Taniguchi et al. [30]. De plus, il est connu que le manque d'atomes d'oxygène dans les couches minces de CeO_2 coïncide avec l'existence simultanée de lacunes d'oxygène et de cations Ce^{3+} [34]. En effet, cela conforte que la formation de lacunes d'oxygène est accompagnée d'une réduction de cations Ce^{4+} en Ce^{3+} [33].

On constate également que la largeur à mi-hauteur du pic Raman F_{2g} est égale à 23,6 ; 18,4 et 17,8 cm^{-1} avant et après un recuit MO réalisé avec un RT de 25 et 50 °C/min, respectivement. Cette évolution est liée à une amélioration de la cristallinité de la couche mince de CeO_2 induite par le recuit MO et ces résultats semblent montrer également que la cristallinité est meilleure pour un RT de 50 °C/min que pour un RT de 25 °C/min.

Dans le même temps, une diminution de l'intensité de la bande D est observée après le recuit MO et elle est plus importante pour un RT de 50 °C/min que pour 25 °C/min. Ce phénomène peut être lié à une diminution de la densité de lacunes d'oxygène et des cations Ce^{3+} .

III.1.2. Impact de la durée à 900 °C avec un RT de 25 °C/min

III.1.2.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible

La Figure III.3-a montre que la bande Raman attribuée au CeO₂ est difficilement observable avant le recuit MO car elle est masquée par le mode Raman attribué au silicium. Cependant, elle devient visible après un recuit pendant 5 min et son intensité est amplifiée après un recuit pendant 10 min.

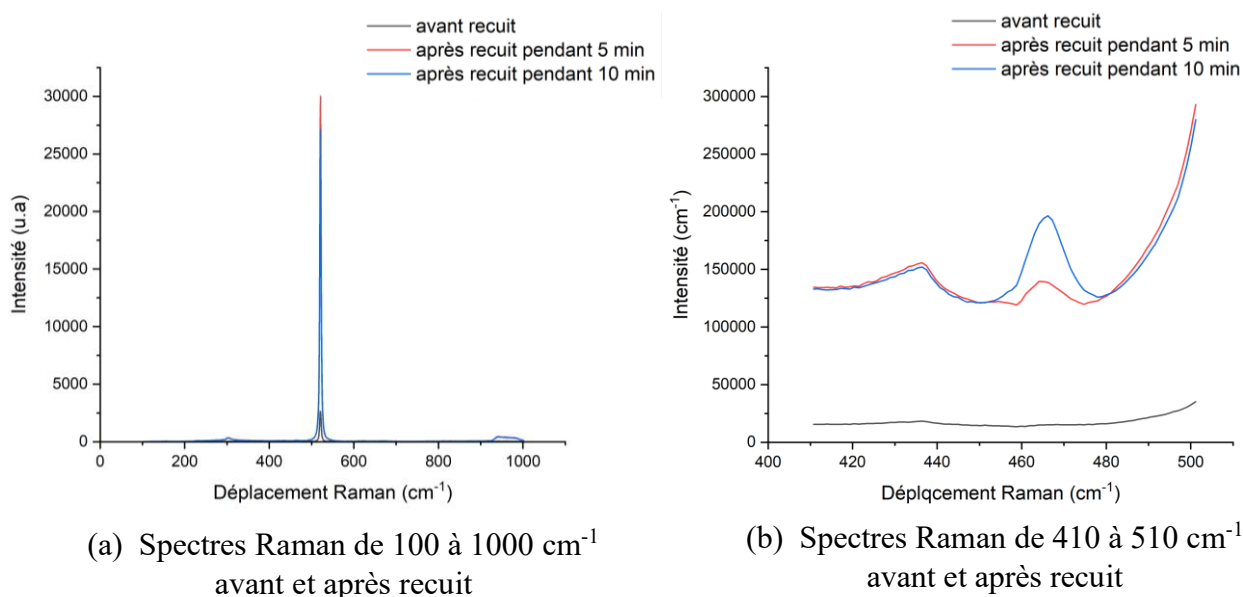


Figure III.3 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d’onde 632,8 nm avant et après recuit pendant 5 ou 10 min avec un RT de 25 °C/min

La même expérience a été faite avec un RT de 50 °C/min et les mêmes tendances ont été constatées.

III.1.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV

La Figure III.4 montre que la largeur à mi-hauteur est réduite de 23,6 à 18,4 cm⁻¹ après le recuit MO réalisé durant 5 min et une diminution de 18,4 à 15,2 cm⁻¹ est constatée lorsque la durée du recuit augmente de 5 à 10 min. Dans le même temps, la plus faible intensité de la bande D est obtenue après un recuit pendant 10 min.

Comme précédemment, ces phénomènes sont liés à une amélioration de la cristallinité de la couche mince de dioxyde de cérium et une réduction de la concentration des lacunes d’oxygène et des cations Ce³⁺.

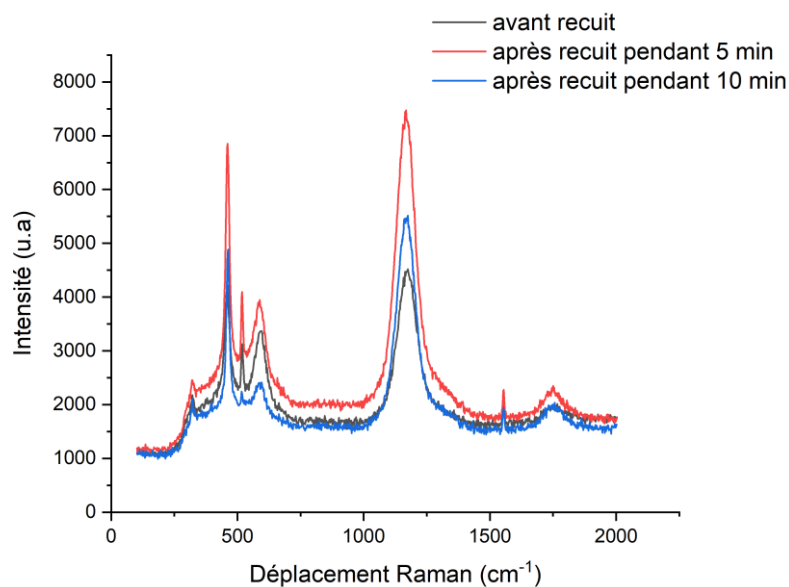


Figure III.4 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d’onde 325 nm avant et après recuit pendant 5 ou 10 min avec un RT de 25°C/min

La même analyse a été faite avec un RT de 50 °C/min (Figure III.5) et les mêmes tendances ont été observées.

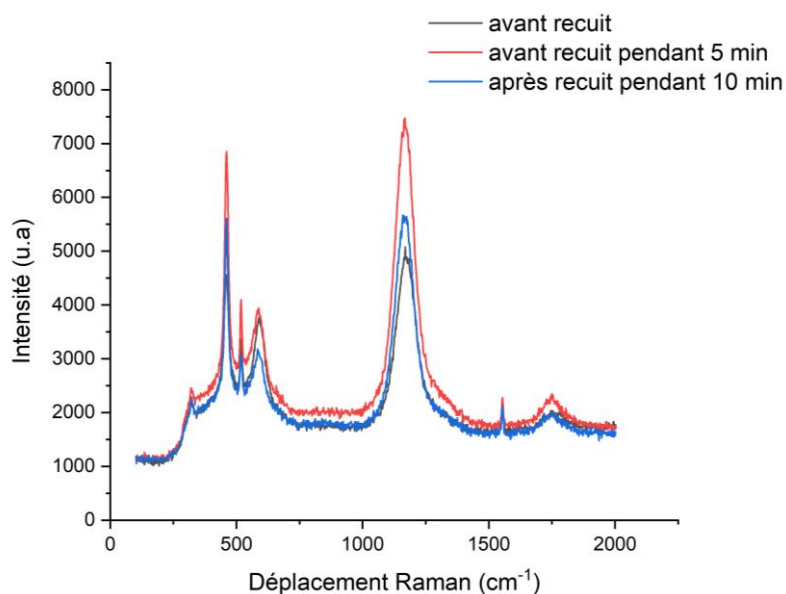


Figure III.5 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d’onde 325 nm avant et après recuit pendant 5 ou 10 min avec un RT de 50 °C/min

III.1.3. Impact de la température durant 10 min avec un RT de 50 °C/min

III.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie Raman visible

La figure III.6 montre que le pic Raman lié au CeO₂ est nettement mieux défini et plus intense lorsque le recuit MO est réalisé à 950 qu’à 900 °C. Par conséquent, il a été possible d’extraire la position et la largeur à mi-hauteur de la bande Raman. Les valeurs sont 466 cm⁻¹ et 9,2 cm⁻¹

respectivement, et elles sont proches de celles prises comme références dans l'article [16] ($465,0$ et $8,2 \text{ cm}^{-1}$).

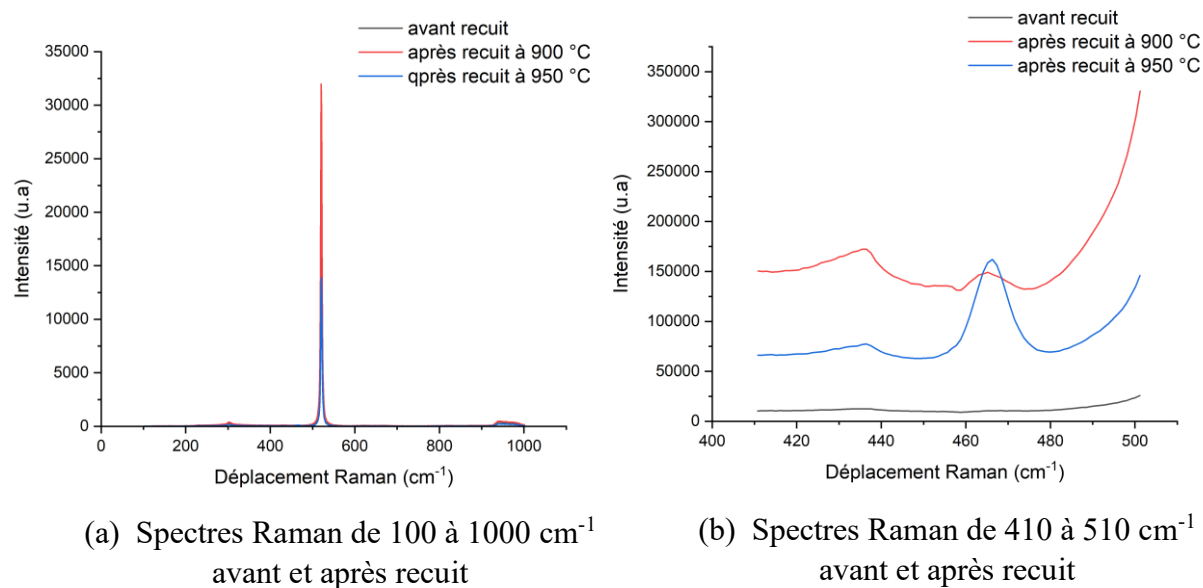


Figure III.6 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde 632,8 nm avant et après recuit à 900 °C ou 950 °C durant 10 min

III.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman UV

La Figure III.7 montre une diminution de l'intensité de la bande D plus importante lorsque le recuit MO est réalisé à 950 °C qu'à 900 °C. De plus, une valeur de la largeur à mi-hauteur égale à 14 cm^{-1} a été obtenue.

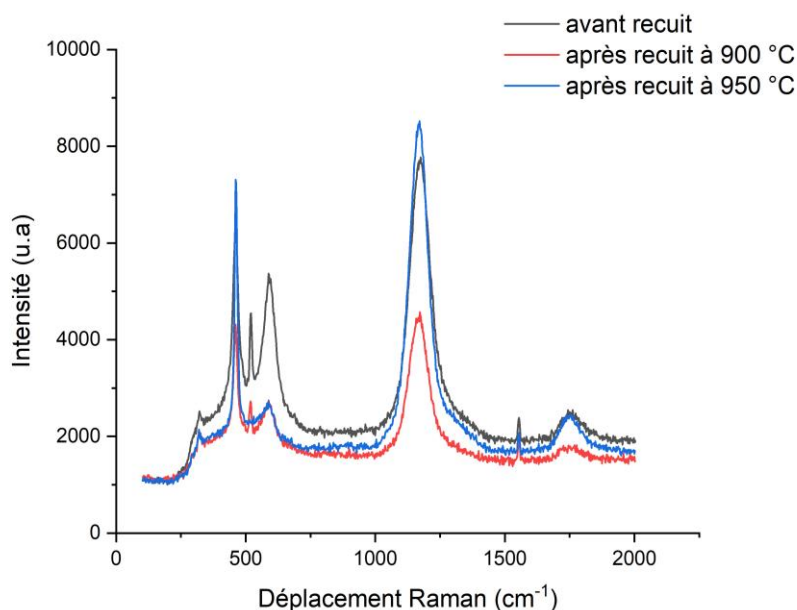


Figure III.7 – Spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde 325 nm avant et après recuit à 900 °C et 950 °C durant 10 min

III.1.4. Synthèse des résultats

Les résultats ont montré que la meilleure cristallinité des couches minces de CeO_2 a été obtenue après un recuit MO réalisé à $950\text{ }^\circ\text{C}$ durant 10 min sous air avec un RT de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. De plus, des concentrations de lacunes d'oxygène et de cations Ce^{3+} minimales ont été observées.

Afin de corrélérer ces résultats avec les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 , et d'optimiser les bancs de mesures C-V et de la MOT, il est impératif de les caractériser par des mesures électriques. Nous avons donc initié une comparaison entre les mesures effectuées sur des couches minces de CeO_2 de mauvaise cristallinité et aux propriétés électriques médiocres, avec celles effectuées sur des couches minces de bonne qualité cristalline et de bonnes propriétés électriques.

III.2. Caractérisations électriques des couches minces de dioxyde de cérium

Nous avons caractérisé les couches minces de CeO_2 avant et après un recuit RTA. En effet, Y. Guhel et al. ont montré que le recuit RTA permet de guérir certains types de défauts [18].

III.2.1. Caractérisation des couches minces de CeO_2 avant et après un recuit RTA par des mesures C-V

Pour les mesures C-V, nous avons déposé des couches minces de CeO_2 par pulvérisation cathodique RF magnétron durant 40 min en utilisant une puissance de 50 W, une température de $600\text{ }^\circ\text{C}$, une pression de travail de 1×10^{-1} mbar et une distance inter-électrode de 3 cm. Un recuit RTA a été effectué à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durant 30 s sous atmosphère d'azote et un RT de $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ a été réalisé sur certaines de ces couches minces.

III.2.1.1. Mesures capacité-tension sur une structure MOS sans recuit

Des mesures C-V ont été réalisées sur une structure MOS à base de CeO_2 en utilisant une fréquence de travail de 1 MHz et sont présentées sur la Figure III.8.

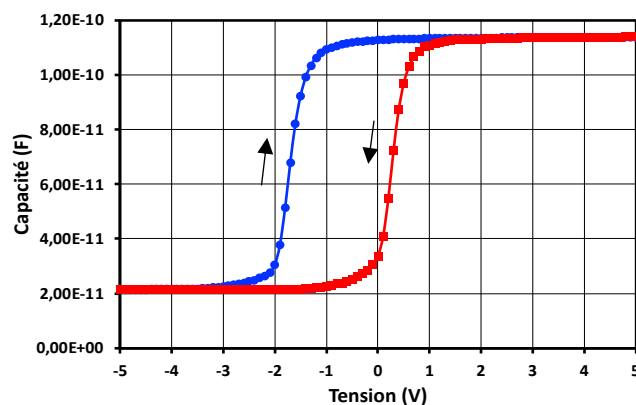


Figure III.8 – Courbe des mesures C-V d'une structure MOS à base d'une couche mince de CeO_2 non recuite

Les caractéristiques mettent en évidence les trois régimes de fonctionnement d'une structure MOS qui sont le régime d'inversion, de désertion et d'accumulation. On note également l'existence d'un effet d'hystérésis important causé par un effet de piégeage de charges et peut être directement lié à une quantité importante de défauts pouvant exister aussi bien dans la couche mince de CeO_2 qu'à l'interface CeO_2/Si [35, 36]. De plus, on trouve que $V_{FB} = -1,6 \text{ V}$.

Afin d'expliquer le décalage négatif du potentiel de bandes plates, il est nécessaire de rappeler qu'il est défini par l'équation suivante :

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{Q_{it}}{C_{ox}} \quad (I)$$

Avec : Q_f représente les charges fixes dans l'oxyde et Q_{it} sont les charges piégées à l'interface CeO_2/Si . C_{ox} est la capacité de l'oxyde en régime d'accumulation et Φ_{ms} est la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur.

Sachant que les charges piégées à l'interface ne peuvent pas contribuer à un décalage de V_{FB} lorsque la fréquence de travail est supérieure ou égale à 500 kHz [37], nous pouvons donc supposer que le décalage de V_{FB} est lié à la présence de charges positives dans l'oxyde. Il est intéressant de déterminer la valeur de la constante diélectrique ϵ_{ox} , de la couche mince de CeO_2 à partir de la capacité C_{ox} en utilisant la formule $C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ox} \cdot S}{e}$ où la constante diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et la surface de la capacité de l'oxyde $S = 3,6 \times 10^5 \mu\text{m}^2$. Dans ces conditions, on constate que la valeur de ϵ_{ox} qui est égale à 21,3 confirme, relativement une mauvaise cristallinité de la couche mince de CeO_2 car une couche mince de bonne qualité cristalline se caractérise par une constante diélectrique égale à 26 [38-40].

III.2.1.2. Mesures capacité-tension sur une structure MOS après un recuit RTA

La Figure III.9 montre la courbe des mesures C-V effectuées sur une structure MOS à base d'une couche mince de CeO_2 recuite par un RTA avec un RT de $12 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

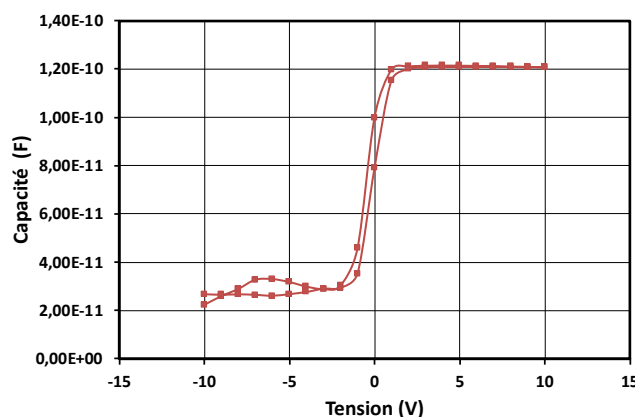


Figure III.9 – Courbe des mesures C-V d'une structure MOS à base d'une couche mince de CeO_2 recuite

On constate que la structure MOS présente un faible effet d'hystérésis. Les valeurs de V_{FB} et de ϵ_{ox} ont été calculées et sont respectivement de 0,1 V et de 22,8.

Ces résultats montrent que le recuit RTA a induit une nette diminution de charges positives et une amélioration de la cristallinité de la couche mince de CeO_2 car le recuit a engendré une augmentation de V_{FB} de -1,6 à 0,1 V et une élévation de ϵ_{ox} de 21,3 à 22,8.

Ces conclusions sont cohérentes avec les caractérisations par spectroscopie Raman visible et UV effectuées sur les couches minces de CeO_2 avant et après recuit RTA rapportées dans la référence [18]. En effet, cette publication a mis en évidence une diminution de la largeur à mi-hauteur de 44,5 % après un recuit RTA effectué à 1000 °C durant 30 s sous atmosphère d'azote avec une rampe de montée en température de 12 °C/s.

Dans le même temps, une diminution de la bande Raman D, attribuée à la présence de lacunes d'oxygène et des cations Ce^{3+} , a été observée. Ces évolutions sont directement liées à une amélioration de la cristallinité et à une diminution de la densité de lacunes d'oxygène et des cations Ce^{3+} dans la couche mince de CeO_2 .

III.2.2. Caractérisation des couches minces de CeO_2 avant et après un recuit RTA par la MOT

Afin de valider les hypothèses émises précédemment, nous avons caractérisé les couches minces de CeO_2 avant et après un recuit RTA en utilisant la méthode de l'onde thermique.

III.2.2.1. Conditions de mesures

Dans le cadre de cette expérience, nous avons mis au point un protocole afin de valider la faisabilité de la mesure.

Afin de créer l'onde thermique, un GBF programmable commande la mise sous tension d'une plaque chauffante (4 W, 12 V) pendant une durée de 0,5 s. Ce bref allumage de la plaque crée une onde thermique par effet Joule. L'onde thermique traverse l'échantillon créant le courant de mesure sur son passage. Compte tenu de la brièveté de l'allumage, la tension de la plaque a été portée à 30 V afin de maximiser l'amplitude de l'onde thermique. Nous avons pris la moyenne de 20 mesures successives espacées toutes les 10 s pour réduire les bruits de mesures. Le GBF couplé à l'oscilloscope réglé en mode « moyenne » permet ce type de mesures de façon automatique. Un amplificateur de courant doté d'un gain élevé de 10^8 branché sur les électrodes de l'échantillon a permis la mesure des courants.

III.2.2.2. Caractérisation de la couche mince de CeO₂ avant le recuit RTA

La Figure III.10 montre le courant d'onde thermique obtenu après avoir appliqué une impulsion de chaleur sur la couche mince de CeO₂ non recuite. Le I_{OT} dure 0,8 s environ avec une amplitude maximale de 4,24 nA. En comparaison avec les valeurs observées dans la thèse de O. Fruchier [1], cette valeur est relativement élevée, et prouve la présence de charges d'espace dans la couche mince d'oxyde.

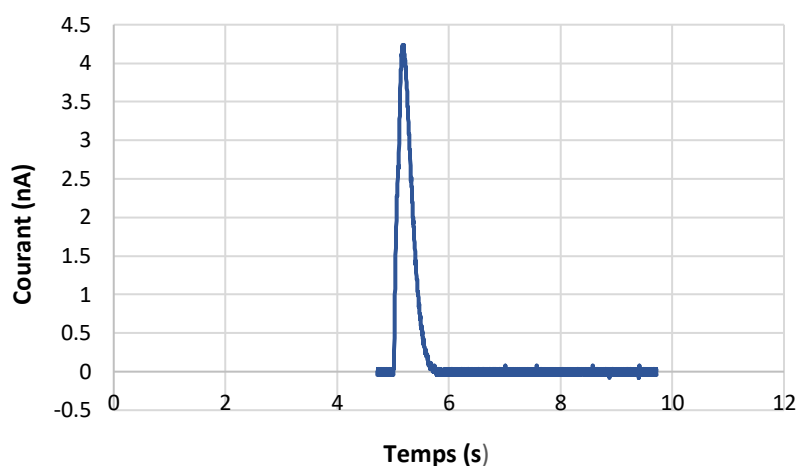


Figure III.10 – Courant d'onde thermique d'une couche mince de CeO₂ non recuite

Ces résultats sont cohérents avec les mesures C-V présentées précédemment car elles avaient également montré l'existence de défauts ou de pièges électriques dans la couche mince de CeO₂. Afin de vérifier la sensibilité de la MOT, la même analyse a été effectuée sur une couche mince de CeO₂ recuite dans les mêmes conditions que celle de la structure MOS étudiée dans le paragraphe du titre III.2.1.3

III.2.2.3. Caractérisation de la couche mince de CeO₂ après le recuit RTA

La Figure III.11 montre le courant d'onde thermique mesuré sur une couche mince de CeO₂ recuite à 1000 °C durant 30 s sous atmosphère d'azote avec un RT de 12 °C/s.

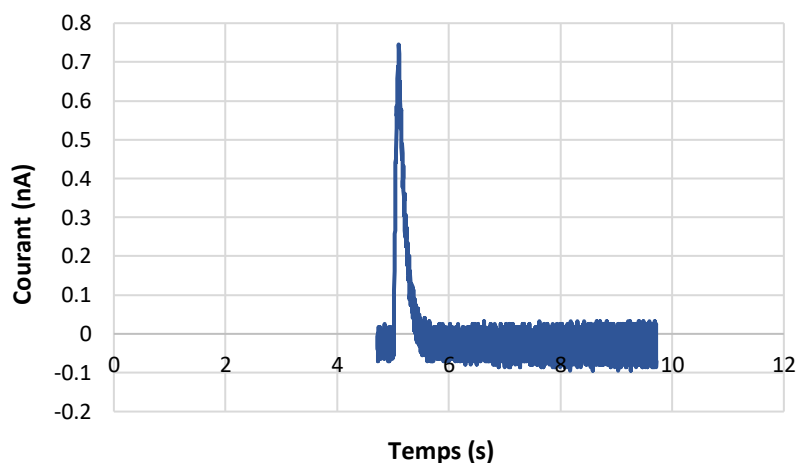


Figure III.11 – Courant d'onde thermique d'une couche mince de CeO₂ recuite

On constate que la durée du courant est plus faible (0,5 s) et la valeur maximale de I_{OT} est égale à 0,76 nA. Cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue pour une couche mince de CeO_2 non recuite.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus lors des mesures capacité-tension. Ils démontrent que le recuit RTA a engendré une modification de l'effet d'hystérésis, de tension de bandes plates et de la constante diélectrique. Ces phénomènes sont liés à une amélioration de la cristallinité de la couche mince de dioxyde de cérium. De plus, on observe une diminution de la concentration des lacunes d'oxygène et des cations Ce^{3+} . Dans le cas de la méthode de l'onde thermique, cette amélioration de la couche mince de CeO_2 se traduit par une chute de courant d'onde thermique.

III.3. Conclusion

Nous avons démontré qu'il est possible d'améliorer la qualité cristalline des couches minces de CeO_2 en réalisant un recuit MO réalisé à 950 °C durant 10 minutes sous air avec un RT de 50 °C/min. De plus, nous avons démontré que les caractérisations capacité-tension et la méthode de l'onde thermique sont complémentaires car elles permettent de mettre en évidence la présence de défauts dans les couches minces de dioxyde de cérium. Ces deux méthodes ont permis de montrer l'effet bénéfique d'un recuit RTA sur les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 .

Conclusion générale

En conclusion, cette recherche a mis en lumière le rôle prépondérant du dioxyde de cérium dans le secteur des matériaux pour les composants électroniques, notamment au sein des structures MOS. Le premier chapitre a introduit les bases d'une compréhension approfondie des interactions physico-chimiques entre les matériaux et les dispositifs électroniques. Il a été démontré que le processus de croissance par pulvérisation cathodique RF magnétron, ainsi que les paramètres influençant ce dernier et l'impact des divers défauts, jouent un rôle crucial dans la performance des structures MOS.

Le deuxième chapitre a détaillé les méthodes expérimentales employées pour la synthèse et la caractérisation des couches minces de CeO₂ dans les structures MOS. Les procédés de dépôt des couches minces, le recuit micro-onde ainsi que les techniques de caractérisation ont été méticuleusement examinés. Le dépôt de couches minces de CeO₂ sur un substrat de silicium (111) dopé n, a été réalisé par pulvérisation cathodique RF magnétron à une fréquence de 13.56 MHz, avec une température de 600 °C, sous une pression de travail de 1×10^{-1} mbar, à une puissance RF de 50 W et un débit d'argon de 50 sccm. Les électrodes métalliques en titane et or ont été déposées suivant le même procédé. Le procédé Lift-Off a été utilisé pour éviter la gravure du métal. Le recuit micro-onde a été effectué en protégeant les couches mince par une couche mince protectrice, à une fréquence de 915 MHz, sous une atmosphère d'air. Tous les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman en UV et en visible. Bien que chaque échantillon ait été caractérisé à six endroits différents, une cohérence remarquable a été observé dans les spectres obtenus pour chaque échantillon. Des caractérisations électriques ont été également menées par la MOT et par des mesures C-V.

Le troisième chapitre a synthétisé les résultats clés concernant l'impact de la température, de la durée et de la rampe de montée en température lors du recuit MO sur les spectres Raman, mesurés soit avec une onde électromagnétique excitatrice de longueur d'onde 632,8 nm soit de 325 nm, avec un RT de 25 ou 50 °C/min et une température réglée à 900 ou 950 °C, maintenue pendant 5 ou 10 min. Nous avons conclu que la meilleure cristallinité des couches minces de CeO₂ a été obtenue après un recuit MO effectué à 950 °C pendant 10 min sous air, avec une rampe de montée en température de 50 °C/min. Parallèlement, des concentrations minimales de lacunes d'oxygène et des cations Ce³⁺ ont été observées. Nous avons corrélé les résultats avec les propriétés électriques en étudiant l'impact des paramètres de recuit sur les mesures C-V effectuées sur des structures MOS à base de dioxyde de cérium. Les mesures ont été effectuées

sur des couches minces de CeO₂ ayant subi un recuit MO dans les conditions précitées, ou un RTA à 1000 °C pendant 30 s sous atmosphère d'azote avec un RT de 12 °C/s. Nous avons comparé les mesures effectuées avec des couches minces de dioxyde de cérium de mauvaise qualité cristalline et électrique à celles effectuées avec des couches minces de bonne qualité. Pour une couche mince non recuite, un effet d'hystérésis important a été observé, causé par un piégeage de charges et potentiellement lié à une quantité significative de défauts dans la couche mince de CeO₂ et/ou à l'interface CeO₂/Si. Cette hypothèse a été confirmée par un décalage négatif de la tension de bandes plates et une diminution relative de la constante diélectrique ($V_{FB} = -1,6$ V et $\epsilon_{ox} = 21,3$). En revanche, les résultats obtenus pour la couche mince recuite par un RTA ont montré une amélioration de la cristallinité et une diminution des lacunes d'oxygène ($V_{FB} = 0,1$ V et $\epsilon_{ox} = 22,8$). Pour augmenter la constante diélectrique de CeO₂ à 26, plusieurs paramètres de processus de recuit post-dépôt peuvent être modifiés comme une augmentation de la température et/ou de la durée de recuit, et/ou une élévation de la rampe de montée en température. Pour compléter ce travail, un banc de caractérisation permettant de caractériser les couches minces de CeO₂ par la MOT a été développé. Pour une couche mince non recuite, un I_{OT} maximal de 4,24 nA a été mesuré, indiquant la présence de charges d'espace dans la couche mince de l'oxyde. Pour une couche mince de CeO₂ recuite à 1000 °C pendant 30 s sous atmosphère d'azote avec un RT de 12 °C/s, le I_{OT} maximal est de 0,76 nA. Nous avons conclu que le I_{OT} maximal d'une couche mince recuite est nettement inférieur à celui d'une couche mince non recuite. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus lors des mesures C-V, montrant que le recuit RTA a modifié l'effet d'hystérésis, le V_{FB} et ϵ_{ox} . Cela est expliqué par une amélioration de la cristallinité de la couche mince de l'oxyde et à une réduction de la concentration des lacunes d'oxygène et des cations Ce³⁺.

Nous avons donc démontré que les mesures C-V et la MOT sont complémentaires, car elles permettent de mettre en évidence la présence de défauts dans les couches minces de CeO₂. Ces deux méthodes ont révélé l'effet bénéfique d'un recuit RTA sur les propriétés électriques des couches minces de CeO₂. Nous avons entamé une caractérisation complémentaire des effets des recuits MO sur les propriétés électriques des couches minces de CeO₂ par des mesures conductance-tension. Les résultats de ces investigations ne sont pas encore examinés et sont destinés à renforcer et à clarifier les résultats préliminaires que nous avons présentés, et seront discutés dans une publication ultérieure. Les perspectives de ce travail incluent l'étude de plusieurs rampes de montée en température, des temps de palier et des températures de recuit MO pour étudier l'effet de ces paramètres sur la cristallinité et les propriétés électriques.

L'adoption de nouvelles méthodes de caractérisation, inspirées de la MOT, offre une perspective prometteuse pour surmonter les limitations actuelles et améliorer la fiabilité et les performances électriques des dispositifs électroniques nanométriques. Les recherches futures devront poursuivre l'optimisation des recuits MO et RTA, et l'adaptation de la MOT pour garantir l'acceptabilité des propriétés électriques des couches minces d'oxyde dans les structures MOS, en vue de leur intégration réussie dans les applications nanotechnologiques.

L'originalité de notre travail réside dans l'adoption de méthodes innovantes et la synergie entre plusieurs laboratoires nommés : GREYC, LUSAC et CRISMAT. Chaque laboratoire a apporté son expertise unique pour résoudre des problèmes complexes. Nous avons développé un banc de mesures permettant la caractérisation des couches minces de CeO_2 par la MOT sans réaliser une électrode métallique sur l'échantillon. Cette méthode non destructive préserve l'intégrité de l'échantillon tout en fournissant des informations précieuses. De plus, nous avons utilisé un nouvel impédancemètre acquis par le GREYC pour effectuer des mesures C-V, ce qui a permis d'obtenir des données plus précises et plus fiables.

Résumé

Dans cette étude, nous avons examiné l'impact du recuit micro-onde (MO) et du recuit thermique rapide (RTA) sur la cristallinité et les propriétés électriques des couches minces de dioxyde de cérium (CeO_2), déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron sur un substrat de silicium (111) dopé de type n. Un banc de caractérisation a été développé pour évaluer les couches minces de CeO_2 en utilisant la méthode de l'onde thermique (MOT). La cristallinité et la densité de lacunes d'oxygène ont été évaluées par spectroscopie Raman, tandis que les propriétés électriques ont été caractérisées par des mesures capacité-tension et la MOT. Nous avons démontré qu'un recuit MO effectué à 950 °C pendant 10 min sous air, avec une rampe de température de 50 °C/min, améliore la qualité cristalline des couches minces de CeO_2 , avec des concentrations minimales de lacunes d'oxygène et des cations Ce^{3+} . Les résultats ont révélé que le recuit RTA induit une diminution significative des charges positives et une amélioration de la cristallinité de la couche mince de CeO_2 , entraînant une augmentation de la tension de bande plate (V_{FB}) de -1,6 V à 0,1 V et une élévation de la constante diélectrique (ϵ_{ox}) de 21,3 à 22,8. En outre, nous avons établi que les caractérisations capacité-tension et par la MOT sont complémentaires, car elles révèlent la présence de défauts dans les couches minces d'oxyde. Ces méthodes ont confirmé l'effet positif d'un recuit RTA sur les propriétés électriques des couches minces de CeO_2 .

Mots-clés : Dioxyde de cérium, Recuit micro-onde, Recuit thermique rapide, Cristallinité, Propriétés électriques, Méthode de l'onde thermique, Spectroscopie Raman, capacité-tension.

Abstract

In this study, we investigated the effect of microwave annealing and rapid thermal annealing on the crystallinity and electrical properties of cerium dioxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering on an n-type doped silicon (111) substrate. A characterization bench was developed for the evaluation of CeO_2 thin films using the thermal wave method. Crystallinity and oxygen vacancy density were evaluated by Raman spectroscopy, while electrical properties were characterized by capacitance-voltage measurements and the thermal wave method. We show that microwave annealing performed at 950 °C for 10 min under air, with a temperature ramp of 50 °C/min, improves the crystalline quality of CeO_2 thin films with minimal concentrations of oxygen vacancies and Ce^{3+} cations. The results revealed that rapid thermal annealing induces a significant decrease in positive charges and an improvement in the crystallinity of the CeO_2 layer, resulting in an increase in the flat band gap (V_{FB}) voltage from

-1,6 V to 0,1 V and an increase in the dielectric constant (ϵ_{ox}) from 21,3 to 22,8. In addition, we found that capacitance-voltage measurements and the thermal wave method are complementary as they reveal the presence of defects in thin oxide layers. These methods confirmed the positive effect of rapid thermal annealing on the electrical properties of cerium dioxide thin films.

Key words: Cerium dioxide, Microwave annealing, Rapid thermal annealing, Crystallinity, Electrical properties, Thermal wave method, Raman spectroscopy, Capacitive-voltage.

Références bibliographiques

- [1]. Fruchier, O. (2006). Etude du comportement de la charge d'espace dans les structures MOS. Vers une analyse du champ électrique interne par la méthode de l'onde thermique. Thèse de Doctorat, Sciences et Techniques du Languedoc, Université Montpellier II, France. file:///C:/Users/Oedinateur/Downloads/These_Fruchier_Olivier.pdf
- [2]. Toloshniak, T., Guhel, Y., Bernard, J., Besq, A., Marinel, S., et Boudart, B. (2015). Impact of microwave annealing on CeO₂ thin films sputtered on (111) Si. *Materials Research Bulletin*, vol. 70, pp. 712-718. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.041>
- [3]. Reboul, J.M. et Mady, F. (2004). Space charge measurements by the alternating thermal wave method: thermal analysis and simulations for data processing improvement. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Toulouse, France, vol.1, pp. 256-259. [Space charge measurements by the alternating thermal wave method: thermal analysis and simulations for data processing improvement | IEEE Conference Publication | IEEE Xplore.](#)
- [4]. Odier, F. (2000). Mesure des charges d'espace dans le SiO₂ par la méthode de l'Onde Thermique: Application aux technologies MOS. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France.
- [5]. Cosandey, M., et Rédaction SimplyScience.ch. (2024). Le cérium : un métal méconnu aux applications quotidiennes. SimplyScience.ch. [SimplyScience: Cérium \(Ce\).](#)
- [6]. Toloshniak, T. (2015). Développement de microcapteurs d'humidité à base d'oxyde de cérium. Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie. [Développement de microcapteurs d'humidité à base d'oxyde de cérium | Theses.fr](#)
- [7]. Callister, W.D. et Rethwisch, D.G. (2013). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley edition. <https://books.google.fr/books?id=j3BRAgAAQBAJ>.
- [8]. Thakur, A., Thakur, P. et Khurana, S.M.P (2022). *Synthesis and Applications of Nanoparticles*. [Synthesis and Applications of Nanoparticles | SpringerLink.](#)
- [9]. Sperohope (2024). Oxyde de cérium (IV) : Structure, Propriétés, Utilisation - Chimie. <https://fr.sperohope.com/xido-de-cerio-estructura>
- [10]. Yang, S-M., Chien, C-H., Huang, J-J., Lei, T-F., Tsai, M-J. et Lee, L-S. (2007). Cerium oxide nanocrystals for nonvolatile memory applications, *Applied Physics Letters* 91, 262104. <https://doi.org/10.1063/1.2821367>

- [11]. Ali, S., Ullah, M.A., Raza, A., Iqbal, M.W., Khan, M.F., Rasheed, M.; Ismail, M. et Kim, S. (2023). Recent Advances in Cerium Oxide-Based Memristors for Neuromorphic Computing. *Nanomaterials*. <https://doi.org/10.3390/nano13172443>
- [12]. Bourja, L. (2011). Etude du système $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour applications catalytiques et conductimétriques. Thèse de doctorat, en cotutelle entre l'Université Ibn Zohr, Maroc et l'Université du Sud-Toulon-Var, France).
- [13]. Feng, N., Liu, Y., Dai, X., Wang, Y., Guo, Q. et Li, Q. (2022). Advanced applications of cerium oxide based nanozymes in cancer. *RSC Advances*, no 3, pp. 1486-93. <https://doi.org/10.1039/D1RA05407D>.
- [14]. Yadav, N. (2022). Cerium oxide nanostructures: properties, biomedical applications and surface coatings. *3 Biotech* 12, 121. <https://doi.org/10.1007/s13205-022-03186-3>.
- [15]. Chopra, K. L. et Kaur, I. (1983). Thin Film Technology: An Introduction. In *Thin Film Device Applications*, édité par Kasturi Lal Chopra et Inderjeet Kaur, 1 54. Boston, MA: Springer US, 1983. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3682-2_1
- [16]. Guhel, Y., Bernard, J. et Boudart, B. (2014). In situ Raman characterization of CeO_2 thin films sputtered on (111) Si in order to optimize the post growth annealing parameters. *Microelectronic Engineering* 118: 29-34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.01.014>.
- [17]. Huy Le Quoc (2011). Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma. *Physique des plasmas [physics.plasm-ph]*. Université de Grenoble, France. NNT : 2011GRENY072 [Croissance et microstructure des couches minces \(123dok.net\)](https://tel.archives-ouvertes.fr/2011GRENY072)
- [18]. Guhel, Y., Toloshniak, T., Bernard, J., Besq, A., Germanicus, R. C., El Fallah, J., Pesant, J. C., Descamps, P. et Boudart, B. (2015). Rapid thermal annealing of cerium dioxide thin films sputtered onto silicon (111) substrates: Influence of heating rate on microstructure and electrical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, pp. 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.010>.
- [19]. Laurent, C. (1999). Diélectriques solides et charge d'espace. Dans *Techniques de l'Ingénieur*. <https://doi-org.ezpum.scdi-montpellier.fr/10.51257/a-v2-d2305>
- [20]. Boyer, L., Notingher, P., Agnel, S., Rousset, B. et Sanchez, J-L. (2010). Measurement of Charge Evolution in Oxides of DC Stressed MOS Structures. *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*. [Measurement of Charge Evolution in Oxides of DC Stressed MOS Structures | IEEE Conference Publication | IEEE Xplore](https://doi.org/10.1109/IAS.2010.5516100)
- [21]. Gies, A. (2005). Synthèse et caractérisation de couches minces de V_2O_5 dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium. Thèse de doctorat, Ecole doctorale des

- sciences chimiques, Université de Bordeaux I, France. Synthèse et caractérisation de couches minces de V2O5 dope ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium | Theses.fr
- [22]. Guhel, Y., Ta, M., Bernard, J., Boudart, B. et Pesant, J. (2008). Raman characterization before and after rapid thermal annealing of CeO₂ thin films grown by rf sputtering on (111) Si. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(4), 401-404. <https://doi.org/10.1002/jrs.2140>.
- [23]. Gardiner, D.J. et Graves, P.R. (Eds.) (1989). *Practical Raman Spectroscopy*. Springer-Verlag.
- [24]. Reboul, J.-M. et Mady, F. (2004). Space charge measurements by the Alternating Thermal Wave Method: Thermal analysis and simulations for data processing improvement. *Energy Procedia*, 1. <https://doi.org/10.1109/ICSD.2004.1350339>.
- [25]. Bonse, J., K.-W. Brzezinka, K.-W. et Meixner, A.J. (2004). Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, vol. 221, no. 1–4, pp. 215–230.
- [26]. Weber, W.H., Hass, K. C. et McBride, J. R. (1993). Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B Condens Matter*, vol. 48, no. 1, pp. 178–185.
- [27]. Wolf, I. D. (1999). Stress measurements in Si microelectronics devices using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, no. 10, pp. 877–883.
- [28]. Voutsas, A. T., Hatalis, M. K., Boyce, J. et Chiang, A. (1995). Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 12, p. 6999-7006.
- [29]. Wu, Z., Li, M., Howe, J., Meyer III, H. M. et Overbury, S. H. (2010). Probing defect sites on CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O₂ adsorption. *Langmuir*, vol. 26, no. 21, pp. 16595–16606.
- [30]. Taniguchi, T., Watanabe, T., Sugiyama, N., Subramani, A. K., Wagata, H., Matsushita, N. et Yoshimura, M. (2009). Identifying defects in ceria-based nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113. [10.1021/jp9049457](https://doi.org/10.1021/jp9049457).
- [31]. Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S. W. et Herman, I. P. (2001). Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical review B* 64, 245407.

- [32]. Pushkarev, V. V., Kovalchuk, V. I. et d'Itri, J. L. (2004). Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 17, pp. 5341–5348.
- [33]. Siokou, A., Ntais, S., Dracopoulos, V., Papaefthimiou, S., Leftheriotis, G. et Yianoulis, P. (2006). Substrate related structural, electronic and electrochemical properties of evaporated CeO_x ion storage layers. *Thin Solid Films*, vol. 514, no. 1, pp. 87–96.
- [34]. Swanson, M., Pushkarev, V. V., Kovalchuk, V. I. et d'Itri, J. L. (2007). The dynamic surface chemistry during the interaction of CO with ceria captured by Raman spectroscopy. *Catalysis Letters*, vol. 116, no. 1-2, pp. 41–45.
- [35]. Evangelou, E. K., Wiemer, C., Fanciulli, M., Sethu, M., et Cranton, W. (2003). Electrical and structural characteristics of yttrium oxide films deposited by rf-magnetron sputtering on n-Si. *Journal of Applied Physics*, 94, p. 318-325.
- [36]. Tye, L., El-Masry, N. A., Chikyow, T., McLarty, P. et Bedair, S. M. (1994). Electrical characteristics of epitaxial CeO₂ on Si (111). *Applied Physics Letters* 65, p. 3081-3083.
- [37]. I. Dökme, I. et Altindal, S. (2007). The C-V-f and G/omega-V-f characteristics of Au/SiO₂/n-Si capacitors. *Physica B Condensed Matter* 391 (1), p. 59-64.
- [38]. Cossarutto, L., Chaoui, N., Millon, E., Muller, J. F., Lambert, J. et Alnot, M. (1998). CeO₂ thin films on Si (100) obtained by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, vol. 126, Issues 3-4, p. 352–355.
- [39]. Jones, J. T., Bridger, P. M., Marsh, O. J. et McGill, T. C. (1999). Charge storage in CeO₂/Si/CeO₂/Si (111) structures by electrostatic force microscopy. *Applied Physics Letters* 75, p. 1326–1328.
- [40]. Bae, G., Song, Y., Jung, D. et Roh, Y. (2000). Significant reduction of leakage current in the TiO₂/Si structure by the insertion of the CeO₂ intermediate layer. *Applied Physics Letters* 77, p. 729–731.