



HAL
open science

Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM.

Stéphane Bécu

► To cite this version:

Stéphane Bécu. Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2006. Français. NNT: . tel-00131164

HAL Id: tel-00131164

<https://theses.hal.science/tel-00131164>

Submitted on 15 Feb 2007

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

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

UNIVERSITÉ DE PROVENCE – AIX-MARSEILLE I
U.F.R. SCIENCES DE LA MATIÈRE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

École doctorale : Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Microélectronique et Nanoélectronique

Par

Stéphane BÉCU
Ingénieur ENSPG

**ÉTUDE DES NON-LINÉARITÉS DE PERMITTIVITÉ DE
DIÉLECTRIQUES UTILISÉS EN MICROÉLECTRONIQUE.
APPLICATION AUX CAPACITÉS MIM.**

Directeur de thèse : Jean-Luc AUTRAN

Tuteur industriel : Sébastien CRÉMER

Soutenue le 23 novembre 2006 devant le jury :

Rapporteurs :	M. Gilbert VINCENT	UJF, Grenoble
	M. Michel HOUSSA	IMEC, Louvain
Examineurs :	M. Christophe MÜLLER	USTV, Toulon
	M. Patrice GONON	UJF, Grenoble
	M. Jean-Luc AUTRAN	Université de Provence et IUF
	M. Sébastien CRÉMER	ST Microelectronics, Crolles
Invité :	M. Olivier NOBLANC	ST Microelectronics, Crolles

Remerciements

Je remercie d'abord M. MARCEL ROCHE de m'avoir accueilli dans le groupe Filière-Intégration de ST Microelectronics Crolles 1 qu'il a dirigé jusqu'à la fin de ma deuxième année de thèse. M. RICHARD FOURNEL a ensuite pris la relève pour diriger ce groupe : je le remercie également.

Le jury de ma thèse a été présidé par M. CHRISTOPHE MÜLLER à qui j'adresse ma profonde reconnaissance.

M. GILBERT VINCENT et M. PATRICK GONON de l'Université Joseph Fourier ainsi que M. MICHEL HOUSSA de l'IMEC m'ont fait le grand honneur d'accepter de juger mon travail. Je les en remercie vivement.

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Dispositifs Passifs de ST Microelectronics Crolles 1 dirigée successivement par PHILIPPE DELPECH puis SYLVIE BRUYÈRE. J'ai fortement apprécié le climat de confiance qui a régné dans cette équipe tout au long de ces trois années de travail de recherche. Pour tout ça merci à tous les deux Philippe et Sylvie.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à SÉBASTIEN CRÉMER pour l'encadrement exemplaire qu'il a réalisé. Ses qualités, tant professionnelles qu'humaines, ont permis à notre collaboration de se dérouler de la manière la plus efficace et la plus agréable possible. S'il fallait citer quelques-uns des points que j'ai le plus appréciés, je saluerais sa curiosité scientifique, sa pugnacité au travail, sa rigueur et surtout sa bonne humeur, facteur très important d'autant plus que Sébastien et moi avons partagé le même bureau pendant ces trois ans de thèse.

Je tiens vraiment à te remercier Séb pour le temps que tu m'as consacré, pour l'intérêt que tu as porté à mon travail, en fait à notre travail, et pour l'autonomie et la confiance que tu m'as accordées.

Mes remerciements vont également à OLIVIER NOBLANC pour avoir su me guider dans les orientations de mes recherches en début de thèse. Je le remercie également pour les nombreuses discussions passionnées que nous avons pu partager. Je tiens aussi à saluer le temps qu'il a passé pour lire et relire chacun de mes articles, de mes rapports ainsi que ce présent manuscrit. Je le remercie enfin d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. D'autre part, je salue les qualités humaines qu'Olivier m'a témoignées et le remercie pour son soutien permanent.

Cette thèse a été réalisée avec la collaboration du Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (L2MP) et a été dirigée par JEAN-LUC AUTRAN que je tiens aussi à

remercier.

De nombreuses autres personnes à Crolles 1 m'ont encouragé, conseillé, motivé, bref aidé pour réaliser cette thèse. A cet égard, j'aimerais remercier l'équipe de Caractérisation électrique et Fiabilité, et plus particulièrement CARINE BESSET. Je tiens également à adresser mes remerciements aux équipes de procédés sans lesquelles les dispositifs que j'ai étudiés n'auraient jamais été élaborés, et en particulier à l'équipe Diélectriques à Forte Permittivité : merci à MICKAËL GROS-JEAN et à ÉMILIE DELOFFRE. Je remercie également DENIS RIDEAU de l'équipe Modélisation de Dispositifs, de m'avoir fait profiter de son expertise en calculs *ab initio*.

Je remercie également tous les autres collègues, thésards ou non, avec qui j'ai partagé quotidiennement ces quelques moments de détente que sont les pauses Café et Déjeuner qui rendent les journées de travail plus agréables. Je pense entre autres à Aurélie, Dorothee, Benoît et Grég qui ont réalisé leur thèse en même temps que moi.

Merci à ma famille et mes amis pour tout ce que je leur dois et pour le soutien essentiel qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Enfin merci à toi, Aurélie. Contrairement à beaucoup d'autres thésards pour qui la période de rédaction est la plus redoutée, ces derniers mois ont été les beaux pour moi, et cela grâce à toi.

Table des matières

Glossaire	1
Introduction générale	3
1 Généralités	3
1.1 Historique – Évolution de la microélectronique	3
1.2 Les capacités en microélectronique	4
2 Les capacités MIM	5
2.1 Non-linéarités en tension	5
2.1.1 . . .d’un point de vue « dispositif »	5
2.1.2 . . .d’un point de vue « circuit »	6
2.2 Spécifications	8
2.3 Les différentes architectures	9
2.4 Matériaux utilisés dans les capacités MIM	11
2.4.1 Choix du diélectrique	11
2.4.2 Choix des électrodes	11
3 Problématique	13
Partie I Théorie & Simulations	15
Chapitre 1 Propriétés physiques des diélectriques	17
1 Courants dans les diélectriques	18
1.1 Phénomènes transitoires	18
1.1.1 Définitions	18
1.1.2 Loi de Curie-von Schweidler	19
1.2 Conduction en régime permanent	19
1.2.1 Conduction à faibles champs électriques	19
1.2.1.a Conduction limitée par l’électrode	19
1.2.1.a-i Courant tunnel direct	19
1.2.1.a-ii Émission thermoïonique : modèle de Schottky	20
1.2.1.b Conduction limitée par le volume	21
1.2.2 Conduction à forts champs électriques	21
1.2.2.a Conduction limitée par l’électrode : modèle de Fowler-Nordheim	21
1.2.2.b Conduction limitée par le volume : modèle de Poole-Frenkel	22
2 Polarisation et permittivité d’un milieu	23
2.1 Généralités	23
2.1.1 Permittivité et susceptibilité diélectriques	23

2.1.2	Relaxation diélectrique	24
2.2	Notion de champ électrique local	25
2.2.1	Définitions	25
2.2.1.a	Champ macroscopique	25
2.2.1.b	Champ local	26
2.2.2	Modèle de Clausius-Mosotti-Lorentz	26
2.2.3	Modèle de Onsager	27
2.3	Polarisation d'un milieu : origines physiques	28
2.3.1	Polarisation de charge d'espace	28
2.3.1.a	Définitions et propriétés	28
2.3.1.b	Expression mathématique	29
2.3.2	Polarisation dipolaire	30
2.3.2.a	Définitions et propriétés	30
2.3.2.b	Expressions de la permittivité dipolaire	32
2.3.2.b-i	Saturation normale	32
2.3.2.b-ii	Saturation anormale	34
2.3.3	Les polarisations induites : polarisation électronique et polarisation ionique	35
2.3.3.a	Généralités sur la polarisation électronique	35
2.3.3.b	Généralités sur la polarisation ionique	36
2.3.3.c	Effets non-linéaires liés aux polarisations induites	37
2.3.3.c-i	Non-linéarité due aux hyperpolarisabilités	37
2.3.3.c-ii	Anisotropie de polarisabilité	37
3	Conclusion	38
Chapitre 2 Calculs <i>ab initio</i> de permittivité		39
1	Fondements théoriques	40
1.1	Le problème à n corps	40
1.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	41
1.3	Approximation de la densité locale	42
1.4	Pseudopotentiels	42
2	Calcul des propriétés diélectriques	43
2.1	Dérivées de l'énergie	43
2.2	Application à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
2.2.1	Optimisation de la structure	44
2.2.2	Tenseur diélectrique électronique : <i>Réponse linéaire</i>	46
2.2.3	Tenseur diélectrique statique : <i>Réponse non-linéaire</i>	47
2.2.4	Permittivités non-linéaires	48
3	Conclusion	49
Partie II Expériences & Modélisation		51
Préambule		53
1	Conventions – Définitions	53
2	La mesure $C(V)$	54
2.1	Principe de la mesure	54
2.2	Corrections nécessaires	56
2.3	Précision – Erreur	56

Chapitre 3	Capacités à base d'alumine	59
1	Architecture des capacités	60
2	Propriétés structurales de l'oxyde d'aluminium	61
2.1	Les différentes phases cristallographiques	61
2.2	Propriétés de l'alumine amorphe	62
3	Courants de fuite	63
3.1	Courants transitoires	63
3.2	Courants de conduction	64
3.3	Modélisation du courant	65
4	Mesures de capacités	66
4.1	Effet de l'épaisseur de Al_2O_3	66
4.2	Effet de la gamme de tension	69
4.3	Existence d'un terme d'ordre quatre ?	71
4.4	Effet de la température	73
4.4.1	Caractéristiques à 0 V	73
4.4.2	Effet de la température sur les caractéristiques $C(V)$	75
4.5	Effet de la fréquence	76
4.5.1	Caractéristiques à 0 V	77
4.5.2	Effet de la fréquence sur les caractéristiques $C(V)$	79
4.6	Conclusions	79
5	Interprétation des résultats	80
5.1	Modèle dipolaire	80
5.1.1	Modélisation	81
5.1.1.a	Aspects théoriques	81
5.1.1.b	Hypothèse	82
5.1.2	Extraction des paramètres	82
5.1.3	Discussion et conclusions	84
5.2	Modèle ionique	86
5.2.1	Système à considérer – Environnement local	86
5.2.2	Principe du modèle	86
5.2.3	Énergie de cohésion	87
5.2.3.a	Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen	88
5.2.3.b	Projections	90
5.2.4	Effet du champ électrique extérieur	92
5.2.4.a	Définition	92
5.2.4.b	Projections et approximations	93
5.2.5	Propriétés macroscopiques	94
5.2.5.a	Énergie libre du système	94
5.2.5.b	Susceptibilité ionique	95
5.2.6	Application du modèle	95
5.2.7	Choix des paramètres	95
5.2.8	Comparaison avec l'expérience	97
5.2.9	Discussion et conclusions	98
6	Conclusion	100

Chapitre 4	Comparaison avec d'autres diélectriques	103
1	Étude de l'oxyde de tantale	104
1.1	Procédés et intégration	104
1.1.1	Architecture des capacités	104
1.1.2	Défauts et impuretés dans l'oxyde de tantale	104
1.1.2.a	Environnement local des atomes	104
1.1.2.b	Propriétés physico-chimiques du Ta ₂ O ₅	105
1.1.2.b-i	Cas du Ta ₂ O ₅ déposé par MOCVD	105
1.1.2.b-ii	Cas du Ta ₂ O ₅ déposé par PEALD	106
1.2	Caractérisation électrique	107
1.2.1	Effet de l'épaisseur	107
1.2.1.a	Capacité à tension nulle	107
1.2.1.b	A tension non nulle	109
1.2.1.b-i	Courants de conduction	109
1.2.1.b-ii	Caractéristiques $C(E)$	110
1.2.2	Effet de la température	112
1.2.2.a	Changement de concavité aux basses températures	112
1.2.2.b	Hystérésis aux hautes températures	115
1.3	Conclusion	117
2	Étude du nitrure de silicium	117
2.1	Procédés et intégration	118
2.1.1	Élaboration des films de Si ₃ N ₄	118
2.1.2	Propriétés physico-chimiques du Si ₃ N ₄	118
2.1.3	Électrodes	119
2.2	Mesure de capacités	119
2.2.1	Effet de l'épaisseur	119
2.2.2	Effet des électrodes	121
2.2.3	Effet de la température	122
2.2.3.a	Caractéristiques à 0 V	122
2.2.3.b	Caractéristiques $C(V)$	123
2.3	Conclusion	124
3	Étude de l'oxyde de silicium	125
3.1	Élaboration des capacités MIM à base de SiO ₂	125
3.2	Courants de fuite	125
3.3	Non-linéarité en tension	126
3.3.1	Concavité de la courbe $C(V)$	126
3.3.2	Effet du traitement plasma	127
3.3.2.a	Résultats	127
3.3.2.b	Interprétation	127
3.4	Conclusion	128
4	Capacités « multicouches »	128
4.1	Modèle électrique de MIM « multicouches »	128
4.2	Validité du modèle	130
4.2.1	Modélisation de C_0	130
4.2.2	Modélisation de la $C(V)$	131
4.3	Compensation de non-linéarités – Conclusion	133
5	Conclusion	135

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	ix
Conclusion générale	137
Bibliographie	I
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	XIX
Communications	XXI
Résumé	XXIII
Abstract	XXIV

Glossaire

ALD : Atomic Layer Deposition : Technique de dépôt par couches atomiques.

BEOL : Back End Of the Line : Dans la fabrication d'un circuit intégré, le BEOL désigne l'ensemble des étapes de fabrication depuis le 1^{er} niveau de métallisation jusqu'au procédé de passivation de la puce.

CI : circuit intégré.

CVD : Chemical Vapor Deposition : Technique chimique de dépôt en phase vapeur.

DRAM : Direct Random Access Memory : Capacité servant au stockage de charges.

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy : Technique de caractérisation physique permettant de déterminer la nature et la quantité des espèces présentes dans un matériau.

FEOL : Front End Of the Line : dans la fabrication d'un circuit intégré, le FEOL désigne l'ensemble des étapes de fabrication jusqu'au 1^{er} niveau de métallisation.

MIM : Metal Insulator Metal : Structure métal-isolant-métal des capacités étudiées dans la thèse.

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition : Dépôt chimique en phase vapeur utilisant un précurseur organométallique.

MOS : Metal Oxide Semiconductor : Structure classique des dispositifs intégrés dans le FEOL d'un circuit intégré.

PEALD : Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition : Technique de dépôt par couches atomiques avec plasma.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : Technique chimique de dépôt en phase vapeur avec plasma.

PVD : Physical Vapor Deposition : Technique physique de dépôt en phase vapeur.

RF : Radio Fréquence : Gamme de fréquences typiquement comprises entre 10^8 Hz et 10^{10} Hz.

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry : Technique de caractérisation physique permettant de déterminer la nature et la quantité des espèces présentes dans un matériau.

TEM : Transmission Electron Microscope : Microscope permettant des grossissements de l'ordre de $10^5 - 10^6$.

XRR : X-Ray Reflectivity : Technique de caractérisation physique permettant de déterminer l'épaisseur et la densité de films minces.

Introduction générale

1 Généralités

1.1 Historique – Évolution de la microélectronique

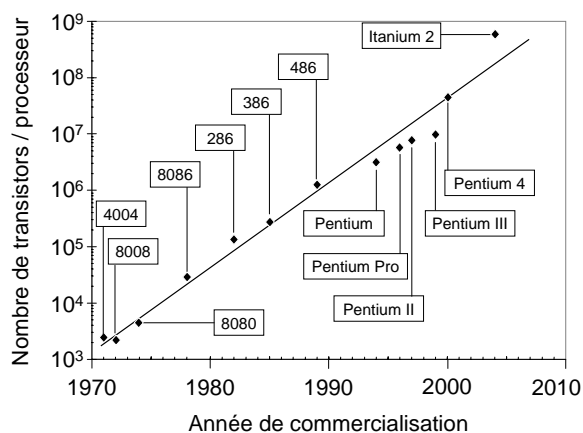


FIG. 1 – Évolution du nombre de transistors intégrés dans les processeurs fabriqués par le groupe INTEL® (d'après [1]).

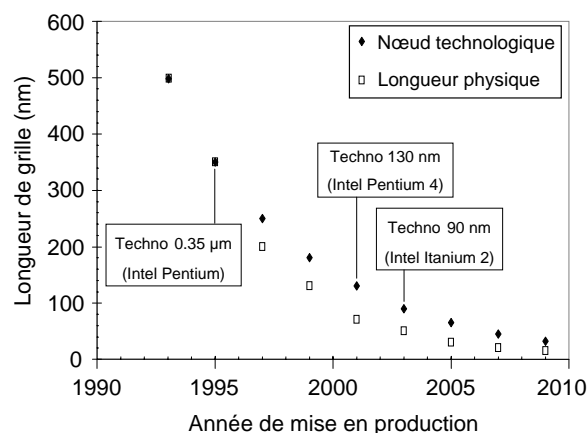


FIG. 2 – Noeud technologique et longueur de grille physique d'un transistor MOS (d'après [2]).

Depuis les années soixante, la capacité d'intégration des composants dans les circuits électroniques suit une évolution telle que la densité de transistors présents sur un circuit, double tous les 18 mois. Ce phénomène est connu sous le nom de loi de Moore [3, 4]. En réalité depuis quelques années, la loi de Moore n'est plus vérifiée et le doublement du nombre de transistors par unité de surface ne se produit plus tous les 18 mois mais tous les 3 ans. La figure 1 donne l'évolution du nombre de transistors intégrés dans les processeurs fabriqués par INTEL® depuis 1971.

Aujourd'hui, les produits issus de la microélectronique sont omniprésents dans notre vie quotidienne : on trouve par exemple des circuits électroniques dans les moyens de transports, les moyens de communication (téléphones portables, satellites) ou encore dans les instruments utilisés dans le domaine médical. Ce succès incomparable de l'industrie de la microélectronique est lié à la réduction de la surface des circuits et à l'augmentation de leurs performances. La réduction de la taille des circuits passe par la réduction des dimensions des composants de base. La longueur caractéristique d'un transistor, qui distingue une génération de transistors de la suivante, est la longueur de grille. La figure 2 décrit les différents noeuds technologiques et donne l'évolution de la longueur de grille physique des transistors développés depuis 15 ans.

En plus des composants actifs de base, les transistors MOS (METAL OXIDE SEMICONDUCTOR), les circuits actuels comportent de nombreux autres dispositifs, dont des com-

posants passifs tels des résistances, des inductances ou des capacités. Il existe différents types de capacités : capacités MOS, capacités SIS (SEMICONDUCTOR INSULATOR SEMICONDUCTOR) et capacités MIM (METAL INSULATOR METAL), dont il faut sans cesse augmenter la valeur par unité de surface pour respecter les contraintes d'échelle imposées par la miniaturisation des circuits.

1.2 Les capacités en microélectronique

Les condensateurs sont les composants passifs de base de nombreuses fonctions électroniques. En microélectronique, il existe trois grandes familles de capacités :

1. les capacités MOS (METAL OXIDE SEMICONDUCTOR).

Jusqu'à aujourd'hui, le diélectrique utilisé dans ces capacités est l'oxyde de silicium SiO_2 . Comme leur nom l'indique, ces capacités comportent une électrode métallique (la grille) et une électrode semiconductrice (le substrat). Cette dernière est à l'origine de l'existence de différents régimes de fonctionnement suivant la tension appliquée :

- le régime d'accumulation pour lequel la charge présente à l'interface semiconducteur/diélectrique est constituée de porteurs majoritaires. Dans ce régime, la valeur de la capacité totale C est égale à la capacité due au diélectrique seul C_{diel} : elle est donc donnée par le rapport entre la permittivité et l'épaisseur du diélectrique.
- le régime de déplétion pour lequel la capacité du semiconducteur C_{sc} est due à la présence de charges fixes dans la zone de désertion. La capacité totale C est alors telle que : $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{sc}}} + \frac{1}{C_{\text{diel}}}$.
- le régime d'inversion pour lequel la charge présente à l'interface semiconducteur/diélectrique est constituée de la charge de déplétion à laquelle s'ajoute la charge d'inversion issue de la génération de porteurs minoritaires. La réponse de la couche d'inversion ne s'observe que lorsque la fréquence du signal d'excitation est suffisamment faible. Dans ce cas, la capacité du semiconducteur est grande devant la capacité du diélectrique de telle sorte que la capacité totale s'approche de celle du diélectrique.

Les capacités MOS sont situées au niveau du substrat de silicium (FRONT-END OF THE LINE FEOL) et sont principalement utilisées :

- en régime d'accumulation, pour le **découplage** qui demande de fortes valeurs de capacités (typiquement entre 1 et 100 nF) pour maintenir une tension constante aux bornes d'un circuit [5].
- en tant que **capacités variables** en appliquant des tensions faisant varier le régime de fonctionnement : *varactors*.

2. les capacités DRAM (DIRECT RANDOM ACCESS MEMORY).

Chronologiquement, le diélectrique utilisé dans ces capacités a été l'oxyde de silicium SiO_2 , puis l'oxynitride de silicium SiON et enfin l'alumine Al_2O_3 . Initialement les électrodes de ces capacités étaient en polysilicium fortement dopé, c'est-à-dire des électrodes semiconductrices aux propriétés proches de celles d'un métal. Pour des raisons de budget thermique le polysilicium a ensuite été remplacé par des électrodes métalliques. En effet, dans les circuits intégrés (CI), les capacités DRAM sont situées « au-dessus » des transistors MOS, ce qui empêche la réalisation de recuits aux températures trop élevées.

- les capacités DRAM doivent être de densités élevées puisqu’elles sont utilisées pour le **stockage de charges** (mémoires vives des ordinateurs) : chaque capacité constitue une cellule chargée ou non et constitue ainsi un bit unitaire.

3. les capacités MIM (METAL INSULATOR METAL).

Comme leur nom l’indique, leurs électrodes sont métalliques. Elles sont situées dans les interconnexions des CI (BACK-END OF THE LINE BEOL), ce qui les distingue des capacités MOS et DRAM.

- elles sont utilisées pour diverses applications **radiofréquences** (RF) et **analogiques**.
- en particulier pour certaines applications analogiques, les capacités MIM doivent être « linéaires », c’est-à-dire qu’elles doivent garder leur valeur constante quelle que soit la tension à ses bornes.

Dans ce manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux capacités MIM linéaires.

2 Les capacités MIM

2.1 *Non-linéarités en tension*

2.1.1 ...d’un point de vue « dispositif »

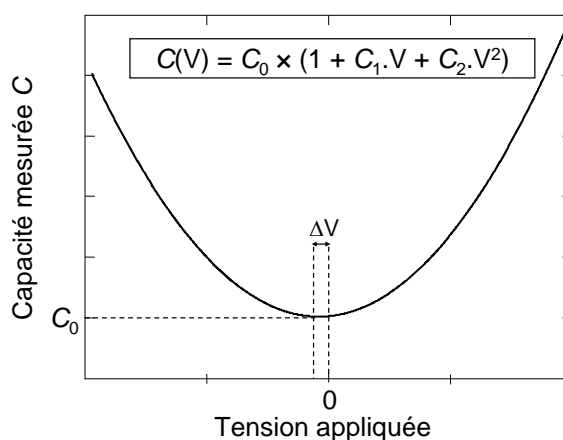


FIG. 3 – Variations de capacité avec la tension appliquée : la caractéristique $C(V)$ est classiquement parabolique.

Revenons sur l’intérêt de développer des capacités MIM linéaires. Avant cela, nous allons définir les paramètres de non-linéarité dont nous nous servirons dans tout le manuscrit. Généralement, les variations de capacité avec la tension appliquée sont paraboliques (figure 3). Les non-linéarités de la capacité C avec la tension V , c’est-à-dire ses variations avec la tension appliquée, sont donc classiquement décrites par l’équation (1) :

$$C(V) = C_0 \times (1 + C_1 \cdot V + C_2 \cdot V^2) \quad (1)$$

dans laquelle :

- le coefficient C_0 est la valeur de la capacité MIM mesurée à température et fréquence fixées, pour une tension appliquée continue de 0 V.
- le coefficient C_1 est le coefficient linéaire de la caractéristique $C(V)$.
- le coefficient C_2 est le coefficient quadratique de la caractéristique $C(V)$: il donne directement la courbure de la parabole $C(V)$.

On définit également deux autres paramètres :

1. on note ΔV le *décalage en tension* ou *décentrage*. Il correspond à la tension pour laquelle la courbe $C(V)$ est extrémale. On relie alors facilement les trois paramètres ΔV , C_1 et C_2 suivant :

$$\Delta V = -\frac{C_1}{2 \times C_2} \quad (2)$$

2. on note $\Delta C(V)$ la variation relative de capacité due à l'application de la tension V :

$$\Delta C(V) = \frac{C(V) - C(0)}{C(0)} = C_1 \cdot V + C_2 \cdot V^2 \quad (3)$$

2.1.2 ...d'un point de vue « circuit »

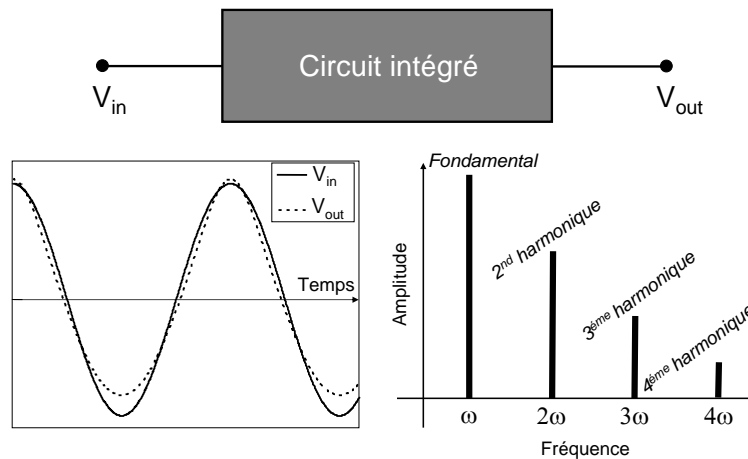


FIG. 4 – Distortion de signal due aux non-linéarités en tension des capacités intégrées dans un CI.

Les non-linéarités en tension des capacités peuvent induire des distorsions de signal dans les CI : cela se manifeste sur le signal de sortie par l'apparition d'harmoniques indésirables (figure 4). Nous allons voir comment les distorsions de signal sont reliées aux non-linéarités de capacité, en traitant l'exemple d'un Convertisseur Analogique/Numérique (CAN).

Le principe des CAN est de transformer un signal analogique, qui peut prendre une infinité de valeurs, en un signal numérique, qui ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs. Les CAN utilisent des capacités servant à stocker à intervalle régulier la valeur du signal à numériser, grâce à un échantillonneur-bloqueur. Dans ce cas, la capacité est soumise pendant un temps très court (de l'ordre de $1 \mu s$) au niveau de tension à convertir, et doit le maintenir constant pendant la conversion [6]. Les convertisseurs Analogique/Numérique

nécessitent que la quantité de charge stockée dans les capacités ne varient pas avec la tension appliquée. Autrement dit, le bon fonctionnement des CAN nécessite d'utiliser des capacités dont la valeur ne varie avec la tension d'entrée [7]. Cependant les capacités utilisées doivent être de plus en plus denses ($C_0 > 1 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$) et le cas idéal n'existe évidemment pas : ces capacités présentent des non-linéarités en tension. Nous allons étudier l'influence de ces non-linéarités en tension sur les performances d'un intégrateur utilisé dans un CAN Sigma Delta.

Le schéma classique d'un intégrateur simple est donné sur la figure 5. L'expression de la tension de sortie V_{out} se déduit de la tension d'entrée à partir des équations aux différences (4).

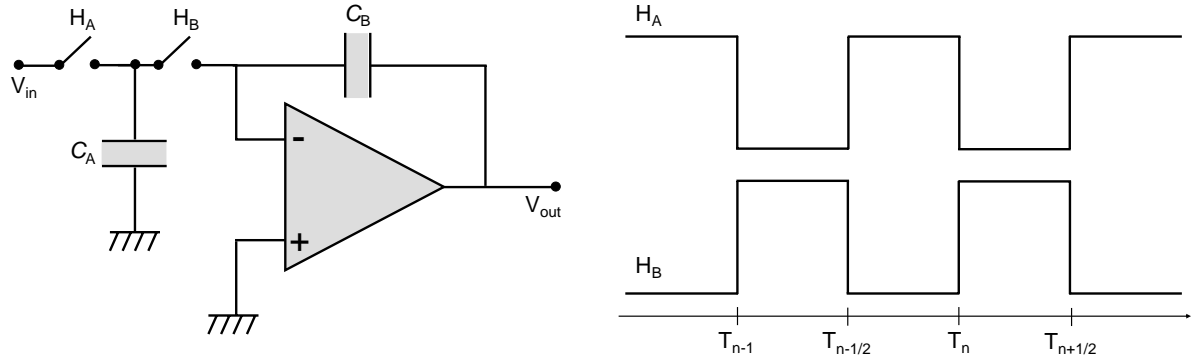


FIG. 5 – Intégrateur inverseur en capacités commutées.

$$C_B \cdot V_{\text{out}} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) T \right] - C_B \cdot V_{\text{out}} \left[\left(n - \frac{1}{2} \right) T \right] = - C_A \cdot V_{\text{in}} [nT] \quad (4)$$

Pour simplifier on notera :

$$V_{\text{out}, n \pm \frac{1}{2}} \equiv V_{\text{out}} \left[\left(n \pm \frac{1}{2} \right) T \right] \quad (5)$$

$$V_{\text{in}, n} \equiv V_{\text{in}} [nT] \quad (6)$$

ce qui permet d'écrire :

$$V_{\text{out}, n + \frac{1}{2}} - V_{\text{out}, n - \frac{1}{2}} = - \frac{C_A}{C_B} \cdot V_{\text{in}, n} \quad (7)$$

Les deux capacités MIM C_A et C_B sont identiques, et leur dépendance en tension s'écrit :

$$C_A(V) = C_{A,0} \times (1 + C_1 \cdot V + C_2 \cdot V^2) \quad (8)$$

$$C_B(V) = C_{B,0} \times (1 + C_1 \cdot V + C_2 \cdot V^2) \quad (9)$$

En appliquant les relations (8) et (9) à l'équation (7) on montre que :

$$\begin{aligned} & - \frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} \cdot (1 + C_1 \cdot V_{\text{in}, n} + C_2 \cdot V_{\text{in}, n}^2) \cdot V_{\text{in}, n} = \left(V_{\text{out}, n + \frac{1}{2}} - V_{\text{out}, n - \frac{1}{2}} \right) \\ & \times \left[1 + C_1 \cdot \left(V_{\text{out}, n - \frac{1}{2}} + V_{\text{out}, n + \frac{1}{2}} \right) + C_2 \cdot \left(V_{\text{out}, n + \frac{1}{2}} \cdot V_{\text{out}, n - \frac{1}{2}} + V_{\text{out}, n - \frac{1}{2}}^2 + V_{\text{out}, n + \frac{1}{2}}^2 \right) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

En tenant compte du fait que $C_1, C_2 \ll 1$ dans les diélectriques usuels, on réécrit cette dernière équation sous la forme :

$$\begin{aligned} V_{\text{out},n+\frac{1}{2}} - V_{\text{out},n-\frac{1}{2}} &\simeq -\frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} \left[1 + C_1 \cdot \left(V_{\text{in},n} - V_{\text{out},n+\frac{1}{2}} - V_{\text{out},n-\frac{1}{2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + C_2 \cdot \left(V_{\text{in},n}^2 - V_{\text{out},n+\frac{1}{2}} \cdot V_{\text{out},n-\frac{1}{2}} - V_{\text{out},n-\frac{1}{2}}^2 - V_{\text{out},n+\frac{1}{2}}^2 \right) \right] \cdot V_{\text{in},n} \end{aligned} \quad (11)$$

En fait, la sortie de l'intégrateur avec des capacités MIM dont on tient compte des non-linéarités en tension, équivaut à la sortie d'un intégrateur idéal (linéaire) dont l'entrée a été modulée par le terme entre crochets (équation (11)).

On appelle paramètre de distorsion harmonique d'ordre n ($HD_n, n \geq 2$), le rapport entre l'amplitude de l'harmonique d'ordre n et l'amplitude du fondamental du signal de sortie V_{out} . Dans le cas où $\omega_0 T \ll 1$, K.-L. Lee et al. [8] ont montré que les paramètres de distorsion harmonique d'ordre 2 et 3 s'écrivent simplement sous la forme :

$$\begin{cases} HD_2 &\simeq \frac{C_1}{2} \cdot \sqrt{V_{\text{out}}^2 + \frac{V_{\text{in}}^2}{4}} \\ HD_3 &\simeq C_2 \cdot \left(V_{\text{out}}^2 + \frac{V_{\text{in}}^2}{3} \right) \end{cases} \quad (12)$$

La distorsion des signaux est donc proportionnelle aux coefficients de non-linéarité des capacités utilisées. Il est donc important de développer des capacités avec de faibles coefficients C_1 et C_2 . En fait selon les circuits, les contraintes portant sur le coefficient C_1 peuvent être relâchées : par exemple dans un intégrateur totalement différentiel, les termes de l'équation (11) associés à C_1 s'annulent et le signal de sortie ne fait donc pas apparaître d'harmonique d'ordre 2 [8].

La distorsion harmonique augmente également avec les tensions d'entrée et de sortie de l'intégrateur. Pour un signal de sortie d'amplitude beaucoup plus élevée que l'amplitude du signal d'entrée, la distorsion ne dépend plus de l'amplitude du signal d'entrée (figure 6). La figure 6 met également en évidence l'effet du coefficient quadratique C_2 sur la distorsion harmonique : l'amplitude de HD_3 augmente de 20 dB lorsque C_2 passe de 10 à 100 ppm/V².

2.2 Spécifications

Pour des applications analogiques et RF, les capacités MIM linéaires doivent respecter d'autres spécifications que celles concernant la densité et la linéarité de capacité. En particulier, les capacités doivent présenter des courants de fuite les plus faibles possibles et doivent fonctionner jusqu'à une tension maximale V_{max} garantissant une durée de vie donnée. Des contraintes concernant la relaxation diélectrique sont également imposées. Les spécifications de fiabilité (tension de claquage et durée de vie) sont de plus en plus difficiles à atteindre puisque le besoin croissant de capacités à haute densité nécessite d'utiliser des matériaux diélectriques de plus en plus minces, ou d'utiliser des matériaux à forte permittivité moins « robustes » que l'oxyde de silicium SiO_2 , le diélectrique de base utilisé en microélectronique. Le tableau 1 présente les principales spécifications de capacités MIM utilisées dans un convertisseur Analogique/Numérique.

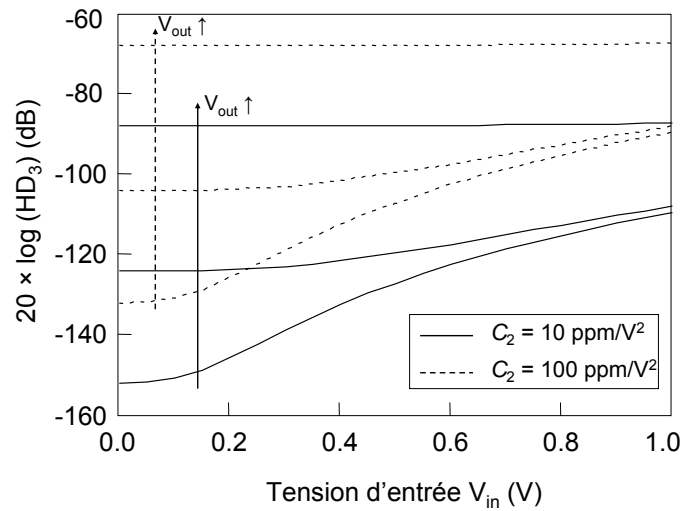


FIG. 6 – Distortion harmonique d'ordre 3 calculées pour $C_2 = 10$ et 100 ppm/V^2 en fonction de la tension d'entrée. L'influence de la tension de sortie est également mise en évidence : les calculs ont été réalisés pour $V_{\text{out}} = 0.05, 0.25$ et 2 V .

Spécifications électriques	
C_0	$5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$
C_1	$\leq 100 \text{ ppm/V}$
C_2	$\leq 50 \text{ ppm/V}^2$
Tension V_{max}	5.5 V
Fiabilité à V_{max}	moins de 0.01% de défaillances par mm^2 pendant 10 ans
Courant de fuite à V_{max}	$\leq 10^{-7} \text{ A/cm}^2$
Tension de claquage	$\geq 10 \text{ V}$

TAB. 1 – Exemple de spécifications à 25°C de capacités MIM utilisées dans un CAN.

2.3 Les différentes architectures

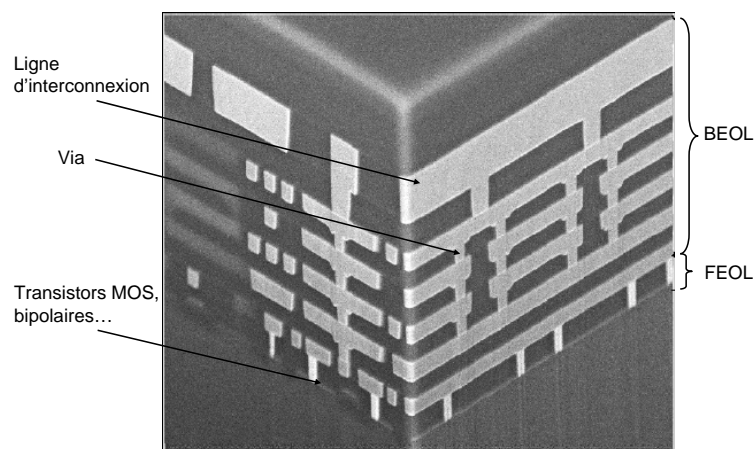


FIG. 7 – Vue en coupe d'un circuit intégré.

Comme leur nom l'indique, les capacités MIM sont des condensateurs qui utilisent des électrodes inférieures et supérieures en métal et un diélectrique de permittivité supérieure ou égale à la permittivité de l'oxyde de silicium SiO_2 . Elles sont intégrées dans le BACK-END (BEOL) des circuits intégrés (CI), c'est-à-dire entre les lignes d'interconnexion des composants des CI (voir figure 7).

Jusqu'au noeud technologique 180 nm, la capacité MIM était intégrée au sein de réseaux d'interconnexions en aluminium (de résistivité $\rho = 2.65 \mu\Omega.\text{cm}$) selon l'architecture décrite par la figure 8, où les différentes couches (électrode inférieure, diélectrique et électrode supérieure) étaient successivement déposées. Les motifs étaient ensuite réalisés par des étapes de photolithographie et de gravure nécessitant 2 masques spécifiques [9].

Pour les technologies plus avancées, le temps de propagation ($\tau = RC$) dans les interconnexions devient de plus en plus critique, et l'introduction du cuivre est devenue indispensable (ce matériau étant moins résistif que l'aluminium : $\rho = 1.67 \mu\Omega.\text{cm}$).

L'introduction du cuivre dans les interconnexions suggère le développement de nouvelles architectures compatibles avec le BEOL cuivre. Les premières études datent de 1999 et de nombreuses solutions ont été proposées : pour connaître en détails ces solutions technologiques on pourra se reporter aux références suivantes : [10, 11, 12, 13, 14].

Ici, nous ne détaillons que la solution que l'on estime être la plus à même de répondre aux besoins de l'industrie de la microélectronique. L'architecture de la capacité en question est donnée sur la figure 9 : il s'agit d'une capacité en « tranchées » c'est-à-dire une « capacité en trois dimensions ». Elle ne nécessite qu'un masque et a été initialement proposée par Lin et al. [15]. Récemment, Crémer et al. [16] ont développé une capacité de $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ très performante avec cette architecture et du Si_3N_4 comme diélectrique. Elle consiste à graver le motif dans le diélectrique intermétallique avant de déposer successivement l'électrode inférieure, le diélectrique de la MIM et l'électrode supérieure. Les matériaux excédentaires sont ensuite enlevés par un polissage, classique pour l'intégration des interconnexions en cuivre. Cette architecture présente l'avantage de ne pas nécessiter de procédé de gravure spécifique pour le diélectrique de la MIM et intègre les bénéfices du cuivre : en particulier en ce qui concerne la résistance des électrodes. Ce type d'architecture, dite damascène, est particulièrement adapté pour intégrer de nouveaux diélectriques à forte permittivité comme l'oxyde d'hafnium HfO_2 : les architectures damascènes sont basées sur le polissage des motifs et permettent donc d'éviter les étapes de gravure, particulièrement difficiles pour ces matériaux.

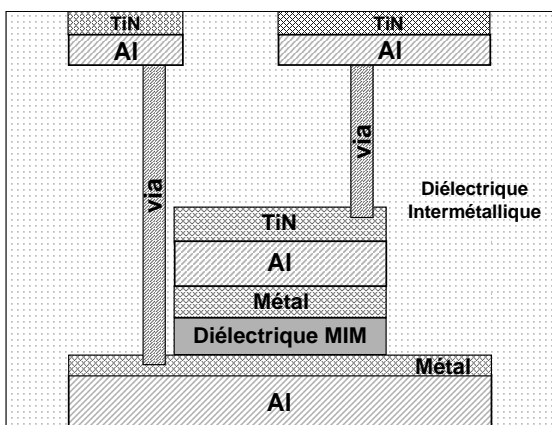


FIG. 8 – Capacité MIM planaire dans un BEOL aluminium.

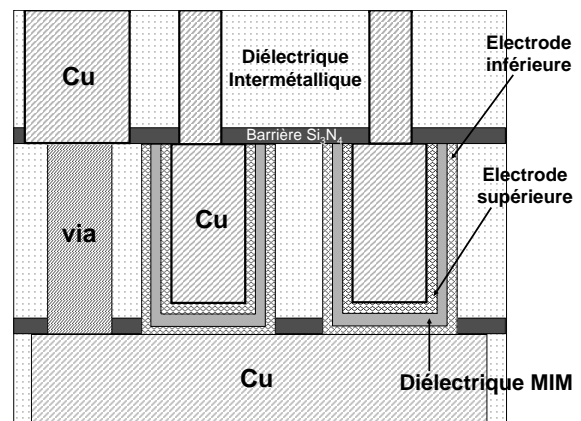


FIG. 9 – Architecture damascène d'un BEOL cuivre appliquée à la capacité MIM.

2.4 Matériaux utilisés dans les capacités MIM

2.4.1 Choix du diélectrique

Différents diélectriques sont susceptibles d'être intégrés pour les condensateurs MIM. Leur nature va dépendre des applications pour lesquelles ils seront utilisés. Les principaux candidats au rôle de diélectrique de capacités MIM sont les suivants :

- l'oxyde de silicium SiO_2 : d'abord utilisé comme diélectrique pour les interconnexions, il a été le premier diélectrique choisi pour la capacité MIM [17, 18]. Sa faible permittivité relative, environ 3.9, limite les densités de capacités qu'il permet d'atteindre, et constitue ainsi son principal défaut pour répondre aux besoins actuels.
- le nitrure de silicium Si_3N_4 a ensuite remplacé SiO_2 , car il permet d'atteindre de plus fortes valeurs de capacité [9, 17, 18]. En effet, ce diélectrique a une permittivité qui varie entre 6 et 8 selon le mode de dépôt, l'interface inférieure et le taux d'oxygène dans le film.
- l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 avec une permittivité relative de l'ordre de 8, est aussi fortement étudié comme diélectrique pour les capacités MIM [19] car il présente une large bande interdite (environ 8.7 eV) et une bonne stabilité chimique, permettant de l'intégrer avec de nombreux métaux différents.
- l'oxyde d'hafnium HfO_2 . C'est l'un des diélectriques les plus souvent cités par ordre de permittivité croissante [20, 21] : sa permittivité est comprise entre 18 et 25 et sa largeur de bande interdite est de 5.7 eV.

Aujourd'hui de nombreuses études portent sur des diélectriques utilisant une matrice de HfO_2 dopée avec divers métaux : par exemple du lanthane [22].

- l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , avec une permittivité de 25, est un diélectrique aux propriétés très intéressantes : la compagnie ST MICROELECTRONICS l'utilise ainsi pour la fabrication de capacités MIM de $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ [23], intégrées dans des circuits analogiques et RF.
- d'autres diélectriques tels Y_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2 aux plus fortes permittivités sont également des matériaux potentiellement intéressants pour la fabrication de capacités MIM : leur permittivité est comprise entre 10 et 40 [24, 25, 26, 27]. Cependant, leur utilisation risque d'être limitée par les courants de fuite liés à leur faible largeur de bande interdite.
- les matériaux à très haute permittivité comme $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, BaTiO_3 et SrTiO_3 sont intéressants pour la fabrication de capacités MIM de très fortes densités [28].

Le tableau 2 rassemble les principales propriétés physiques qui caractérisent les diélectriques que nous venons de décrire.

2.4.2 Choix des électrodes

La qualité de l'interface électrode/diélectrique se révèle essentielle, surtout si les mécanismes de conduction dans le diélectrique sont limités par l'injection aux électrodes. Dans le cas où la conduction est limitée par le volume du diélectrique, l'état de l'interface et la présence éventuelle d'une couche interfaciale peuvent changer la répartition du champ électrique dans le volume du diélectrique et donc modifier les mécanismes de conduction. La nature même de l'électrode joue également un rôle prépondérant sur le niveau de fuite puisque la nature du métal détermine la hauteur de barrière énergétique Φ_0 ($\Phi_0 = \Phi_M - \chi$, Φ_M étant le travail de sortie du métal et χ l'affinité électronique du diélectrique) que les porteurs ont à franchir pour traverser le diélectrique. Le tableau 3 donne le travail de

	ϵ	E_g (eV)	E_{BD} (MV/cm)
SiO ₂	3.9	8.9	> 10
Si ₃ N ₄	6–8	5.1	> 7
Al ₂ O ₃	8–9	8.7	7–10
Y ₂ O ₃	10–18	6	3–6
HfO ₂	18–25	5.7	4
Ta ₂ O ₅	25	4.5	5–6
ZrO ₂	25–40	5.8	3–4
TiO ₂	40	3.5	2–3
SrTiO ₃	> 150	3.3	1
PbZr _x Ti _{1-x} O ₃	> 800	3–4	3

TAB. 2 – Propriétés physiques de quelques diélectriques : permittivité relative ϵ , largeur de bande interdite E_g et champ de claquage E_{BD}

		Travail de sortie (eV)	Résistivité ($\mu\Omega$.cm)
TiN	[9]	4.8	200
TaN	[14]	4.5	400
Cu	[12]	4.7	1.9
Al	[29]	4.1	2.7
Ru	[30]	4.8	7.6
Pt	[31]	5.7	9.4

TAB. 3 – Propriétés électriques de quelques métaux potentiellement utilisables comme électrodes de capacités MIM.

sortie ainsi que la résistivité de quelques métaux susceptibles d’être utilisés pour réaliser les électrodes de capacités MIM. Le choix de l’électrode doit aussi prendre en compte les interactions possibles entre le métal et le diélectrique pouvant donner naissance à une couche d’interface.

La nature des électrodes, leur méthode de dépôt et les traitements de surface vont également influencer la rugosité des électrodes aux interfaces électrode/diélectrique. Or une forte rugosité peut créer, localement, des pics de champ électrique créant des chemins de conduction préférentiels pouvant favoriser des claquages prématurés [32, 33].

On peut commenter les métaux les plus couramment utilisés comme électrodes de capacités MIM :

- l’aluminium Al présente une résistivité faible et un travail de sortie élevé, mais il a tendance à s’oxyder facilement.
- le cuivre Cu présente également une très faible résistivité ainsi qu’un travail de sortie élevé. Cependant, ce matériau est très contaminant et s’oxyde facilement, ce qui rend délicate son utilisation en tant qu’électrode.
- le nitrure de titane TiN est bien connu en microélectronique. Il présente un travail de sortie élevé et une bonne stabilité thermodynamique avec de nombreux diélectriques. Il est donc un bon candidat pour réaliser les électrodes de la capacité

MIM, bien qu'il ait tendance à s'oxyder pour former une interface de TiO_2 et que sa résistivité soit élevée. Pour former une électrode aux propriétés intéressantes, on associe souvent du TiN avec un métal de plus faible résistivité, tel l'aluminium ou le cuivre [16, 23].

- le nitrure de tantale TaN est également un matériau très connu en microélectronique. Comme pour le TiN , son utilisation peut être envisagée si on l'associe à un métal de plus faible résistivité.

D'autres matériaux sont également envisagés pour réaliser les électrodes :

- le Ruthénium Ru est un candidat intéressant [30], notamment parce que son oxyde est conducteur, ce qui permet de ne pas abaisser la valeur de capacité en créant des capacités séries.
- le Platine Pt fait partie des métaux dits « nobles » qui ne s'oxydent pas [31].

Cependant, ces deux derniers métaux ne sont pas compatibles avec les procédés standards de microélectronique et peuvent poser des problèmes d'intégration.

3 Problématique

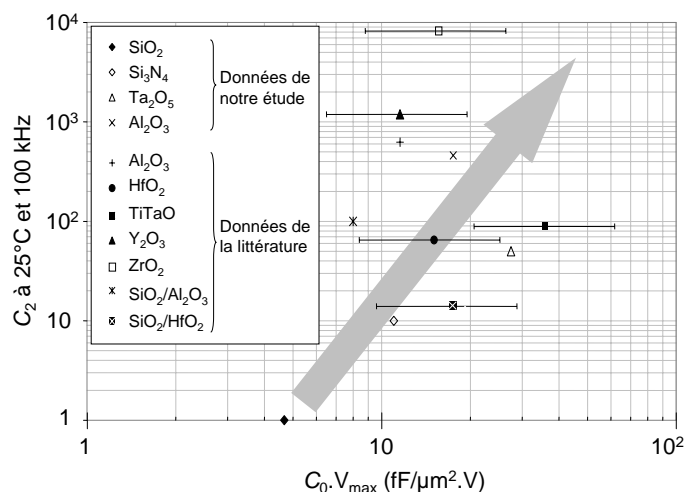


FIG. 10 – Évolution des non-linéarités en tension en fonction du produit $C_0 \cdot V_{\max}$. Certaines données sont issues de notre étude et d'autres de la littérature. Pour certains matériaux de la littérature, les tensions d'utilisation V_{\max} ne sont pas spécifiées. Pour ceux-là nous avons donc estimé un ordre de grandeur de $C_0 \cdot V_{\max}$ et introduit des barres d'erreur.

L'utilisation de matériaux nouveaux à la fois pour fabriquer le diélectrique des capacités MIM mais aussi pour fabriquer les électrodes, s'avère nécessaire pour obtenir des densités de capacités toujours plus élevées. Cependant, elle engendre des problèmes de fiabilité, de fuites de courant et de non-linéarités en tension qui n'existaient pas auparavant lorsque l'oxyde de silicium SiO_2 était utilisé comme diélectrique. S'il est assez facile d'élaborer des capacités de forte densité (en réduisant l'épaisseur de diélectrique ou/et en utilisant des diélectriques à plus forte permittivité que le SiO_2), il est beaucoup moins facile de les rendre « fiables ».

En considérant le produit $C_0 \cdot V_{\max}$ on caractérise simultanément les deux critères « den-

sité de capacité » et « fiabilité ». Contrairement à la tension d'alimentation des transistors MOS des générations technologiques à venir, la tension V_{\max} ne va pas diminuer significativement. Par contre la tendance pour le paramètre densité de capacité C_0 est d'augmenter et donc celle du produit $C_0.V_{\max}$ est aussi à l'augmentation. Or pour un matériau donné, la valeur du produit $C_0.V_{\max}$ est fixée puisque $C_0.V_{\max}$ est proportionnel au champ de claquage. Pour augmenter le produit $C_0.V_{\max}$ il faut donc nécessairement changer de matériau. Mais actuellement en changeant de diélectrique pour augmenter le produit $C_0.V_{\max}$, on risque d'atteindre les limites acceptables de non-linéarités en tension : comme le montre la figure 10 plus on augmente $C_0.V_{\max}$ plus C_2 augmente.

Le choix d'un diélectrique optimal n'est donc pas simple. La question est d'abord de savoir s'il est possible ou non de modifier les valeurs du coefficient C_2 de capacités MIM utilisant des diélectriques nouveaux. Jusqu'à aujourd'hui, très peu d'études ont été menées pour comprendre les phénomènes de non-linéarités de capacité en fonction de la tension.

Le travail de cette thèse est donc un travail très amont : il consiste à étudier les origines physiques du coefficient C_2 qui caractérise les capacités MIM utilisant des matériaux à plus forte permittivité que SiO_2 , dans un but d'optimiser les procédés d'élaboration des capacités MIM des futures générations technologiques. Ce manuscrit est divisé en deux parties : une partie théorique et une partie expérimentale, elles mêmes composées de deux chapitres chacune :

- Les principaux mécanismes de conduction dans les structures MIM sont définis dans le premier chapitre. Dans ce premier chapitre, sont également rappelées les principales notions liées aux phénomènes de polarisation dans les diélectriques.
- Le chapitre 2 est un chapitre de simulations *ab initio* dans lequel sont calculées la permittivité et les non-linéarités de permittivité de l'oxyde d'aluminium.
- Le chapitre 3 est une caractérisation exhaustive de capacités MIM utilisant de l'oxyde d'aluminium amorphe comme diélectrique. Une interprétation et une modélisation physique sont proposées pour expliquer les résultats expérimentaux.
- Le chapitre 4 est également un chapitre expérimental où sont exposés les résultats des caractérisations électriques réalisées sur des capacités MIM utilisant les trois diélectriques suivants : l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , le nitrure de silicium Si_3N_4 et l'oxyde de silicium SiO_2 . La fin de ce chapitre est consacrée à l'étude de capacités dites « multicouches », c'est-à-dire composées de plusieurs couches de diélectriques de natures différentes.

Première partie
Théorie & Simulations

Chapitre 1

Propriétés physiques des diélectriques

Les comportements électriques que l'on observe dans les dispositifs électroniques trouvent leur origine dans les propriétés physico-chimiques des matériaux qui les composent. Pour comprendre ces comportements il est donc utile de connaître la nature des matériaux déposés. Puisque dans les condensateurs de type métal-isolant-métal les caractéristiques électriques sont principalement gouvernées par le matériau isolant, c'est celui-ci qu'il est important de connaître précisément. L'isolant utilisé dans les condensateurs est plus communément appelé diélectrique. L'origine de ce terme vient en fait du grec « dia » qui signifie « à travers » et exprime simplement le fait que le champ électrique appliqué entre les deux armatures conductrices du condensateur pénètre à travers le matériau isolant. L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux phénomènes physiques qui ont lieu dans les diélectriques solides : la première partie traitera des phénomènes de fuites de courant : on développera notamment les principaux mécanismes de conduction. La seconde partie traitera des phénomènes de polarisation. En particulier dans cette partie, on commencera par définir la notion de champ local puis on abordera plus en détail les mécanismes de polarisation électrique à proprement parler. On s'attardera notamment sur leurs origines physiques et on donnera l'expression mathématique de la permittivité et de ses termes non-linéaires pour chacun d'eux.

1 Courants dans les diélectriques

Un diélectrique est, par définition, un isolant électrique : le cas idéal où aucune charge ne peut traverser le matériau n'existe bien évidemment pas dans la réalité, et tout diélectrique est le siège de courants électriques plus ou moins importants lorsqu'il est soumis à des champs électriques suffisants. Ces courants sont de différentes natures : en général, on distingue les courants transitoires des courants en régime permanent.

1.1 Phénomènes transitoires

1.1.1 Définitions

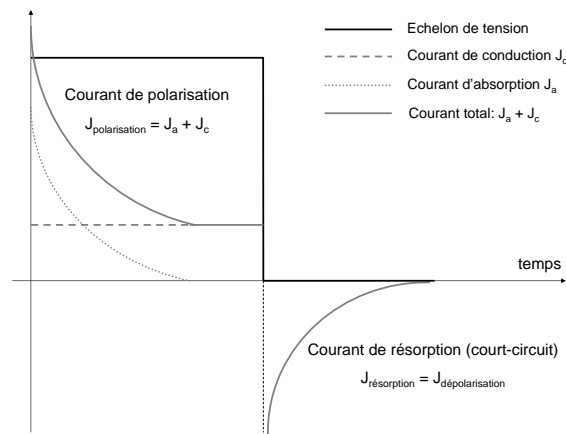


FIG. 1.1 – Mise en évidence des courants qui traversent un diélectrique lorsqu'il est soumis à un échelon de tension.

Lorsqu'on polarise un diélectrique à une certaine tension, des courants transitoires apparaissent jusqu'à l'établissement du régime permanent après lequel, seuls les courants de conduction subsistent. La réponse transitoire traduit l'évolution non instantanée de l'échantillon d'un état de polarisation à un autre. La figure 1.1 montre le passage de l'état polarisé à l'état dépolarisé : l'application de l'échelon de tension modifie la position des charges présentes dans l'échantillon vers leur nouvel état d'équilibre, ce qui provoque l'apparition d'un courant, dit d'absorption J_a , qui décroît avec le temps. Dans ce cas, le courant total qui traverse l'échantillon, appelé courant de polarisation, décroît également avec le temps pour atteindre le niveau de courant de conduction du matériau lorsque l'état d'équilibre est établi. Enfin, lorsque le circuit est fermé (quand l'échelon de tension est supprimé) un courant dit de dépoliarisation traverse le matériau. Ce courant est aussi appelé courant de résorption : en théorie, il a la même amplitude et subsiste pendant la même durée que le courant d'absorption. C'est précisément ce courant de résorption qu'il est judicieux de mesurer pour caractériser le courant de relaxation puisqu'en circuit fermé les courants de conduction sont nuls.

En général en microélectronique, les diélectriques étudiés sont les diélectriques de grille. Dans ces diélectriques, les courants transitoires sont largement négligeables devant les courants de conduction puisque leur épaisseur est très faible (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms). En revanche dans notre cas, l'épaisseur des films est plus élevée (d'environ un ordre de grandeur) et les courants transitoires ne sont plus toujours négligeables.

1.1.2 Loi de Curie-von Schweidler

Les premières études expérimentales des phénomènes transitoires remontent à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle, quand Curie et von Schweidler [34, 35] ont montré que les courants d'absorption et de résorption suivent des lois empiriques simples de la forme t^{-n} , n étant compris entre 0.5 et 1.5 suivant le matériau étudié et les conditions expérimentales.

La loi en puissance de Curie-von Schweidler peut être vérifiée sur plusieurs décades de temps : par exemple, Reisinger et al. ont mis en évidence des courants de polarisation dans des films de BaSrTiO₃, qui suivent une loi en $t^{-1.0}$ sur dix décades de temps [36]. Suivant la nature et l'épaisseur du matériau, l'établissement du régime permanent peut être très long, et rendre délicate l'étude des mécanismes de conduction.

1.2 Conduction en régime permanent

En régime permanent, seuls les courants de conduction traversent le diélectrique lorsqu'il est soumis à un champ électrique continu.

Bien que la *théorie des bandes* ait été initialement construite pour étudier les métaux et les semiconducteurs, elle permet d'expliquer simplement les phénomènes de conduction dans les diélectriques solides. Dans le cas de diélectriques réels, il faut en plus tenir compte de la présence de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite (appelés communément « pièges »), liée à l'influence d'impuretés ou/et de lacunes. Dans la théorie classique, le transport ne se fait que dans les bandes permises (bandes de valence et de conduction), et un « piège » est un site d'émission ou de capture de porteurs.

Les phénomènes de conduction électronique peuvent être classés de différentes manières. Ici nous allons distinguer les mécanismes à faibles champs électriques des mécanismes à forts champs électriques, et pour chacun des deux cas, nous distinguerons les mécanismes de conduction limités par l'injection de ceux limités par le volume du diélectrique.

1.2.1 Conduction à faibles champs électriques

1.2.1.a Conduction limitée par l'électrode

1.2.1.a-i Courant tunnel direct

Pour les diélectriques d'épaisseur supérieure à quelques dizaines d'angströms (30 Å typiquement) soumis à des faibles champs électriques et pour les diélectriques de très faible épaisseur (inférieure à 30 Å typiquement) soumis à des forts et faibles champs électriques, le transport se fait par effet tunnel d'électrons, directement de la bande de conduction de la cathode vers la bande de conduction de l'anode. Comme l'illustre la figure 1.2, les électrons injectés voient alors une barrière trapézoïdale. Notons que la conduction par effet tunnel direct est souvent qualifiée de conduction par porteurs « froids » en référence à leur faible niveau énergétique avant leur injection dans le diélectrique. Il existe différentes approches pour exprimer analytiquement le courant tunnel direct. L'une d'elle consiste à calculer la transparence \mathcal{T}_{TD} de la barrière trapézoïdale pour un électron d'énergie \mathcal{E} dans le cadre de l'approximation WKB (WENTZEL KRAMER BRILLOUIN) [37] :

$$\mathcal{T}_{TD} = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_{\text{diel}}^*}}{3 e \hbar E} \times ((\Phi_0 - \mathcal{E})^{3/2} - (\Phi_0 - \mathcal{E} - eEd)^{3/2})\right) \quad (1.1)$$

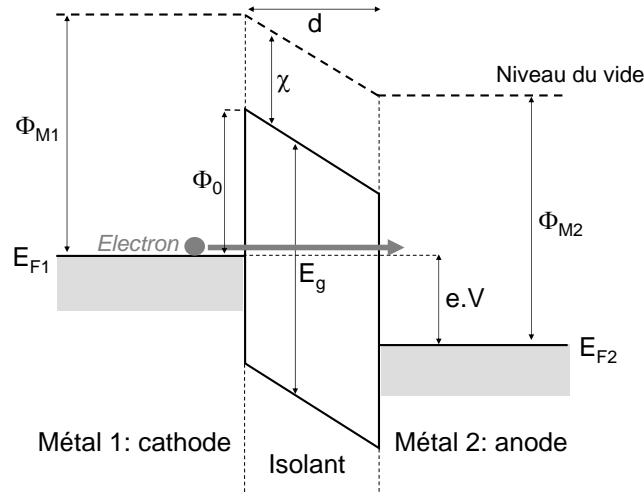


FIG. 1.2 – Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction par effet tunnel direct. E_g est la largeur de la bande interdite, E_F et Φ_M sont respectivement les niveaux de Fermi et les travaux de sortie des électrodes. V est la tension aux bornes du diélectrique.

m_{diel}^* désigne la masse effective de l'électron dans le diélectrique, e la charge électrique élémentaire, \hbar la constante de Planck divisée par 2π , Φ_0 la hauteur de barrière énergétique à la cathode, d l'épaisseur du diélectrique, et $E=V/d$ le champ électrique dans le diélectrique.

1.2.1.a-ii Émission thermoïonique : modèle de Schottky

Lorsque la température est suffisamment élevée pour conférer l'énergie nécessaire au franchissement de barrière Φ_0 , les porteurs traversent le diélectrique par émission thermoïonique. L'application d'un champ électrique E a pour effet d'abaisser la barrière Φ_0 d'une amplitude maximale $\Delta\Phi$ donnée par :

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (1.2)$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide et ϵ la permittivité relative statique de l'isolant. La barrière vue par les porteurs est alors égale à Φ_m :

$$\Phi_m = \Phi_0 - \Delta\Phi \quad (1.3)$$

Dans ces conditions, les porteurs fortement énergétiques, dits porteurs « chauds », franchissent la barrière Φ_m et atteignent la bande de conduction du diélectrique (voir figure 1.3). L'expression du courant de Schottky est donnée par l'équation (1.4) :

$$J_{\text{Schottky}} = \frac{4\pi m_{\text{diel}}^* e (k_B T)^2}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{e\Phi_0}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_S \sqrt{E}}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

dans laquelle k_B et T désignent respectivement la constante de Boltzmann ($k_B=1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) et la température. β_S est appelé coefficient de Schottky et est donné par :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon}}$$

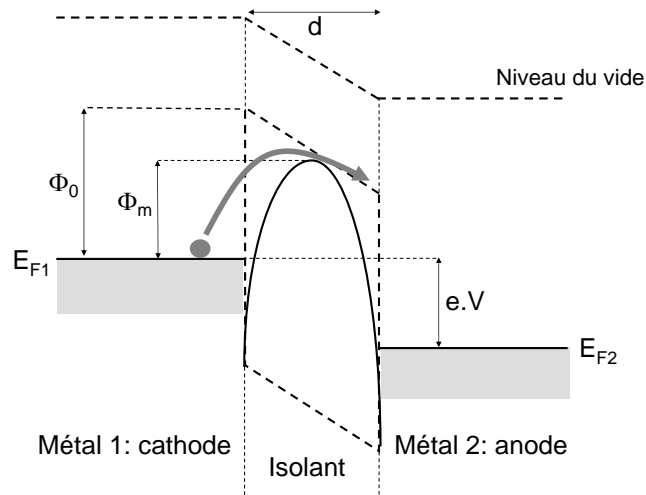


FIG. 1.3 – Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction par émission thermoïonique ou Schottky. L'abaissement de la barrière dû au champ électrique est mis en évidence.

1.2.1.b Conduction limitée par le volume

Pour les très faibles champs électriques (typiquement inférieurs à 0.1 MV/cm), la conduction ionique ou électronique, suit la loi d'Ohm classique :

$$J_{\text{Ohm}} = \sigma.E, \quad (1.5)$$

J étant la densité de courant correspondant au champ électrique E , et σ la conductivité électrique du matériau (indépendante du champ en régime ohmique). L'expression théorique générale de la conductivité est [38] :

$$\sigma = n.\mu.e \quad (1.6)$$

n étant la densité de porteurs de charge e , et μ leur mobilité.

Pour la conductivité ohmique, de nature ionique ou électronique, on adopte couramment une loi activée en température :

$$\sigma = \sigma_0.\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

σ_0 étant une constante et \mathcal{E}_a l'énergie d'activation du mécanisme.

Enfin notons qu'à bas champ électrique, il existe un autre type de conduction limitée par le volume : il s'agit du mécanisme par « sauts » d'électrons entre pièges (mécanisme dit de « hopping » en anglais). Pour plus de détails sur ce mécanisme on pourra se référer à [39].

1.2.2 Conduction à forts champs électriques

1.2.2.a Conduction limitée par l'électrode : modèle de Fowler-Nordheim

A forts champs électriques, la barrière énergétique vue par les électrons est triangulaire, et les électrons transitent de la bande de conduction de la cathode vers la bande de

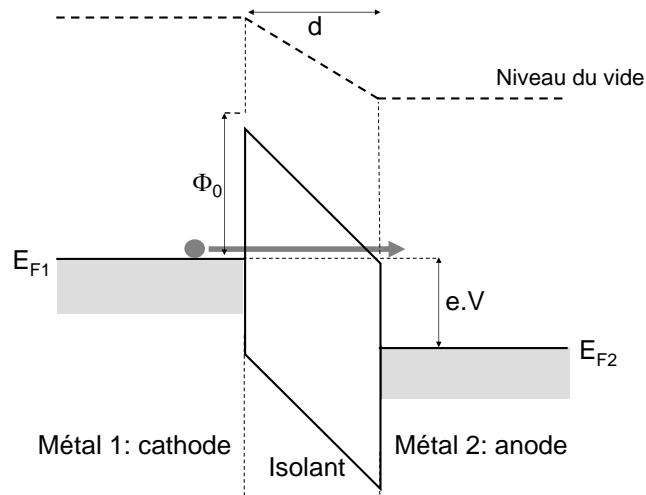


FIG. 1.4 – Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction de type Fowler-Nordheim.

conduction de l'anode, par effet tunnel (voir figure 1.4).

Ce mécanisme de conduction est de type Fowler-Nordheim, et son expression analytique à 0 K est donnée par l'équation (1.8) [40] :

$$J_{\text{FN}} = \frac{m_{\text{cath}}^* e^2}{8\pi h m_{\text{diel}}^* \Phi_0} E^2 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi \sqrt{2m_{\text{diel}}^*} \cdot e}{3h} \frac{\Phi_0^{3/2}}{E}\right), \quad (1.8)$$

dans laquelle m_{diel}^* et m_{cath}^* sont respectivement la masse de l'électron dans le diélectrique et dans la cathode, et h est la constante de Planck.

Notons que les mécanismes de conduction de type Fowler-Nordheim sont faiblement activés avec la température. En pratique, on pourra donc utiliser l'expression du courant donnée par l'équation (1.8) aux températures usuelles.

1.2.2.b Conduction limitée par le volume : modèle de Poole-Frenkel

La conduction de type Poole-Frenkel dépend des propriétés du volume du diélectrique. En effet, lorsque des pièges sont présents en quantité importante, les électrons peuvent traverser le diélectrique en transitant d'un piège à un autre. Lorsque la transition d'un piège à un autre se fait par émission thermoionique, ce mode de conduction est appelé courant de Poole-Frenkel [41]. La figure 1.5 illustre ce mécanisme. On notera que Φ_t désigne la profondeur énergétique des pièges. De manière générale, seuls les pièges peu profonds ($\Phi_t < 1$ eV typiquement) participent à la conduction de Poole-Frenkel.

L'expression générale du courant de Poole-Frenkel est donnée par l'équation (1.9) :

$$J_{\text{PF}} = CE \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Phi_t}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{PF}} \sqrt{E}}{k_B T}\right), \quad (1.9)$$

dans laquelle C est une constante proportionnelle à la densité de pièges et β_{PF} le coefficient de Poole-Frenkel égal à :

$$\beta_{\text{PF}} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon}}$$

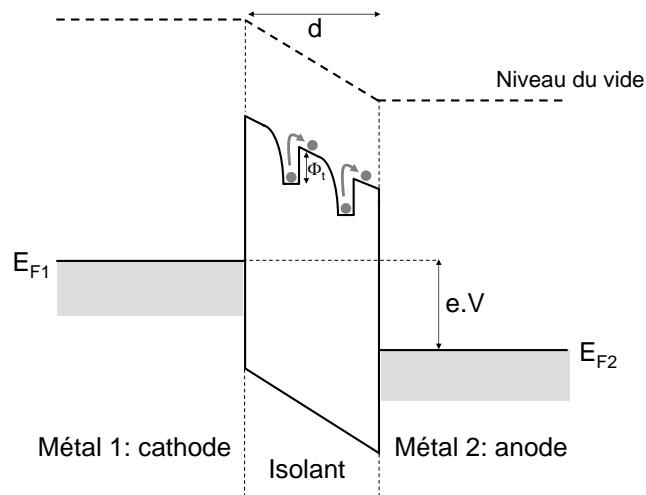
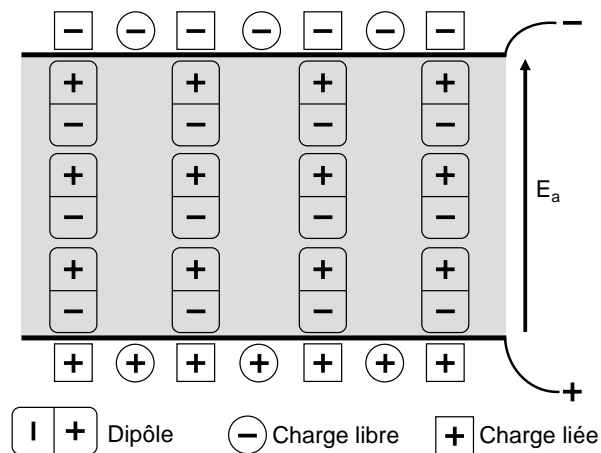


FIG. 1.5 – Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction de Poole-Frenkel.

2 Polarisation et permittivité d'un milieu

2.1 Généralités

2.1.1 Permittivité et susceptibilité diélectriques

FIG. 1.6 – Représentation schématique de la polarisation dans un diélectrique. E_a désigne le champ électrique appliqué aux bornes du condensateur.

Par définition, un dipôle électrique est la séparation spatiale de charges électriques de signes opposés. Lorsqu'on applique une tension aux bornes d'un condensateur, des chaînes de dipôles électriques se forment dans le diélectrique : le milieu se polarise. Les charges aux « bouts » des chaînes sont compensées par l'accumulation de charges opposées, dites charges liées (voir figure 1.6).

A l'échelle macroscopique, on définit la polarisation \mathbf{P} d'un milieu comme la densité volumique de dipôles présente dans ce milieu. On définit une grandeur χ , appelée susceptibilité diélectrique, comme le rapport entre la densité de charges liées et la densité de charges libres [42].

De manière très générale, la polarisation \mathbf{P} est un tenseur d'ordre 1 dont les éléments P_α sont définis par l'équation (1.10) [43] :

$$P_\alpha = P_\alpha^S + \sum_{\beta=1}^3 \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_\beta + \sum_{\beta,\gamma=1}^3 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_\beta E_\gamma + \dots, \quad (1.10)$$

dans laquelle P_α^S est la polarisation spontanée, à champ électrique nul, et E_α les composantes spatiales du champ électrique macroscopique (voir 2.2.1.a).

$\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$ désigne la susceptibilité diélectrique linéaire (tenseur de rang 2), et $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ la susceptibilité diélectrique non-linéaire d'ordre 2 (tenseur de rang 3). Dans le cas de matériaux qui n'ont pas de polarisation spontanée, on connaît mieux cette relation sous la forme scalaire suivante :

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E}, \quad (1.11)$$

valable pour des champs électriques pas trop élevés. Dans l'équation (1.11), le coefficient χ est la susceptibilité diélectrique linéaire. Dans cette thèse, lorsque ce ne sera pas précisé, ce qu'on appellera susceptibilité diélectrique χ désignera en fait la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_{\alpha\beta}^{(1)}$.

De manière très générale également, on appelle permittivité diélectrique ou constante diélectrique ε , le tenseur de rang 2 défini par l'équation (1.12) :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta}, \quad (1.12)$$

dans laquelle δ désigne la matrice unité, définie par l'équation (1.13) et $E_{\alpha,\beta,\gamma}$ les composantes spatiales du champ électrique macroscopique.

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{si } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (1.13)$$

Les notations tensorielles seront utilisées dans le chapitre 2. Dans les chapitres 3 et 4, nous adopterons une notation scalaire, plus adaptée et plus simple, dans laquelle, nous traiterons les susceptibilité et permittivité diélectriques comme des scalaires fonctions du champ électrique :

$$\varepsilon(\mathbf{E}) = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} \chi(\mathbf{E}) \quad (1.14)$$

$$= 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^2 + \dots) \quad (1.15)$$

NOTONS QUE DANS TOUTE LA SUITE ON DÉSIGNERA PAR ε , LA PERMITTIVITÉ RELATIVE DU MILIEU (SANS UNITÉ), C'EST-À-DIRE LA PERMITTIVITÉ EN UNITÉ DU SYSTÈME INTERNATIONAL DIVISÉE PAR LA PERMITTIVITÉ DU VIDE $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

2.1.2 Relaxation diélectrique

La relaxation diélectrique caractérise la difficulté qu'ont les dipôles à suivre les variations du champ électrique appliqué. Elle se caractérise par un déphasage entre la tension appliquée et la charge stockée par le diélectrique. Dans le cas de signaux alternatifs sinusoïdaux, cela mène à une expression complexe de la capacité C^* , donnée par :

$$C^* = C' + iC'' \quad (1.16)$$

Dans le cas d'un condensateur plan avec des électrodes de surface S , séparées d'une distance d , les capacités C' et C'' sont respectivement proportionnelles à la permittivité réelle ϵ' , et à la permittivité imaginaire ϵ'' :

$$\begin{cases} C' = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot S}{d} \\ C'' = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot S}{d} \end{cases} \quad (1.17)$$

C'' ou ϵ'' est caractéristique du déphasage entre la charge stockée et la tension appliquée. Ce déphasage induit des pertes énergétiques, qu'on appelle pertes diélectriques, proportionnelles à :

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (1.18)$$

δ est appelé angle de pertes et $\tan \delta$ coefficient de dissipation.

Les variations en fréquence des permittivités réelle et imaginaire d'un matériau sont typiquement décrites par les spectres de la figure (1.7). Ces spectres décrivent l'ensemble

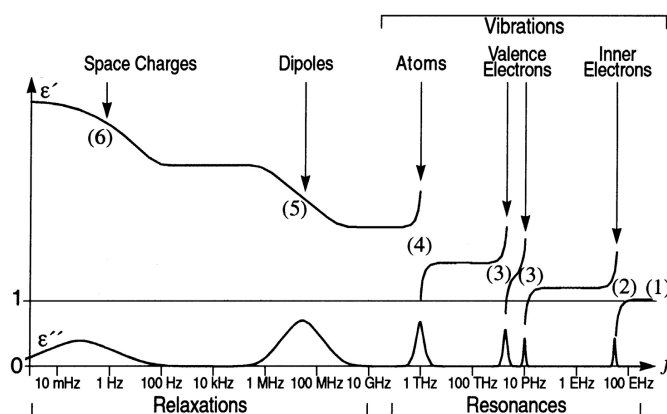


FIG. 1.7 – Variations en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

des phénomènes physiques qui peuvent avoir lieu dans un matériau. Autour de certaines fréquences, des pics de pertes, qui caractérisent des mécanismes de polarisation particuliers, apparaissent sur la courbe $\epsilon''(f)$: lorsque les dipôles concernés commencent à réagir au champ électrique, ils ont dans un premier temps du mal à suivre ses variations et les pertes énergétiques sont considérables. Lorsque la fréquence diminue encore ils ont plus de facilité à osciller, les pertes diminuent et dans le même temps plus de dipôles, ou les mêmes mais de manière plus efficace, peuvent participer à la polarisation ce qui se traduit par une hausse de la partie réelle de la permittivité.

2.2 Notion de champ électrique local

2.2.1 Définitions

2.2.1.a Champ macroscopique

Une partie du champ électrique intérieur à un matériau est due au champ électrique extérieur appliqué \mathbf{E}_a . L'autre partie est la somme des champs créés par toutes les charges

électriques qui constituent le matériau, et constitue le champ dit de dépolarisation \mathbf{E}_{dep} , qui tend à s'opposer au champ extérieur. On appelle champ électrique macroscopique ou encore champ électrique de Maxwell \mathbf{E} , le champ électrique intérieur à un corps. Dans le cas de problèmes où la polarisation de l'échantillon est uniforme, le champ électrique macroscopique est la somme du champ électrique appliqué et du champ de dépolarisation [44].

2.2.1.b Champ local

La valeur du champ électrique local en un site atomique est en fait sensiblement différente de la valeur du champ électrique macroscopique puisqu'il faut lui soustraire le champ électrique créé par le site atomique en question (voir figure 1.8). Selon la struc-

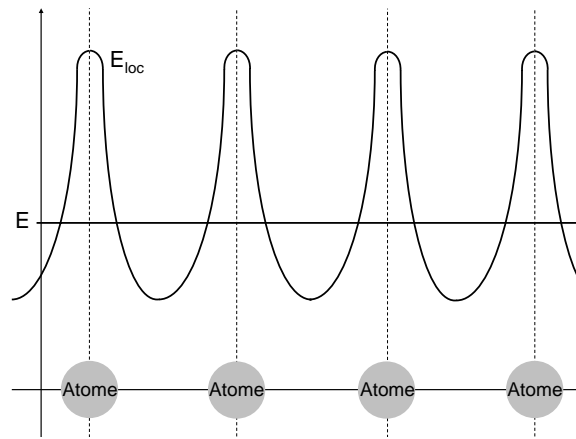


FIG. 1.8 – Différence entre le champ électrique macroscopique et champ électrique local : principalement au niveau des atomes la différence entre les deux champs peut parfois être très importante.

ture cristallographique du matériau, la détermination du champ local peut s'avérer être un problème lourd et complexe. Cependant, dans certains cas particuliers, des modèles simples sont disponibles, dont les plus couramment cités sont le modèle de Clausius, Mossotti et Lorentz et le modèle de Onsager [45].

2.2.2 Modèle de Clausius-Mosotti-Lorentz

Pour calculer le champ électrique en un site atomique dû aux autres atomes d'un cristal, Lorentz a imaginé une cavité sphérique fictive creusée dans le matériau, grande par rapport à la maille élémentaire du cristal, tapissée de charges en surface, et dont le centre est le site atomique en question (figure 1.9). Le modèle consiste à calculer le champ dû aux atomes intérieurs à cette cavité, qu'on nomme \mathbf{E}_{int} : il représente le seul terme du champ électrique dû aux autres atomes, qui dépende de la structure du cristal. Les deux autres termes, le champ de dépolarisation et le champ dû à la surface de la cavité sphérique, dépendent de la polarisation \mathbf{P} de l'échantillon. En particulier le champ dû à la surface de la cavité sphérique est simplement égal à $\mathbf{P}/(3.\epsilon_0)$. Le champ de dépolarisation dépend non seulement de la polarisation mais également de la géométrie de l'échantillon. Suivant le modèle de Clausius-Mosotti-Lorentz, le champ électrique local dans un cristal

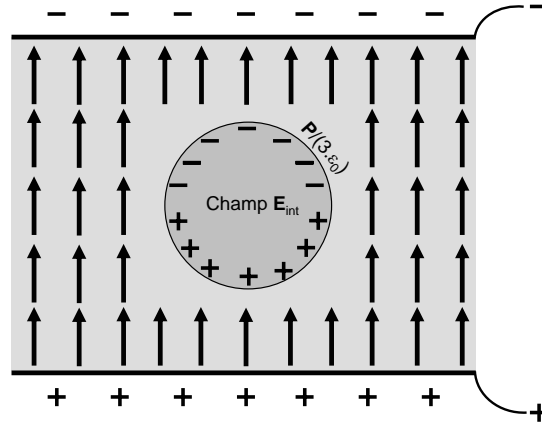


FIG. 1.9 – Modèle de Clausius-Mosotti-Lorentz : la méthode classique consiste d'abord à sommer individuellement sur un petit nombre d'atomes voisins intérieurs à une cavité sphérique imaginaire : ceci définit le champ \mathbf{E}_{int} . Les atomes extérieurs à cette cavité peuvent être traités comme un diélectrique polarisé uniformément.

de symétrie quelconque est donc donné par l'équation (1.19) :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_{\text{dep}} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} + \mathbf{E}_{\text{int}} \quad (1.19)$$

Dans un cristal à symétrie sphérique (systèmes cubiques), le champ \mathbf{E}_{int} est nul, et le champ local est donc simplement donné par la *relation de Lorentz* (équation (1.20)) :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{loc Lorentz}} &= \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_{\text{dep}} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \\ &= \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \end{aligned} \quad (1.20)$$

\mathbf{E} étant le champ électrique macroscopique.

En utilisant les équations (1.11) et (1.14), le champ local dans un cristal à symétrie sphérique peut donc être simplement relié à la permittivité diélectrique et au champ électrique macroscopique suivant :

$$\mathbf{E}_{\text{loc Lorentz}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \times \mathbf{E} \quad (1.21)$$

2.2.3 Modèle de Onsager

Le modèle de Onsager repose aussi sur une cavité sphérique, mais ici réelle et de dimension comparable à la maille élémentaire du cristal [46]. Le champ local du modèle de Onsager relie directement le champ électrique appliqué à la permittivité diélectrique du matériau :

$$\mathbf{E}_{\text{loc Onsager}} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \times \mathbf{E}_a \quad (1.22)$$

Pour des matériaux à forte permittivité diélectrique, le champ local de Onsager diffère significativement du champ local de Lorentz. En fait dans des diélectrique amorphes, le choix du modèle de champ local n'est pas évident. Pour la suite, on retiendra néanmoins, qu'il est possible de relier le champ électrique local au champ électrique appliqué par une relation de proportionnalité.

2.3 Polarisation d'un milieu : origines physiques

Dans la partie précédente, nous avons introduit de manière très générale les notions de « polarisation » et de « dipôle » comme des grandeurs issues de la séparation spatiale de charges électriques de signes opposés. Nous allons maintenant présenter les quatre grandes classes de polarisation et préciser leurs origines physiques :

1. la polarisation de charge d'espace
2. la polarisation dipolaire
3. la polarisation ionique
4. la polarisation électronique

Pour chacune de ces classes de polarisation, nous essaierons de proposer un ou des modèles de permittivité qui mettent en évidence la dépendance en champ électrique de la permittivité.

2.3.1 Polarisation de charge d'espace

2.3.1.a Définitions et propriétés

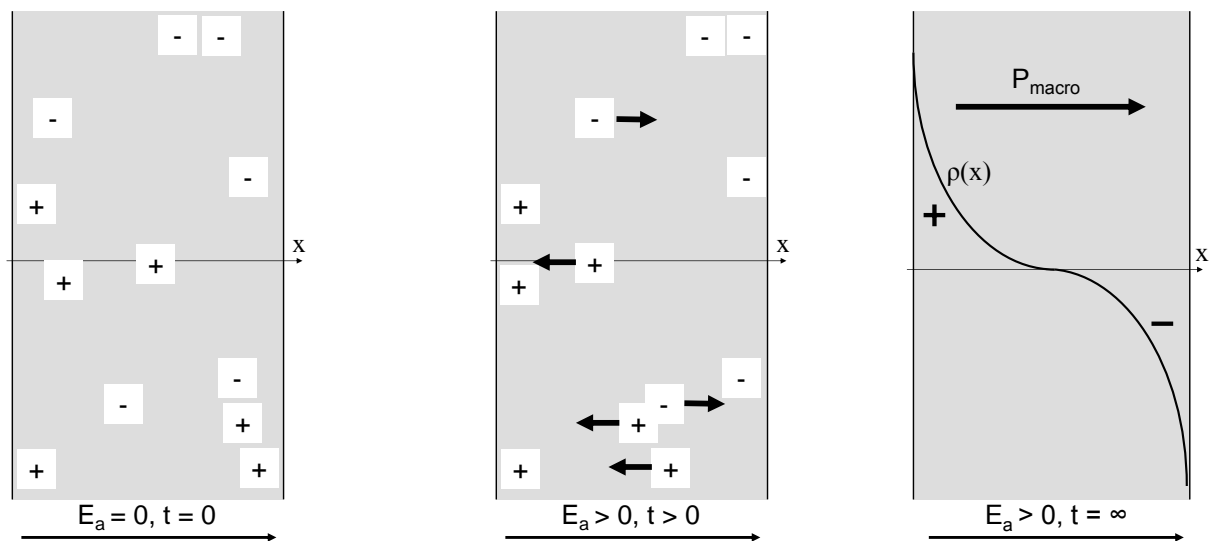


FIG. 1.10 – Formation d'un « dipôle macroscopique » due à la migration d'espèces chargées dans le diélectrique soumis à un champ électrique extérieur. A gauche : pas de champ électrique appliqué ; au centre : état du système juste après l'application du champ électrique ; à droite : état d'équilibre après l'application du champ électrique. ρ est la densité de charges.

On appelle *polarisation de charge d'espace*, les effets de polarisation résultants du mouvement de porteurs de charge sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Les espèces concernées par ce type de polarisation peuvent être des électrons piégés (dans le volume du diélectrique ou aux interfaces), ou des ions qui diffusent dans le diélectrique [47]. On assiste à la formation d'un « dipôle macroscopique » dans un échantillon qui, initialement homogène, devient hétérogène sous l'action du champ électrique (voir figure 1.10).

Généralement les effets de *polarisation de charge d'espace* sont très lents à s'établir, et sont observés dans des gammes de fréquences comprises entre le millihertz et la centaine de Hertz (processus (6) de la figure 1.7).

2.3.1.b Expression mathématique

Dans les années quatre-vingt, Coelho [45] a exprimé la permittivité complexe en fonction de la pulsation ω pour une polarisation de charge d'espace dans un diélectrique exempt de pièges contenant des centres fixes totalement ionisés (par exemple des niveaux d'impuretés très proches de la bande de conduction) et dans lequel, en l'absence de champ appliqué, les électrons libres, uniformément distribués, compensent partout la charge des centres ionisés positifs (voir équation (1.23)) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{1 + i\omega\tau}{i\omega\tau + \frac{\tanh Y}{Y}}, \quad (1.23)$$

où ε_∞ est la permittivité aux fréquences optiques, et τ le temps de relaxation. Y est donné par l'équation (1.24) :

$$Y = \sqrt{\frac{1 + i\omega\tau}{D\tau}} d, \quad (1.24)$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion et d l'épaisseur du diélectrique.

Dans la littérature, toutes les expressions de permittivité due à une polarisation de charge d'espace sont données en fonction de la pulsation ω . La dépendance de celle-ci avec le champ électrique est très rarement étudiée.

Néanmoins, Blonkowski et al. ont récemment proposé une expression de ε^* en fonction du champ électrique appliqué dans le cas de capacités MIM utilisant de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 [48]. Pour cela ils ont relié le temps de relaxation à la densité de courant traversant le diélectrique, en prenant un modèle en courant de Schottky :

$$\tau(E_a) = \frac{\varepsilon}{\mu \cdot e \cdot n(E_a)} \quad (1.25)$$

$$n(E_a) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_S \sqrt{E_a}}{k_B T}\right), \quad (1.26)$$

μ étant la mobilité des électrons dans le diélectrique et n_0 la densité d'électrons libres à champ électrique nul. Par propriété d'un courant de type Schottky n_0 est proportionnel à :

$$T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Phi_0}{k_B T}\right)$$

Pour déterminer n_0 , Blonkowski et al., ont identifié à très faible champ électrique E_0 , le courant de Schottky à un courant ohmique :

$$\frac{4\pi m_{\text{diel}}^* e (k_B T)^2}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Phi_0}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\beta_S \sqrt{E_0}}{k_B T}\right) \simeq J_{\text{Ohm}}(E_0) = n_0 \cdot \mu \cdot e \cdot E_0 \quad (1.27)$$

La mobilité électronique dans le Ta_2O_5 a été fixée à $\mu = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la hauteur de barrière Φ_0 à 0.73 eV [48].

Ainsi pour un champ E_0 de très faible amplitude, typiquement 10^{-2} MV/cm , on trouve à 300 K une densité électronique :

$$n_0 \simeq 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

Dans l'équation (1.25) ε est la partie réelle de la permittivité. Dans leur modèle Blonkowski et al. font l'approximation suivante : ils supposent que ε est égal à sa valeur à champ électrique et fréquence nuls.

Ce modèle prévoit des bons ordres de grandeurs de variations de permittivité avec le champ électrique à température ambiante et prévoit la diminution de ces variations lorsque la fréquence augmente (voir figure 1.11), ce qui est en accord avec l'expérience. En revanche, pour des températures différentes de 300 K, il se heurte à des problèmes d'ordre de grandeurs : la densité de porteurs libres n_0 et les variations de permittivité $\Delta\varepsilon$ augmentent de façon exponentielle avec la température (figure 1.12).

Cette incohérence nous fait douter de la validité de ce modèle : aucun modèle décrivant l'influence du champ électrique sur la polarisation de charge d'espace n'est donc vraiment satisfaisant aujourd'hui.

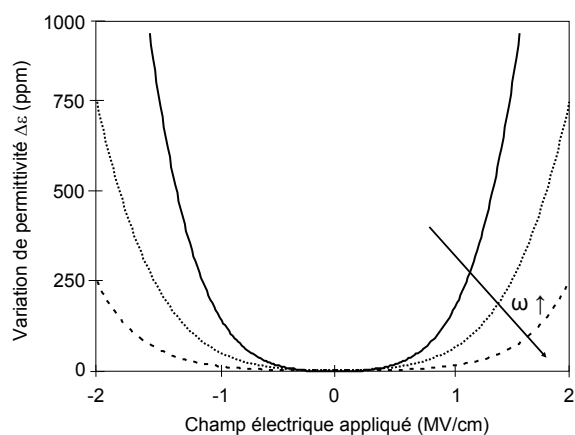


FIG. 1.11 – Variations de permittivité en fonction du champ électrique appliqué prévues par le modèle de polarisation de charge d'espace à 300 K. Les fréquences sont comprises entre 10 kHz et 1 MHz.

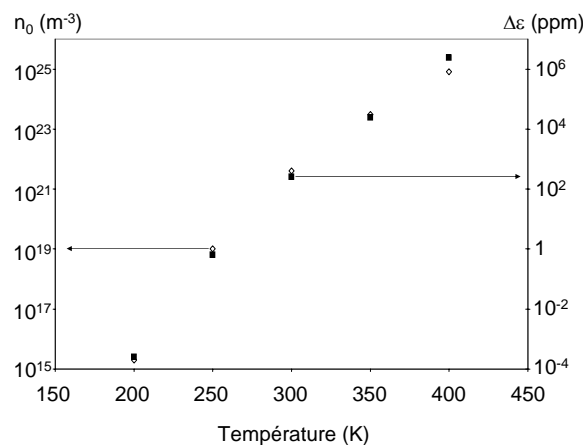


FIG. 1.12 – Évolution de la densité de porteurs libres (losanges ouverts) et des variations de permittivité $\Delta\varepsilon$ à 1 MV/cm et 100 kHz (carrés noirs) en fonction de la température.

2.3.2 Polarisation dipolaire

2.3.2.a Définitions et propriétés

La *polarisation dipolaire* résulte de l'existence de moments électriques permanents, non nuls même sans l'application d'un champ électrique extérieur. On appelle souvent dipôles d'orientation les particules portant de tels moments permanents, puisque sous l'effet du champ électrique extérieur, les dipôles vont plus ou moins s'orienter suivant la direction du champ. Un milieu contenant des dipôles d'orientation est dit polaire. Il existe différents types de milieux polaires.

Dans les liquides, l'exemple le plus évident de milieu polaire est certainement l'eau, mais il existe également de nombreuses macromolécules biologiques, telles les protéines, ou d'autres molécules organiques dans des configurations données qui constituent des milieux fortement polaires [42].

En ce qui concerne les solides, nous distinguons les matériaux ferroélectriques des matériaux relaxeurs.

- Les *ferroélectriques* sont des matériaux cristallins ou polycristallins pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, caractéristiques d'une valeur et d'une orientation d'un moment dipolaire permanent (figure 1.13). La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance et des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Par exemple dans [49], B. Matthias et al. montrent que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO_3 dépend fortement du champ électrique appliqué.

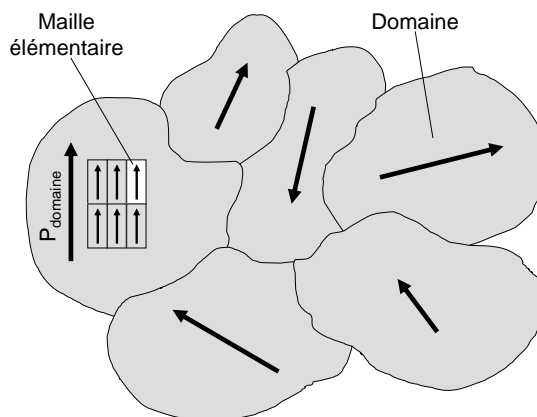


FIG. 1.13 – Illustration de la notion de domaines ferroélectriques.

- Les *relaxeurs* sont des matériaux globalement non polaires, mais localement, il y existe des moments dipolaires permanents. Contrairement aux matériaux ferroélectriques, les matériaux relaxeurs ne présentent pas de transition de phase.

Dans de nombreux solides, cristallins et amorphes, on peut également trouver différentes sources extrinsèques de moments permanents. Par exemple la rupture de périodicité dans un cristal ou un polycristal peut créer un dipôle permanent. La présence de liaisons pendantes peut également générer de tels dipôles. D'autres défauts présents dans les diélectriques réels peuvent aussi être à l'origine d'une polarisation dipolaire. Par exemple, des agglomérats de molécules (appelés « clusters » en anglais) portant un moment électrique permanent et dont la taille augmente lorsque la température diminue peuvent se former dans un matériau [50].

Comme pour la polarisation de charge d'espace, la réponse en fréquence d'une polarisation dipolaire se caractérise par une diminution de la permittivité réelle et par l'apparition d'un pic de pertes : processus de relaxation de type (5) sur la figure 1.7. Lorsqu'ils ont lieu, les phénomènes de polarisation dipolaire se manifestent pour des fréquences inférieures au gigahertz.

On notera enfin que l'influence de la température sur la polarisation dipolaire est, en général, très élevée. Ainsi pour les matériaux ferroélectriques, au-delà d'une certaine température, dite température de Curie, des changements de phases cristallographiques modifient l'organisation des moments permanents de telle sorte que la polarisation totale résultante devient nulle (il n'y a plus de domaines) : le matériau devient paraélectrique. Le tableau 1.1 donne la température de Curie de quelques matériaux ferroélectriques.

Cristal	Température de Curie (K)
SrTiO ₃	32
BaTiO ₃	393
PbTiO ₃	763
LiNbO ₃	1470

TAB. 1.1 – Cristaux ferroélectriques de phase perovskite, et leur température de Curie (d’après [44]).

2.3.2.b Expressions de la permittivité dipolaire

Il existe de nombreux modèles de polarisation dipolaire, dont on peut extraire des expressions de la permittivité en fonction du champ électrique [43, 45].

2.3.2.b-i Saturation normale

La plupart du temps, les phénomènes physiques sont tels que la polarisation dipolaire augmente lorsque le champ électrique appliqué augmente. Ce qu’on appelle ici « saturation », est le fait que, sous l’effet du champ électrique appliqué, la polarisation dipolaire ne peut pas augmenter infiniment et tend vers une valeur de saturation, pour des champs d’amplitude suffisante. Cette saturation est qualifiée de « normale » parce que c’est celle qui est observée dans la plupart des diélectriques.

Il existe différents modèles de polarisation dipolaire pour lesquels on observe une « saturation normale ».

Les modèles de « saturation normale » :

– *Modèle de Landau-Ginzburg-Devonshire*

L’approche la plus couramment employée pour traiter les comportements non-linéaires de la constante diélectrique dans les diélectriques polaires est l’approche phénoménologique de LGD (LANDAU-GINZBURG-DEVONSHIRE) [44, 51].

Elle consiste à écrire l’énergie libre du matériau sous la forme d’un polynôme en P d’ordre pair :

$$F(P, T) = F(0, T) + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \dots \quad (1.28)$$

où $\alpha = C.(T - T_c) = 1/(\varepsilon_0.\varepsilon(0))$, C étant une constante, T_c la température de Curie, β et γ deux constantes généralement indépendantes de la température [51].

Cette approche est particulièrement adaptée pour interpréter le comportement en champ et en température des matériaux ferroélectriques. En particulier d’après cette théorie on peut écrire la permittivité suivant l’équation (1.29) :

$$\varepsilon(E_{loc}, T) = \varepsilon(0) - \beta \varepsilon(0)^4 E_{loc}^2 + 2 \beta^2 \varepsilon(0)^7 E_{loc}^4 + \dots \quad (1.29)$$

dans laquelle le coefficient β est positif et est tel que :

$$\beta^2 \varepsilon(0)^7 E_{loc}^4 \ll \beta \varepsilon(0)^4 E_{loc}^2 \ll \varepsilon(0)$$

– *Modèle de Langevin et Debye*

Au début du siècle, Langevin et Debye ont proposé un modèle physique pour décrire la polarisation dipolaire dans la matière diluée [52, 53]. Ce modèle permet d'exprimer la composante longitudinale de la polarisation totale moyenne d'un milieu composé de N particules polaires, portant un moment dipolaire permanent μ_0 , soumis à un champ électrique local E_{loc} :

$$\bar{P}_{//}(E_{\text{loc}}, T) = N\mu_0 \times \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 E_{\text{loc}}}{k_B T}\right), \quad (1.30)$$

T étant la température et \mathcal{L} la célèbre fonction de Langevin donnée par :

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (1.31)$$

Dans l'équation (1.30), si on développe la polarisation en série de Taylor à l'ordre trois en E_{loc} , on obtient le développement au second ordre de la permittivité du milieu :

$$\varepsilon(E_{\text{loc}}, T) = 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \left(\frac{\mu_0^2}{3 k_B T} - \frac{\mu_0^4 E_{\text{loc}}^2}{45 (k_B T)^3} \right) \quad (1.32)$$

Notons que dans la formulation originale de ce modèle, le moment dipolaire μ_0 est pris comme une grandeur constante, indépendante de la température.

– *Modèle du double-puits*

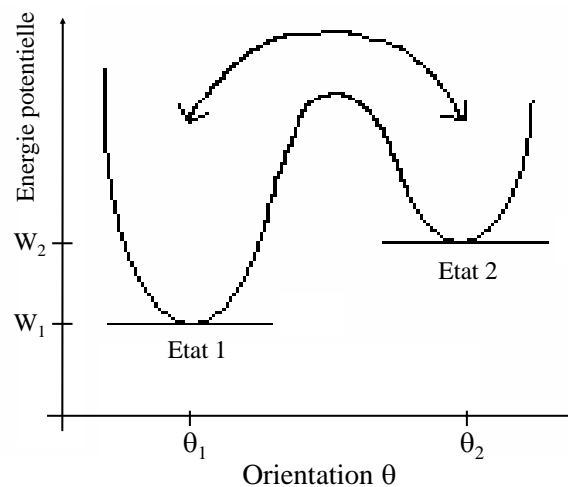


FIG. 1.14 – Modèle du double-puits : énergie potentielle d'un dipôle permanent en fonction de son orientation par rapport à la direction du champ électrique appliqué.

Le modèle de Langevin et Debye repose sur le fait que, dans les gaz ou les liquides peu denses, les dipôles peuvent s'orienter dans toutes les directions possibles. Dans les solides, il paraît évident que seules certaines orientations sont possibles. En tenant compte de cela, il est possible de modéliser la permittivité d'un solide polaire. Les cas les plus simples sont généralement modélisés en considérant deux états métastables correspondant à deux orientations du dipôle permanent par rapport à la direction du champ électrique appliqué (figure 1.14).

Pour avoir une idée de la dépendance en champ électrique de la permittivité diélectrique dans un tel milieu on peut par exemple supposer le cas de deux états d'orientations opposées : $\theta_1 = 0$ et $\theta_2 = \pi$. En supposant que la probabilité qu'un dipôle soit dans l'un ou l'autre des états d'énergie W_i est proportionnelle à $e^{-\frac{W_i}{k_B T}}$, on calcule facilement les densités N_1 et N_2 de dipôles présents dans chacun des états 1 et 2 :

$$\begin{cases} N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\frac{2\mu_0 E_{loc}}{k_B T}}} \\ N_2 = \frac{N}{1 + e^{+\frac{2\mu_0 E_{loc}}{k_B T}}} \end{cases} \quad (1.33)$$

N étant la densité totale de dipôles permanents présents dans le milieu.

La composante longitudinale de la polarisation moyenne totale est alors donnée par l'équation (1.34) :

$$\begin{aligned} \bar{P}_{//} &= N_1 \mu_0 \cos \theta_1 - N_2 \mu_0 \cos \theta_2 \\ &= N \mu_0 \tanh \left(\frac{\mu_0 E_{loc}}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (1.34)$$

et la permittivité développée au second ordre en champ local, s'écrit alors :

$$\varepsilon(E_{loc}, T) = 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \left(\frac{\mu_0^2}{k_B T} - \frac{\mu_0^4 E_{loc}^2}{3 (k_B T)^3} \right) \quad (1.35)$$

Bilan sur les modèles de « saturation normale » :

La figure 1.15 montre l'allure typique des caractéristiques $P(E)$ (tirets) dans des milieux polaires : comme le prévoient les trois modèles précédents, la polarisation augmente avec le champ électrique. Pour les champs électriques élevés, cette figure met bien en évidence la saturation de la polarisation.

La conséquence immédiate de ceci, est que le terme du second ordre en champ électrique de la permittivité est négatif (voir équations (1.29), (1.32) et (1.35)) : la permittivité décroît lorsque le champ électrique augmente et la caractéristique $\varepsilon(E)$ a une forme en « cloche » (trait plein de la figure 1.15). En terme de capacité, cela signifie que ces approches prévoient toutes un coefficient C_2 négatif.

Notons enfin qu'à champ électrique nul, les trois modèles de polarisation dipolaire prévoient une augmentation linéaire de l'inverse de la permittivité lorsque la température croît, sauf sous la température de Curie pour les ferroélectriques traités dans le cadre de la théorie de LGD (figure 1.16).

2.3.2.b-ii Saturation anormale

On a vu que les modèles classiques de polarisation dipolaire prévoient un terme quadratique négatif pour la permittivité. Or dans certains composés organiques polaires, il a été observé que la permittivité augmente quadratiquement avec le champ électrique appliqué, autrement dit que des condensateurs utilisant ces composés auraient un coefficient C_2 positif [43]. Ce comportement de la permittivité dipolaire, qualifié d'« anormal » a été expliqué théoriquement par A. Piekara et S. Kieliech [54] : il provient de l'existence à l'équilibre de plusieurs états métastables correspondant à des moments permanents distincts qui, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, déplace l'équilibre vers l'état de

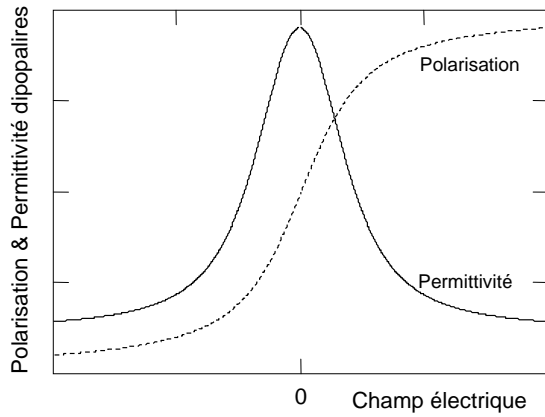


FIG. 1.15 – Caractéristiques typiques $P(E)$ (tirets) et $\varepsilon(E)$ (trait plein) d'un matériau polaire.

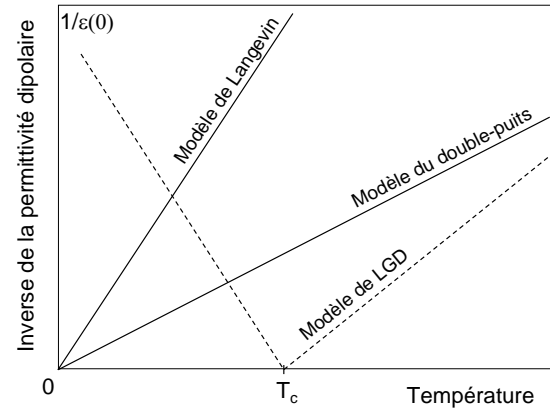


FIG. 1.16 – Caractéristiques $1/\varepsilon(0)$ en fonction de la température selon les trois modèles de polarisation dipolaire.

plus fort moment dipolaire.

Ce comportement restant marginal, et n'ayant jamais été observé dans les diélectriques solides, on peut considérer qu'il n'aura pas lieu dans nos échantillons.

2.3.3 Les polarisations induites : polarisation électronique et polarisation ionique

De nombreux diélectriques n'ont pas de polarisation spontanée à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, lorsqu'on les soumet à un champ électrique extérieur, ils présentent tous une *polarisation induite* par le champ appliqué. Cette polarisation résulte de la réponse des atomes au champ électrique, et on distingue deux types de polarisation induite : la *polarisation électronique* et la *polarisation ionique*.

2.3.3.a Généralités sur la polarisation électronique

La polarisation électronique est due à la déformation du nuage électronique des atomes lorsqu'ils sont soumis au champ électrique extérieur : le barycentre des charges positives s'éloigne du barycentre des charges négatives et crée un dipôle induit. Elle concerne les électrons de valence et les électrons de coeur et se manifeste donc jusqu'à des fréquences très élevées (de l'ordre de 10^{18} - 10^{20} Hz), les électrons, particules de très faible masse, pouvant suivre des variations très rapides du champ électrique. Les processus (2) et (3) de la figure 1.7 décrivent le comportement en fréquence de la polarisation électronique. Notons que l'indice de réfraction RI d'un matériau (mesurable par ellipsométrie par exemple), correspond à la racine carrée de la permittivité du matériau aux fréquences optiques :

$$RI(\omega) = \sqrt{\varepsilon^\infty(\omega)}, \quad (1.36)$$

Le symbole ∞ désigne les fréquences très élevées pour lesquelles seules les électrons répondent au champ électrique appliqué, c'est-à-dire que, pour ces fréquences, les autres phénomènes de polarisation n'ont plus lieu. L'indice de réfraction est donc une manifestation directe de la polarisation électronique.

On a vu que la permittivité est une propriété qui dépend de l'arrangement atomique du matériau. On peut définir une propriété atomique qui, cette fois, ne dépend pas de

la structure du matériau : il s'agit de la polarisabilité électronique α^∞ . Elle permet de relier la grandeur macroscopique qu'est la polarisation électronique \mathbf{P}^∞ , aux propriétés électroniques des atomes via le champ électrique local :

$$\mathbf{P}^\infty = \sum_{\text{atome } j} N_j \alpha_j^\infty \times \mathbf{E}_{\text{loc}}(j), \quad (1.37)$$

N_j et α_j^∞ étant respectivement les densités et les polarisabilités électroniques de chaque type d'atome.

2.3.3.b Généralités sur la polarisation ionique

La polarisation ionique est due à la déformation des liaisons chimiques lors de l'application d'un champ électrique extérieur. Elle concerne les liaisons ioniques, fortement polaires, qui lient des atomes d'électronégativité différente. Les matériaux comportant de telles liaisons sont appelés *matériaux ioniques*. La figure 1.17 donne l'électronégativité de quelques éléments.

En ce qui concerne les matériaux qui nous intéressent pour la fabrication de capacités

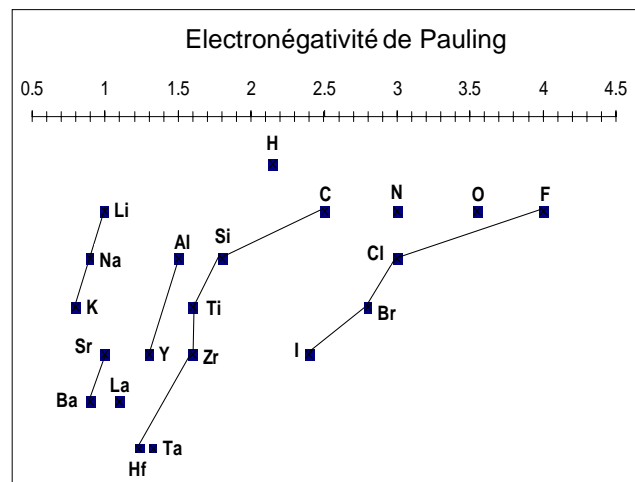


FIG. 1.17 – Électronégativité de Pauling de quelques éléments du tableau périodique.

MIM, on peut déterminer leur ionicité en calculant la fraction de caractère ionique des liaisons métal/oxygène qu'ils contiennent. Selon la définition de Pauling [42], la fraction de caractère ionique f^* de la liaison entre un atome A d'électronégativité χ_A et un atome B d'électronégativité χ_B est donnée par :

$$f^* = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right) \quad (1.38)$$

La figure 1.18 donne la valeur de f^* pour différentes liaisons présentes dans les diélectriques utilisées en microélectronique. On notera notamment que les matériaux comme l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , l'oxyde d'hafnium HfO_2 et l'oxyde de lanthane La_2O_3 présentent des caractères ioniques importants. Comme pour la polarisation électronique, on définit la polarisabilité ionique α^{ion} pour relier la polarisation ionique \mathbf{P}^{ion} au champ

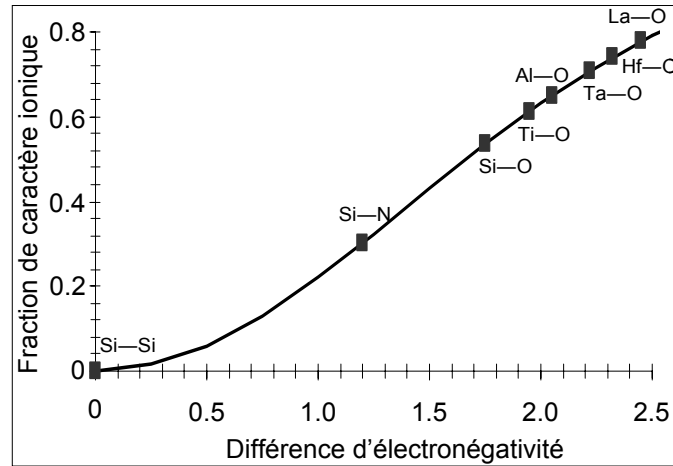


FIG. 1.18 – Fraction de caractère ionique de différentes liaisons.

local suivant l'équation (1.39) :

$$\mathbf{P}^{\text{ion}} = \sum_{\text{atome } j} N_j \alpha_j^{\text{ion}} \times \mathbf{E}_{\text{loc}}(j), \quad (1.39)$$

N_j et α_j^{ion} étant respectivement les densités et les polarisabilités ioniques de chaque type d'atome.

2.3.3.c Effets non-linéaires liés aux polarisations induites

2.3.3.c-i Non-linéarité due aux hyperpolarisabilités

En fait les relations (1.37) et (1.39) ne sont vraies que pour des champs électriques pas trop élevés. Pour les champs électriques importants, les non-linéarités des polarisations induites apparaissent. On définit alors de nouveaux coefficients caractéristiques de ces non-linéarités, qu'on appelle hyperpolarisabilités β^∞ , γ^∞ etc, suivant l'équation (1.40) dans le cas de la polarisation électronique et hyperpolarisabilités β^{ion} , γ^{ion} etc, suivant l'équation (1.41) dans le cas de la polarisation ionique :

$$\mathbf{P}^\infty = \sum_{\text{atome } j} N_j \cdot \left(\alpha_j^\infty \times \mathbf{E}_{\text{loc}}(j) + \frac{1}{2} \beta_j^\infty \times \mathbf{E}_{\text{loc}}^2(j) + \frac{1}{6} \gamma_j^\infty \times \mathbf{E}_{\text{loc}}^3(j) + \dots \right) \quad (1.40)$$

$$\mathbf{P}^{\text{ion}} = \sum_{\text{atome } j} N_j \cdot \left(\alpha_j^{\text{ion}} \times \mathbf{E}_{\text{loc}}(j) + \frac{1}{2} \beta_j^{\text{ion}} \times \mathbf{E}_{\text{loc}}^2(j) + \frac{1}{6} \gamma_j^{\text{ion}} \times \mathbf{E}_{\text{loc}}^3(j) + \dots \right) \quad (1.41)$$

D'après la littérature, le signe des coefficients d'hyperpolarisabilité β et γ peut être positif ou négatif suivant le milieu concerné [43] : la contribution des polarisations induites aux variations de permittivité peut donc être positive ou négative suivant les cas.

2.3.3.c-ii Anisotropie de polarisabilité

Une autre origine possible des variations de permittivité lorsqu'un champ électrique est appliqué, est l'existence d'une anisotropie de polarisabilité des particules présentes

dans le milieu. Le champ électrique tend à orienter l'axe de plus forte polarisabilité des particules, ce qui provoque une augmentation de la permittivité, le terme du second ordre en champ électrique lié à l'anisotropie de polarisabilité étant positif [43].

3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principaux mécanismes de conduction dans les diélectriques solides.

Nous avons également présenté les principaux mécanismes de polarisation et les avons classés suivant quatre grandes familles :

- la polarisation de charge d'espace
- la polarisation dipolaire
- la polarisation électronique
- la polarisation ionique

Nous avons également expliqué les principales sources de non-linéarité de polarisation en champ électrique.

Ces non-linéarités peuvent être dues à différents effets :

- L'existence de termes d'ordre supérieur ou égal à trois dans la fonction de Langevin contribue négativement aux variations de permittivité.
- Si, dans un milieu polaire, il existe un équilibre entre plusieurs moments dipolaires, l'application d'un champ électrique favorise l'état correspondant au plus fort moment permanent, ce qui donne une contribution positive aux variations de permittivité.
- L'existence d'une anisotropie de polarisabilité donne une contribution positive aux variations de permittivité.
- Suivant les valeurs et les signes des hyperpolarisabilités des particules, la contribution de ces hyperpolarisabilités aux non-linéarités de permittivité peut être importante. Elle peut être positive ou négative suivant les cas.
- Il existe un dernier effet que nous n'avons pas encore mentionné : il s'agit de l'électrostriction [43]. L'électrostriction contribue quadratiquement à l'augmentation de permittivité d'un matériau : le champ électrique provoque une augmentation de densité du matériau considéré, ce qui provoque une augmentation de sa permittivité.

Parmi ces cinq effets non-linéaires, les deux premiers ne peuvent avoir lieu que dans des milieux polaires alors que les autres peuvent exister dans des milieux polaires ou non. On notera que si le milieu est exclusivement composé de particules polaires, la contribution de la saturation normale à la non-linéarité de permittivité est généralement supérieure, en valeur absolue, à celles de l'anisotropie de polarisabilité et de l'électrostriction réunies [43].

En fait, dans de nombreux systèmes, différents types de particules sont présents. Dans ces cas, il est plus difficile de prévoir comment la permittivité globale va varier avec le champ électrique. Toutefois, des simulations pourraient peut-être permettre de savoir quelle serait la réponse de la permittivité d'un matériau, de type diélectrique de capacité MIM, à un champ électrique de forte amplitude ?

Chapitre 2

Calculs *ab initio* de permittivité

*Dans le cas de matériaux idéaux, c'est-à-dire sans défaut, il est possible de prévoir théoriquement certaines propriétés diélectriques. Avant de réaliser une étude sur des matériaux amorphes réels, nous avons voulu évaluer le comportement de la permittivité vis à vis du champ électrique d'un diélectrique idéal. Pour cela, nous avons réalisé des simulations basées sur des méthodes de calcul *ab initio*. Le matériau que nous avons choisi d'étudier pour ces simulations est l'alumine puisque sa permittivité est connue pour répondre fortement en champ électrique (voir figure 10 de l'introduction générale). Les simulations ont été réalisées dans le cas où l'alumine cristallise sous sa phase α , phase la plus stable donc qui nécessite le plus faible nombre d'atomes à prendre en compte.*

*Dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter les fondements théoriques sur lesquels reposent les méthodes de calcul *ab initio*. Nous présenterons ensuite les résultats de nos simulations.*

1 Fondements théoriques

1.1 Le problème à n corps

L'étude de la structure électronique de la matière nécessite d'utiliser plusieurs approximations afin de réduire la complexité d'un problème à $N+M$ corps (N électrons et M noyaux atomiques).

On désigne par $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i \text{ où } i = 1, \dots, N\}$ les variables d'espace des électrons et par $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_I \text{ où } I = 1, \dots, M\}$ les variables d'espace des noyaux.

On désigne par $\hat{\mathbf{r}}$ l'opérateur associé aux variables d'espace \mathbf{r} des électrons et par $\hat{\mathbf{R}}$ l'opérateur associé aux variables d'espace \mathbf{R} des noyaux.

L'étude d'un système atomique se fait grâce à l'équation de Schrödinger (2.1) :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

dans laquelle \mathcal{E} et Ψ sont respectivement l'énergie totale du système et sa fonction d'onde associée et $\hat{\mathcal{H}}$ l'opérateur hamiltonien, donné de manière très générale par l'équation (2.2) :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i -\frac{\hbar^2 \hat{\nabla}_i^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_J|} \right), \quad (2.2)$$

dans laquelle $\hat{\nabla}$ désigne l'opérateur gradient et Z_I le numéro atomique du noyau I .

Le premier terme de l'hamiltonien est l'énergie cinétique des électrons, les trois autres termes représentent respectivement les interactions électrons-électrons, électrons-noyaux, et noyaux-noyaux.

Dans les cas qui nous intéressent, plusieurs dizaines d'atomes sont à prendre en compte rien que pour définir la structure élémentaire du cristal. Par exemple l'étude de la phase γ de l'alumine nécessite de considérer 16 atomes d'aluminium et 24 d'oxygène, ce qui signifie qu'elle nécessite de calculer une fonction d'onde de 440 variables d'espace (40 noyaux + $(16 \times 13 + 24 \times 8)$ électrons). En ajoutant les symétries du cristal, ce nombre est encore bien plus élevé et la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible.

Les méthodes *ab initio* permettent de trouver des solutions à des problèmes aussi complexes en faisant des simplifications.

La simplification fondamentale est l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, ou approximation adiabatique, qui consiste à séparer les opérateurs associés aux variables électroniques des opérateurs associés aux variables nucléaires (ou ioniques) [55]. Elle trouve sa justification dans le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons ce qui permet de négliger le déplacement des noyaux devant celui des électrons. Dans cette approximation, les opérateurs associés aux variables nucléaires sont considérés comme de simples paramètres de la fonction d'onde électronique. L'hamiltonien du système s'écrit alors sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}} = \sum_i -\frac{\hbar^2 \hat{\nabla}_i^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_I|} \right), \quad (2.3)$$

Dans la suite de ce chapitre, nous travaillerons essentiellement en unités atomiques pour lesquelles : $\hbar = e^2 = m_e = 1$. En unités atomiques, les énergies sont exprimées en Hartree ($1 \text{ Ha} \equiv 27.21 \text{ eV}$) et les distances en rayons de Bohr ($1 r_{\text{Bohr}} \equiv 0.529 \text{ \AA}$).

1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le problème revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger (2.1) avec l'hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}}$. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de diminuer significativement le nombre de variables, mais elle nous laisse malgré tout face à un problème complexe (problème à N corps).

Une première solution pour résoudre ce problème fut proposée par Hartree en 1928 [56] qui a considéré les électrons comme des particules indépendantes. La solution totale du système ($\Psi(\mathbf{r})$) est égale, dans ce cas, au produit des solutions de l'équation de Schrödinger mono-électronique de chaque électron. En 1930, la méthode a été complétée par Slater et Fock afin de prendre en compte le principe de Pauli.

Les problèmes rencontrés dans la méthode de Hartree-Fock proviennent des effets de corrélation. Le mouvement des électrons ne sont pas corrélés puisque le potentiel vu par chaque électron est calculé comme une valeur moyenne sur les fonctions d'onde des autres électrons. Une étape importante vers le traitement de ces effets a été effectuée grâce aux méthodes de la fonctionnelle de la densité. L'idée de base est de remplacer le terme d'échange de la méthode de Hartree-Fock par une approximation de densité moyenne, calculée localement comme si le système était un gaz d'électrons libres.

Dans les années 1960, Hohenberg et Kohn [57] ont bâti la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui propose une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème à N électrons en interaction, dont il est possible de trouver la solution exacte de l'état fondamental, moyennant la connaissance de la fonctionnelle de la densité électronique $F[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ du système :

$$E[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = F[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \int \mathbf{n}(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

où $F[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ comprend l'énergie cinétique $T_0[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ et le potentiel d'interaction électron-électron, et où V_{ext} est le potentiel extérieur dû aux noyaux (potentiel d'interaction électron-noyau).

Cette théorie permet de déterminer toutes les propriétés physiques d'un système d'électrons en interaction à partir de la connaissance de cette fonctionnelle. Pour déterminer $F[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$, Kohn et Sham [58] ont proposé de relier le système de M électrons interagissants à un système qui néglige ces interactions mais qui conduit à la même densité électronique $\mathbf{n}(\mathbf{r})$:

$$E[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = T_0[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \int \mathbf{n}(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

Le terme $E_{\text{xc}}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ est la partie d'échange-corrélation et $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ la densité électronique. L'équation (2.5) est exacte et à la base de toutes les méthodes dérivées de la fonctionnelle de la densité. La résolution du problème est alors immédiate : la fonction d'onde du système à N électrons est simplement un produit de fonctions d'onde mono-électroniques φ_i obéissant à l'ensemble d'équations de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2 m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

dans lesquelles ϵ_i sont les énergies propres des fonctions d'ondes mono-électroniques φ_i et V le potentiel extérieur de Kohn-Sham qui renferme le terme d'échange-corrélation à

déterminer.

La densité électronique est donnée par l'équation (2.7) :

$$n(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

Les équations (2.6) appelées équations de Kohn-Sham [57] sont couplées et non-linéaires car le potentiel V dépend aussi de la densité électronique. Elles nécessitent donc d'être résolues par une méthode auto-cohérente.

Si jusqu'à présent aucune approximation n'a été réalisée pour exprimer le terme d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, c'est-à-dire pour déterminer la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation des approximations sont nécessaires.

1.3 Approximation de la densité locale

Pour obtenir l'énergie dans tout l'espace d'un gaz d'électrons non-homogène, on fait l'approximation de la densité locale (LDA) : la densité n'est plus uniforme dans tout le gaz mais elle est uniforme localement (autour de chaque électron), ce qui est plus proche de la réalité (on suppose que la variation de la densité est très faible à l'échelle d'un petit système). Suivant la LDA, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est alors donnée par :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Les énergies $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ sont des grandeurs tabulées. Elles sont souvent calculées à l'aide de simulations Monte-Carlo. La fonctionnelle d'échange-corrélation est dans ce cas uniquement fonction de la densité au point \mathbf{r} .

1.4 Pseudopotentiels

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques contrairement aux électrons de la couche de valence. En réalité, les états de cœur dans un solide ou une molécule sont très proches de ceux des atomes libres : ils sont ramassés autour du noyau et leurs intercorrélations sont très faibles. Par conséquent, il peut être avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels fictifs, et de considérer pour chaque atome, un potentiel global (pseudopotentiel), engendré par son noyau et les électrons de ses couches profondes. Contrairement au potentiel en $1/r$ généré par un noyau, un pseudopotentiel ne présente pas de divergence en $r=0$. Ainsi pour réduire significativement la complexité des calculs, on peut ne traiter explicitement que les électrons de valence sans pratiquement perdre d'information sur les propriétés d'un solide.

En mécanique quantique, la résolution des équations mono-électroniques repose toujours sur le développement des fonctions propres suivant une base. Les bases les plus courantes se divisent en deux familles : les ondes planes délocalisées et les orbitales atomiques localisées. Pour décrire les systèmes périodiques comme les matériaux cristallins, le théorème de Bloch montre qu'une fonction d'onde se développe sur une base d'ondes planes de vecteur d'onde \mathbf{k} :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.9)$$

où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque. Les coefficients c sont les plus importants pour les ondes planes de plus faible énergie cinétique. On peut limiter le nombre de termes de la somme en ne gardant donc que les ondes planes d'énergie cinétique inférieure à une certaine énergie \mathcal{E}_{cut} , dite de *cutoff* :

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2 m_e} < \mathcal{E}_{\text{cut}} \quad (2.10)$$

2 Calcul des propriétés diélectriques

2.1 Dérivées de l'énergie

La DFT permet de calculer l'état fondamental d'un système de n corps en interaction, à l'équilibre. Lorsqu'une perturbation extérieure est appliquée, par exemple un champ électrique, on utilise la théorie connue sous le nom de DFPT (*Density Functional Perturbation Theory* [59, 60]) qui consiste à calculer les dérivées de l'énergie totale par rapport à la grandeur perturbatrice.

Les propriétés diélectriques d'un matériau s'obtiennent ainsi en calculant les dérivées de l'énergie par rapport au champ électrique macroscopique.

– Réponse linéaire

On appelle *réponse linéaire* le calcul des dérivées première et seconde de l'énergie totale du système considéré, par rapport à une perturbation.

La partie électronique du tenseur diélectrique d'un matériau est une propriété physique qui découle de la *réponse linéaire* associée à la perturbation créée par un champ électrique (homogène). Ce type de perturbation est complexe puisque le potentiel qui lui est associé n'est pas périodique, et ne satisfait donc pas aux conditions aux limites de Born-von Kármán [61]. Néanmoins, de nombreux travaux théoriques et numériques ont été publiés : récemment, S. Baroni et al. [62] ont notamment rassemblé la majeure partie des résultats de ces travaux. Nous présentons ci-après les principales expressions mathématiques nécessaires au calculs de permittivité.

Par définition, si on désigne par \mathbf{E} le champ électrique macroscopique (voir chapitre 1), et par V un volume de matière donné, la polarisation électronique \mathbf{P}^∞ est donnée par :

$$\mathbf{P}^\infty = -\frac{e}{V} \int_V \mathbf{r} \Delta^{\mathbf{E}_n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

$$(2.12)$$

$$\text{où } \Delta^{\mathbf{E}_n} = \sum_k \frac{\partial n}{\partial \mathbf{E}_k} \Delta \mathbf{E}_k$$

Le tenseur de la constante diélectrique électronique ε^∞ est donné par l'équation (2.13) :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{\varepsilon_0} \left. \frac{\partial P_\alpha^\infty}{\partial E_\beta} \right|_{\mathbf{u}(\mathbf{q}=\mathbf{0})=\mathbf{0}}, \quad (2.13)$$

dans laquelle les lettres grecques désignent les coordonnées cartésiennes, δ le symbole de Kronecker et \mathbf{u} le déplacement d'un noyau I par rapport à sa position d'équilibre.

– Réponse non-linéaire

On appelle *réponse non-linéaire*, le calcul des dérivées de l'énergie d'ordre supérieur ou égal à 3. La partie ionique du tenseur diélectrique, ainsi que la susceptibilité optique non-linéaire du second ordre $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\infty}$ s'obtiennent par le calcul des dérivées troisièmes de l'énergie totale du système par rapport au champ électrique macroscopique.

Du fait de leur complexité, nous ne donnons pas les expressions mathématiques des susceptibilités $\chi^{(1),\infty}$ et $\chi^{(2),\infty}$ dans le cadre de la théorie DFPT, mais pour plus de détails théoriques sur les propriétés diélectriques non-linéaires nous pourrions nous tourner vers les deux articles suivants de dal Corso : [63, 64].

2.2 Application à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tous les calculs *ab initio* ont été réalisés avec le logiciel ABINIT¹ (version 4.6.5) dans lequel ont été implémentées la théorie DFPT et l'approximation de la densité locale (LDA). Pour décrire les atomes O et Al nous avons utilisé des pseudopotentiels de type *Trouiller-Martins* générés par A. Khein et D. C. Allan [66].

2.2.1 Optimisation de la structure

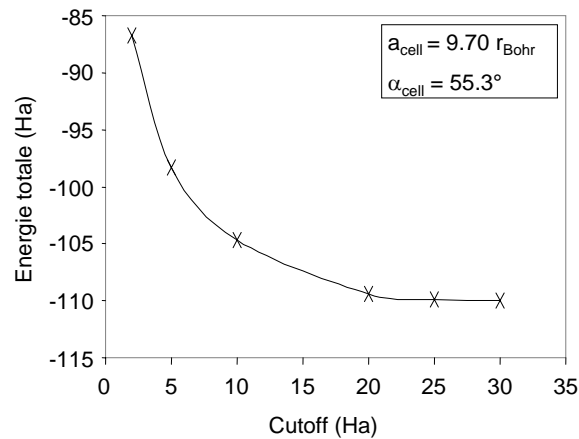


FIG. 2.1 – Énergie totale d'une cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie de *cutoff*.

L'alumine α cristallise dans le système trigonal. Il appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ [67]. Sa cellule élémentaire rhomboédrique contient 2 formules unitaires soit 10 atomes (6 O et 4 Al).

Nous avons préalablement fait une étude de convergence en énergie de *cutoff* pour un ensemble donné de positions atomiques. Les paramètres de maille ont été fixés initialement aux valeurs suivantes : longueur $a_{\text{cell}} = 9.70 \text{ r}_{\text{Bohr}}$ et angle $\alpha_{\text{cell}} = 55.3^\circ$.

La figure 2.1 montre que l'on peut considérer la convergence atteinte à partir de $\mathcal{E}_{\text{cut}} = 30 \text{ Ha}$, puisque l'énergie totale calculée d'une cellule élémentaire ne varie plus au-delà de cette

¹Le projet « ABINIT » est un projet commun entre l'Université Catholique de Louvain en Belgique et d'autres contributeurs [65]. Le logiciel ABINIT est disponible gratuitement sur internet (dans les conditions de la GNU GENERAL PUBLIC LICENSE).

valeur. Pour l'optimisation de la structure de l'alumine α , nous avons donc fixé \mathcal{E}_{cut} à 30 Ha.

La zone de Brillouin a été échantillonnée en un réseau de $2 \times 2 \times 2$ points « k » pour calculer la densité électronique dans l'alumine α .

Nous avons optimisé séparément les positions atomiques ainsi que la valeur des paramètres de maille a_{cell} et α_{cell} . Les figures 2.2 montrent comment évoluent l'énergie d'une cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de ces deux paramètres de maille. Après optimisation, les positions des 10 atomes de la cellule élémentaire rhomboédrique

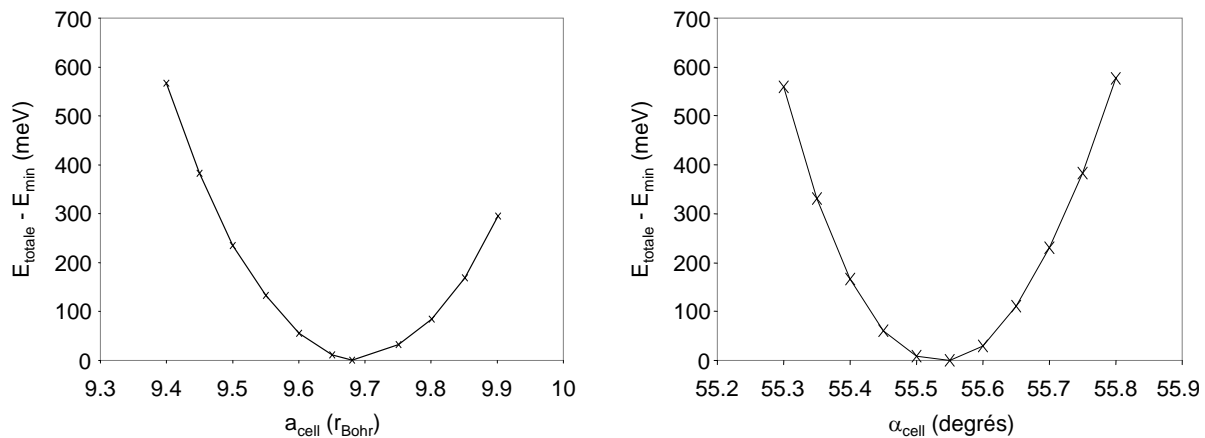


FIG. 2.2 – Énergie totale d'une cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de : à gauche, la longueur de la maille ; à droite, l'angle entre les axes de la maille.

sont données dans le tableau 2.1 et les paramètres de maille par :

$$\begin{cases} a_{\text{cell}} = 9.68 \text{ r}_{\text{Bohr}} \\ \alpha_{\text{cell}} = 55.55^\circ \end{cases}$$

Atome	x	y	z
Al	0.352	0.352	0.352
Al	0.852	0.852	0.852
Al	-0.352	-0.352	-0.352
Al	-0.852	-0.852	-0.852
O	0.556	-0.056	0.250
O	0.250	-0.056	0.250
O	-0.056	0.250	0.556
O	-0.556	0.056	-0.250
O	-0.250	0.056	-0.250
O	0.056	-0.250	-0.556

TAB. 2.1 – Coordonnées réduites des atomes de la cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

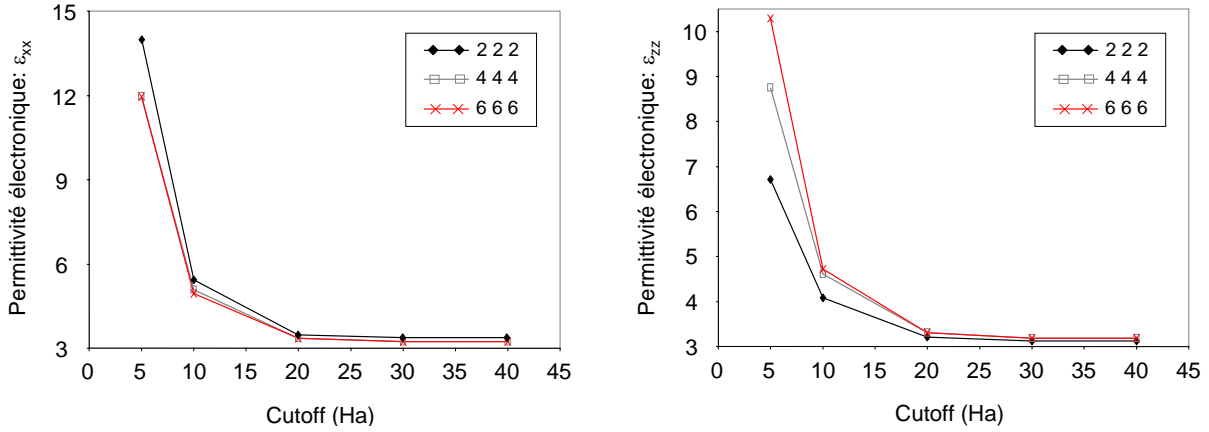


FIG. 2.3 – Tenseur diélectrique électronique calculé à la fréquence de $6.6 \cdot 10^{16}$ Hz en fonction de \mathcal{E}_{cut} . A gauche : $\varepsilon_{xx}^{\infty}$; à droite : $\varepsilon_{zz}^{\infty}$.

2.2.2 Tenseur diélectrique électronique : Réponse linéaire

Après avoir fixés les deux paramètres de maille à leurs valeurs optimisées, nous avons calculé la partie électronique du tenseur diélectrique. Cela requiert le calcul de la dérivée seconde de l'énergie par rapport au champ électrique macroscopique. Les calculs ont été réalisés à une fréquence de $6.6 \cdot 10^{16}$ Hz correspondant à une énergie de 10 Ha, pour différentes valeurs de \mathcal{E}_{cut} et différents échantillonnages de la zone de Brillouin.

Dans un réseau trigonal, le tenseur diélectrique est diagonal avec seulement deux éléments indépendants : $\varepsilon_{xx}^{\infty} = \varepsilon_{yy}^{\infty}$ et $\varepsilon_{zz}^{\infty}$. Les valeurs de ces éléments obtenues par nos calculs de *réponse linéaire* sont présentés sur les figures 2.3.

On peut considérer que la convergence en énergie de *cutoff* est atteinte pour $\mathcal{E}_{\text{cut}} = 40$ Ha puisque l'écart relatif entre les valeurs calculées à 30 et 40 Ha est de seulement 0.03% quelque soit l'échantillonnage en points « k » (voir tableau 2.2).

La précision des résultats dépend également de l'échantillonnage en points « k » utilisé :

Échantillonnage en points « k »	$\varepsilon_{xx}^{\infty} = \varepsilon_{yy}^{\infty}$		$\varepsilon_{zz}^{\infty}$	
	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 30$ Ha	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 40$ Ha	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 30$ Ha	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 40$ Ha
2×2×2	3.3311	3.3299	3.1256	3.1241
4×4×4	3.2429	3.2414	3.1889	3.1869
6×6×6	3.2409	3.2395	3.1903	3.1884

TAB. 2.2 – Éléments diagonaux du tenseur diélectrique électronique de l'alumine α calculés pour différents échantillonnages en points « k ».

le tableau 2.2 montre que pour avoir une précision à la deuxième décimale près, il faut considérer au moins 4×4×4 points « k ». Nos calculs mettent en évidence une légère anisotropie :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}^{\infty} = 3.24 \\ \varepsilon_{zz}^{\infty} = 3.19 \end{cases}$$

Ces résultats sont proches des mesures de A. S. Barker [68], réalisées pour des longueurs d'onde de l'ordre du micromètre : $\varepsilon_{xx}^{\infty} = 3.2$ et $\varepsilon_{zz}^{\infty} = 3.1$. La différence avec nos calculs

est faible² : 1.2% pour ε_{xx}^∞ et 2.9% pour ε_{zz}^∞ .

2.2.3 Tenseur diélectrique statique : Réponse non-linéaire

La *réponse non-linéaire* permet de calculer la constante diélectrique d'un matériau entre les basses fréquences et les fréquences électroniques. En l'occurrence ABINIT permet de faire des calculs entre 0 et $6.6 \cdot 10^{16}$ Hz.

Le calcul de la *réponse non-linéaire* requiert de considérer un nombre de bandes égal au nombre de bandes de valence de la structure. Dans notre cas, celui d'une cellule correspondant à deux formules unitaires Al_2O_3 , il vaut $2 \times 12 = 24$: le nombre d'électrons de valence des atomes Al étant égal à 3, celui des atomes O égal à 6, et chaque bande de valence pouvant être occupée par deux électrons de valence, il y a $(2 \times 3 + 3 \times 6) / 2 = 12$ bandes de valence par formule unitaire Al_2O_3 .

Les figures 2.4 montrent l'effet de l'énergie de *cutoff* sur les valeurs des éléments diago-

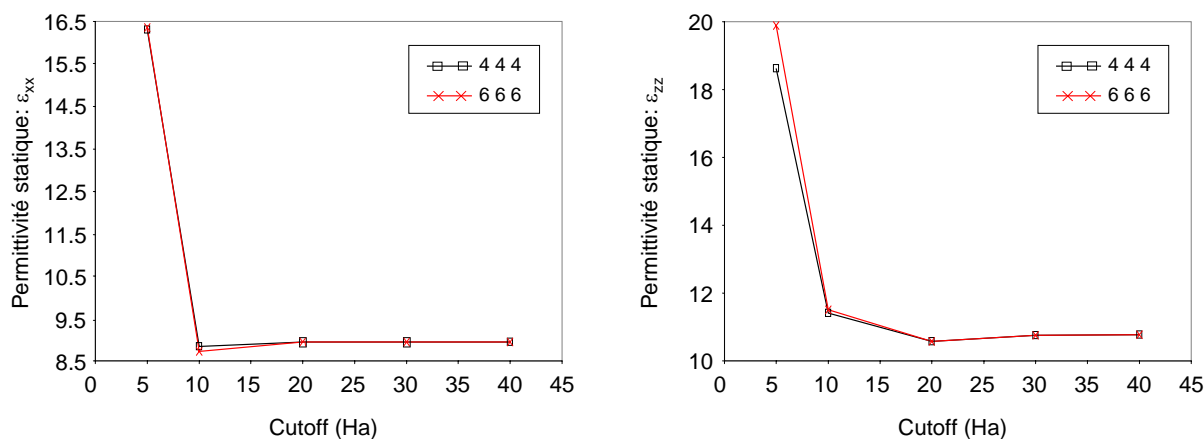


FIG. 2.4 – Tenseur diélectrique statique ($f = 0$ Hz) en fonction de \mathcal{E}_{cut} . À gauche : ε_{xx}^s ; à droite : ε_{zz}^s .

naux du tenseur diélectrique de l'alumine α . Les éléments $\varepsilon_{\alpha\alpha}^s$ du tenseur diélectrique à fréquence nulle convergent pour une énergie de *cutoff* de 40 Ha. Le tableau 2.3 montre que pour avoir une précision à la deuxième décimale près, il faut considérer au moins $4 \times 4 \times 4$ points « k ».

Comme pour le tenseur diélectrique électronique nos calculs mettent en évidence une anisotropie de permittivité et les éléments du tenseur diélectrique statique sont donnés par :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}^s = 8.95 \\ \varepsilon_{zz}^s = 10.76 \end{cases}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec l'expérience (moins de 5% d'écart pour ε_{xx}^s et moins de 7% pour ε_{zz}^s) :

$$\text{d'après [69]} \quad \begin{cases} \varepsilon_{xx}^s = 9.4 \\ \varepsilon_{zz}^s = 11.5 \end{cases}$$

²Notons que les calculs *ab initio* sont réalisés à une fréquence correspondant à une longueur d'onde de 4.5 nm, bien plus faible que la longueur d'onde des mesures de A. S. Barker [68]. En toute rigueur, il faudrait faire une comparaison à longueurs d'onde égales mais aucune valeur expérimentale n'est disponible pour de si faibles longueurs d'onde.

Échantillonnage en points « k »	$\varepsilon_{xx}^s = \varepsilon_{yy}^s$		ε_{zz}^s	
	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 30 \text{ Ha}$	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 40 \text{ Ha}$	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 30 \text{ Ha}$	$\mathcal{E}_{\text{cut}} = 40 \text{ Ha}$
4×4×4	8.9430	8.9501	10.7544	10.7642
6×6×6	8.9411	8.9485	10.7549	10.7651

TAB. 2.3 – Éléments diagonaux du tenseur diélectrique statique de l'alumine α calculés pour différents échantillonnages en points « k ».

Nous avons également calculé l'effet de la fréquence sur le tenseur diélectrique : la figure 2.5 rassemble les résultats obtenus avec une énergie de *cutoff* de 40 Ha, avec un échantillonnage de 6×6×6 points « k ». Les calculs mettent en évidence la fréquence de résonance du réseau

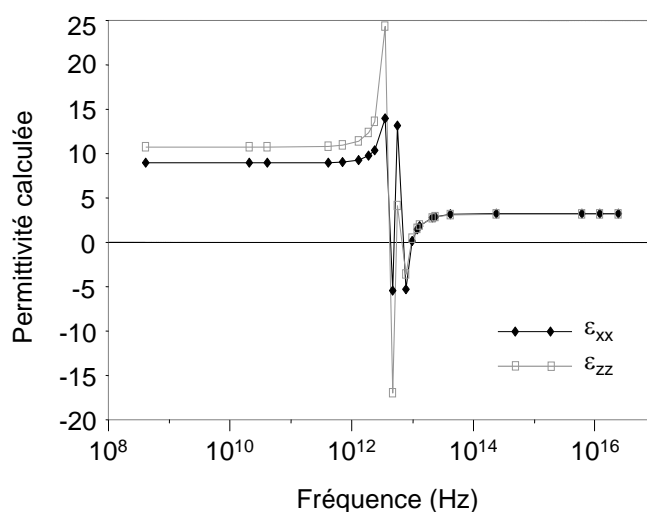


FIG. 2.5 – Dépendance en fréquence des éléments diagonaux du tenseur diélectrique de l'alumine α .

($f_R \simeq 5 \text{ THz}$). En dehors de cette résonance, les calculs ne montrent pas de dépendance en fréquence de la permittivité.

2.2.4 Permittivités non-linéaires

Les premières études *ab initio* de permittivités non-linéaires de matériaux diélectriques remontent seulement à quelques années. Les données numériques sont donc encore rares bien que de plus en plus de chercheurs s'intéressent à ce genre de calculs [70, 71]. Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, Veithen et al. [72] ont exprimé la dérivée première par rapport au champ électrique macroscopique \mathbf{E} des éléments $\varepsilon_{\alpha\beta}$ du tenseur diélectrique suivant l'équation (2.14) :

$$\frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial E_\gamma} = A \times \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\infty} + 4\pi \sum_m \left. \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}^{(1),\infty}}{\partial \tau_m} \right|_{\mathbf{E}=0} \times \frac{\partial \tau_m}{\partial E_\gamma}, \quad (2.14)$$

dans laquelle A est une constante de proportionnalité, m le mode de vibration et τ le déplacement atomique par rapport à la position d'équilibre. Le premier terme du membre

de droite de l'équation (2.14) est la contribution électronique et le second terme représente la contribution ionique. On notera que cette dernière est fonction du changement de la susceptibilité optique non-linéaire du premier ordre dû aux déplacements atomiques, et est lié à la susceptibilité, dite de Raman [72]. La contribution ionique dépend en plus du changement de la matrice dynamique dû au champ électrique.

Comme on l'a souligné plus haut, les calculs de *réponse non-linéaire* permettent de déterminer la susceptibilité optique non-linéaire du second ordre. Pour l'alumine α , nos calculs montrent que $\chi^{(2),\infty}$ est strictement nul, quels que soient l'échantillonnage en points « k » et l'énergie de *cutoff* :

$$\forall \alpha, \beta, \gamma : \quad \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2),\infty} = 0 \text{ pm/V} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty}}{\partial E_{\gamma}} = 0 \quad (2.15)$$

En revanche, aucun calcul n'a été réalisé pour déterminer la contribution des phonons (contribution ionique) aux variations de permittivité dues au champ électrique puisque le logiciel ABINIT ne permet pas ce genre de calculs dans l'état actuel de son développement. En effet, en plus de devoir calculer les susceptibilités électroniques non-linéaires et les susceptibilités de Raman qui découlent de la *réponse non-linéaire* calculée avec ABINIT, le calcul de la contribution ionique aux variations de permittivité dues à un champ électrique appliqué, nécessite de calculer le changement de la matrice dynamique dû à l'application du champ électrique (correspondant au dernier terme de l'équation (2.14)). Ceci n'étant pas codé dans la version actuelle de ABINIT, il n'est pas possible actuellement de calculer les susceptibilités non-linéaires totales avec la théorie DFPT.

3 Conclusion

En utilisant la théorie DFPT, nous avons calculé différentes propriétés du tenseur diélectrique de l'alumine sous sa phase la plus stable : la phase α .

Dans un premier temps, nous avons réussi à retrouver, par des calculs *ab initio*, les permittivités optiques de l'alumine α en très bon accord avec les valeurs expérimentales (moins de 3% d'écart). Nous avons donc pu poursuivre les simulations pour calculer les permittivités statiques (aux basses fréquences) de ce matériau : les résultats ont mis en évidence une anisotropie de permittivité (de l'ordre de 20%), ce qui est en accord avec d'autres données publiées dans la littérature. La dépendance en fréquence du tenseur de permittivité a également été simulée, et a permis d'extraire la fréquence de résonance du réseau de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $f_R \simeq 5$ THz.

Nous avons également étudié l'effet du champ électrique sur les permittivités. Les calculs ont montré que les susceptibilités optiques non-linéaires du deuxième ordre sont nulles. En revanche, les susceptibilités non-linéaires totales (qui tiennent compte des deux contributions électronique et ionique) n'ont pas été calculées : la théorie DFPT ne permettant pas ce genre de calculs avec le logiciel ABINIT dans l'état actuel de son développement. Les calculs de la partie ionique des susceptibilités non-linéaires pourront être réalisés par la suite en utilisant d'autres méthodes. Il sera possible avec ABINIT, d'effectuer ce genre de calculs avec une approche d'électrostatique quantique basée sur des concepts topologiques : cette méthode est appelée approche de la *phase de Berry* [73, 74].

Dans cette étude *ab initio*, nous nous sommes intéressés à la phase α de l'alumine, uniquement. L'étude sur d'autres phases de l'alumine, pour lesquelles il faut considérer un nombre plus élevé d'atomes, pourra être réalisé avec d'autres logiciels de calculs *ab initio*,

moins coûteux en terme de temps de calculs et de mémoire vive ³. En effet, lors de notre étude nous nous sommes aussi penchés sur l'alumine γ , le cristal le plus proche de l'alumine amorphe. Cependant les calculs de permittivité n'ont pas été concluants puisqu'il a fallu considérer 40 atomes (16 Al et 24 O), ce qui est beaucoup trop élevé pour des calculs de propriétés diélectriques avec ABINIT. Par curiosité, nous avons reporté la durée des différents calculs réalisés sur α -Al₂O₃ (tableau 2.4).

\mathcal{E}_{cut} (Ha)	Échantillonnage en points « k »		
	2×2×2	4×4×4	6×6×6
5	4' (1)	35' (1)	2 H 22' (1)
10	7' (3)	1 H 21' (2)	4 H 17' (3)
20	19' (3)	4 H 32' (3)	15 H 23' (3)
30	32' (3)	9 H 7' (2)	27 H 18' (3)
40	1 H 1' (3)	18 H 15' (2)	58 H 56' (3)

(1) PC avec processeur Intel Pentium : 1.60 GHz, 512 Mo
(2) PC avec processeur Intel Pentium : 2.80 GHz, 512 Mo
(3) PC avec processeur Intel Pentium : 3.0 GHz, 1024 Mo

TAB. 2.4 – Durées des calculs de permittivité statique avec le logiciel ABINIT.

³Par exemple le logiciel : VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)

Deuxième partie
Expériences & Modélisation

Préambule

Dans la première partie de cette thèse, nous avons exposé les propriétés générales des diélectriques, et présenté les propriétés diélectriques à 0 K de l'alumine α , calculées par des méthodes *ab initio*. Dans l'état actuel, il n'a pas été possible de déterminer la valeur théorique du coefficient non-linéaire C_2 de α -Al₂O₃. Le cas de l'alumine amorphe n'a pas non plus été abordé : comment traiter un problème aussi complexe qu'une phase amorphe alors que nous n'avons déjà pas été capables de traiter complètement du cas le plus simple qu'est la phase cristalline la plus stable ? En fait, diverses caractéristiques des matériaux diélectriques intégrés dans des capacités MIM ne sont pas accessibles théoriquement, en particulier, la dépendance en champ électrique, mais aussi la dépendance des propriétés diélectriques en température et en fréquence. Pour avoir accès à ces informations, il est nécessaire de réaliser une étude expérimentale. L'objet de cette seconde partie est donc de présenter l'ensemble de l'étude expérimentale que nous avons faite sur des capacités MIM intégrant divers diélectriques.

Cette partie est séparée en deux chapitres :

1. le premier (le chapitre 3 de la thèse) est consacré à l'étude de capacités à base d'alumine, matériau qui nous a servi de référence pour la suite.
2. le second (le chapitre 4 de la thèse) est consacré à :
 - l'étude de capacités MIM à base d'oxyde de tantale, de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium.
 - l'étude de capacités MIM « multicouches » : SiO₂/Al₂O₃ et SiO₂/Ta₂O₅.

Avant de passer au chapitre suivant, nous allons d'abord discuter des méthodes nécessaires à la caractérisation électrique des diélectriques.

1 Conventions – Définitions

Par convention, les tensions sont toutes appliquées sur l'électrode supérieure, l'électrode inférieure étant reliée à la masse :

- on appelle *polarisation* ou *tension positive* la différence de potentiel telle que le potentiel appliqué sur l'électrode supérieure est positif.
- on appelle *polarisation* ou *tension négative* la différence de potentiel telle que le potentiel appliqué sur l'électrode supérieure est négatif.

Dans toute la suite du manuscrit, on adoptera les notations suivantes :

- les mesures $C(V)$ sont réalisées pour des tensions comprises entre $\pm V_{\text{mes}}$.
- les mesures $C(E)$ sont réalisées pour des champs électriques compris entre $\pm E_{\text{mes}}$.
- les extractions des coefficients de non-linéarités sont réalisées pour des tensions (respectivement des champs électriques) comprises entre $\pm V_{\text{extract}}$ (respectivement $\pm E_{\text{extract}}$).

Par définition, on appelle capacité C , la partie réelle de la capacité complexe de la structure MIM. En reprenant les notations du chapitre 1 (voir équations (1.16) et (1.17)), cela revient à écrire :

$$C \equiv C' = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot S}{d} \quad (1)$$

Par définition, on appelle conductance G , la conductance de la structure MIM. Elle est reliée à la partie imaginaire de la capacité complexe de la structure MIM suivant l'équation (2) :

$$G \equiv \omega C'' \quad (2)$$

La conductance G est la somme de deux termes, un terme G_{cond} indépendant de la fréquence lié à la conduction électrique en régime permanent et un terme G_{relax} dépendant de la fréquence et représentatif de la relaxation diélectrique :

$$G \equiv G_{\text{cond}} + G_{\text{relax}} \quad (3)$$

Les courants sont mesurés au moyen d'un HP4156, qui permet de mesurer des courants de l'ordre du picomètre.

2 La mesure $C(V)$

2.1 Principe de la mesure

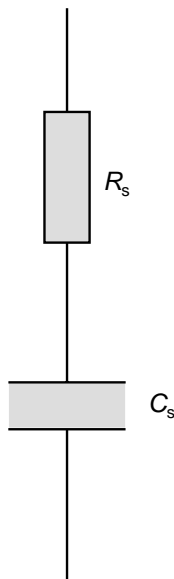


FIG. 1 – Grandeurs délivrées par un capacimètre HP4284 en mode série.

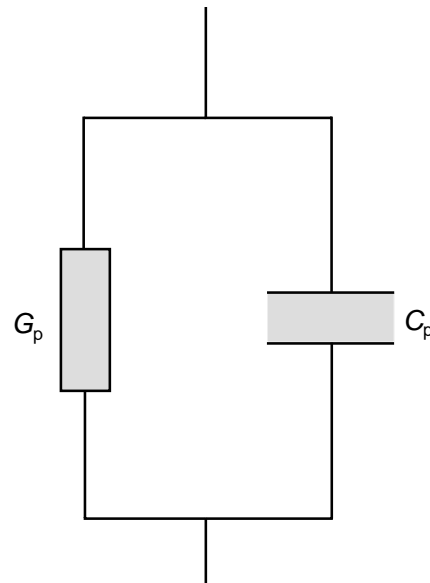


FIG. 2 – Grandeurs délivrées par un capacimètre HP4284 en mode parallèle.

Les mesures de capacité sont réalisées au moyen d'un HP4284. On rappelle que la mesure de capacité est une mesure d'impédance complexe Z^* , à tension continue V et fréquence $\omega/2\pi$ fixées. Dans une mesure $C(V)$, la fréquence $\omega/2\pi$ est la fréquence du signal alternatif (de forme sinusoïdale, carrée ou triangulaire) superposé à la tension continue. L'étude préliminaire⁴ à l'étude que nous présentons ici, a montré que l'amplitude de ce

⁴Elle n'est pas présentée dans ce présent manuscrit.

signal alternatif n'a aucune incidence sur les paramètres extraits⁵. Dans toute la suite, nous présentons donc les résultats des mesures réalisées avec un signal alternatif d'amplitude fixée à 100 mV.

Le capacimètre HP4284 permet des mesures pour des fréquences comprises entre 20 Hz et 1 MHz. L'appareil fonctionne sous deux modes de mesure différents :

1. le *mode série* pour lequel l'appareil délivre le module et la phase de l'impédance équivalente de l'échantillon sous la forme d'une capacité série mesurée C_s et d'une résistance série mesurée R_s (voir figure 1) :

$$Z^*(V, \omega) = R_s(V, \omega) - \frac{i}{C_s(V, \omega)\omega} \quad (4)$$

2. le *mode parallèle* pour lequel l'appareil délivre le module et la phase de l'impédance équivalente de l'échantillon sous la forme d'une capacité parallèle mesurée C_p et d'une conductance parallèle mesurée G_p (voir figure 2) :

$$Y^*(V, \omega) = \frac{1}{Z^*(V, \omega)} = G_p(V, \omega) + iC_p(V, \omega)\omega \quad (5)$$

Pour une capacité MIM, le schéma électrique équivalent se compose d'une conductance G en parallèle avec une capacité C , le tout en série avec une résistance r_s et une inductance L_s (figure 3).

En pratique, la résistance série r_s est très faible (de l'ordre de 1 Ω) et l'inductance L_s négligeable aux fréquences auxquelles sont réalisées nos mesures ($f \leq 1$ MHz). Ces deux paramètres peuvent donc être négligés. Le capacimètre est alors utilisé en mode parallèle, de telle sorte que les conductance et capacité mesurées sont respectivement égales à la conductance et à la capacité de la structure MIM.

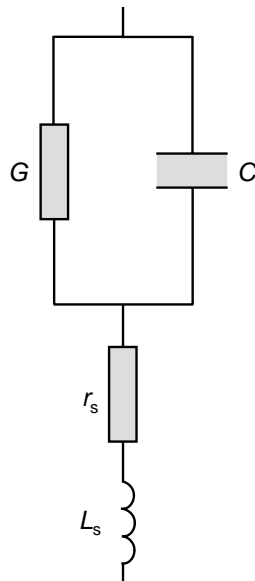


FIG. 3 – Schéma électrique équivalent d'une capacité MIM.

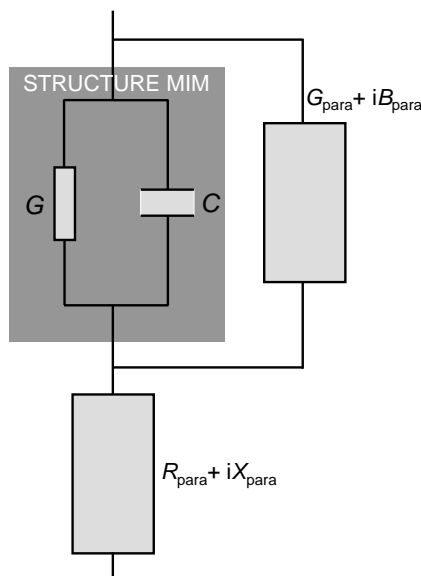


FIG. 4 – Impédances parasites à corriger pour la mesure $C(V)$.

2.2 Corrections nécessaires

En réalité, il faut tenir compte de l'existence de parasites qui engendrent des impédances supplémentaires qu'il faut prendre en compte dans la modélisation électrique (voir figure 4). Il existe différentes sources d'impédances parasites, notamment les résistances d'accès (câblage et contact), qu'on rassemble sous la forme d'une :

- impédance parasite en série avec l'impédance équivalente de la structure MIM : on note respectivement G_{para} et B_{para} les parties réelle et imaginaire de cette impédance parasite.
- impédance parasite en parallèle avec l'impédance équivalente de la structure MIM : on note respectivement R_{para} et X_{para} les parties réelle et imaginaire de cette impédance parasite.

Ces impédances parasites empêchent la mesure directe de la capacité C et de la conductance G de la structure MIM. De manière systématique, on corrige donc les mesures en réalisant deux types de corrections :

- une correction, dite SHORT, qui consiste à mesurer l'impédance lorsque les deux pointes sont posées sur le même plot (court-circuit).
- une correction, dite OPEN, qui consiste à mesurer l'impédance avec les deux pointes en l'air (circuit ouvert).

Ces deux corrections permettent alors, à nouveau, d'extraire directement la capacité C et la conductance G de la structure MIM :

$$\begin{cases} C(V, \omega) = C_p(V, \omega) \\ G(V, \omega) = G_p(V, \omega) \end{cases}$$

2.3 Précision – Erreur

La mesure de non-linéarités en tension nécessite une mesure très précise de la capacité C , puisque nous nous intéressons à des variations de capacité dont les amplitudes ne

⁵Tant que le signal alternatif reste faible devant la tension continue.

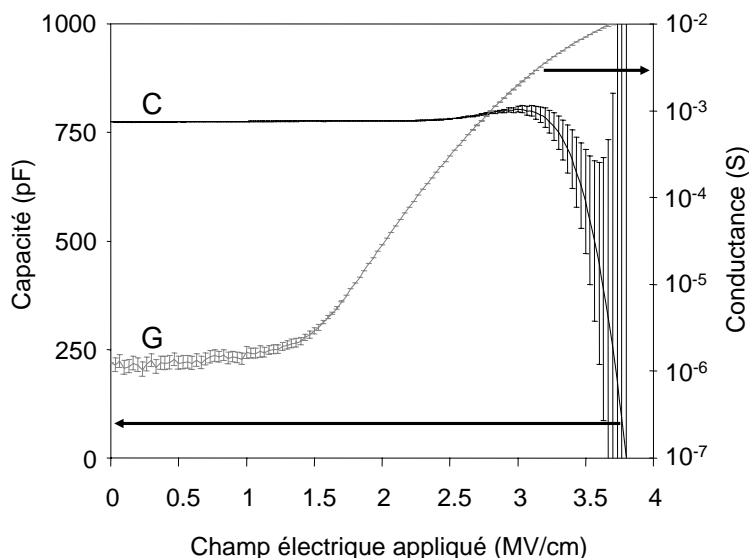


FIG. 5 – Mise en évidence de l’erreur commise sur la mesure (C, G) en fonction du champ électrique continu appliqué. Cas d’une capacité avec 30 nm de Ta_2O_5 à température ambiante. La fréquence de mesure est de 100 kHz.

dépassent parfois pas la centaine de ppm⁶.

Le capacimètre HP4284 a une résolution de 20 fF. Le tableau 1 donne les surfaces minimales de capacités à utiliser pour mesurer précisément les non-linéarités de capacités intégrant différents diélectriques pour $E_{\text{extract}} = 1$ MV/cm.

Pour gagner en précision sur la mesure de non-linéarités, le choix des valeurs de V_{extract} ou

	SiO ₂	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅
Épaisseur	40 nm	32 nm	15 nm	45 nm
C_0 (fF/ μm^2)	0.85	2.0	5.0	5.0
ΔC (ppm)	100	230	2000	1000
Surface (μm^2)	235 000	40 000	2000	4000

TAB. 1 – Surfaces minimales de capacités nécessaires pour mesurer les non-linéarités de capacités pour un champ électrique de 1 MV/cm.

E_{extract} sera différent suivant les diélectriques, mais dans tous les cas des précautions sont à prendre : pour des tensions continues V trop élevées la conductance G devient élevée, et l’erreur sur la mesure de la capacité C devient élevée (figure 5). Inversement, notons que pour des faibles tensions continues, c’est l’erreur sur la mesure de la conductance G qui devient élevée.

⁶C’est le cas par exemple des capacités de 0.85 fF/ μm^2 à base de SiO₂.

Chapitre 3

Capacités à base d'alumine

Jusqu'ici, nous avons rappelé les propriétés physiques connues des matériaux diélectriques de façon très générale. Nous avons également mené une première étude de l'alumine afin de prévoir ses propriétés diélectriques à l'aide de simulations ab initio. Le calcul théorique de permittivité, tel qu'il a été présenté au chapitre 2, a montré deux principales limites : il n'a non seulement pas permis d'évaluer la dépendance en champ électrique de la permittivité basse fréquence de l'alumine, mais il n'a pas non plus permis d'étudier la phase amorphe de l'alumine alors que c'était celle qui nous intéressait. Ajoutons également que les calculs ab initio de propriétés diélectriques sont réalisées à 0 K, ce qui représente une limite supplémentaire puisque, comme on va le voir tout au long de ce chapitre, la température influe énormément sur les propriétés diélectriques et en particulier sur les non-linéarités de permittivité.

Dans ce troisième chapitre, nous présentons donc une étude expérimentale des propriétés électriques de capacités MIM utilisant de l'alumine amorphe comme diélectrique. En ce qui concerne le sujet qui nous intéresse le plus : les non-linéarités de capacité, nous avons étudié les effets d'épaisseur, de température et de fréquence. La fin du chapitre est consacrée à l'interprétation physique de ces effets, pour laquelle nous avons établi deux modèles de polarisation électrique originaux.

1 Architecture des capacités

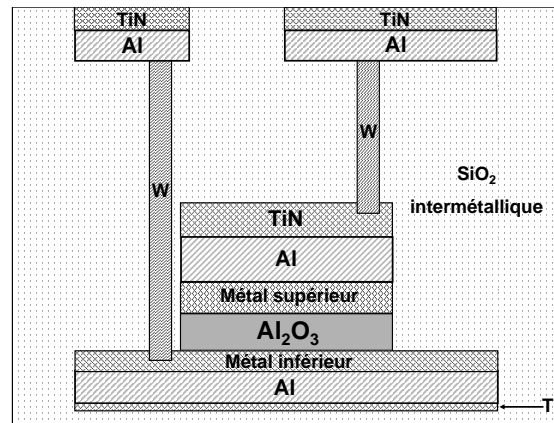


FIG. 3.1 – Coupe d'une structure MIM.

L'architecture des capacités MIM que nous avons étudiées dans ce chapitre est décrite dans la figure 3.1. L'électrode inférieure est un empilement de trois couches : une mince couche de titane servant à orienter l'aluminium est d'abord déposée (de l'ordre de 10 nm d'épaisseur), puis 600 nm d'aluminium sont déposés et enfin une dernière couche métallique de nitrure de titane TiN. L'alumine est ensuite déposée directement sur le TiN par la technique ALD.

Cette technique de dépôt par couches atomiques, initialement connue sous le nom d'ALE (Atomic Layer Epitaxy), est originaire de Finlande où elle a été inventée par Suntola en 1985 [75]. En raison de sa complexité, ce n'est qu'au début des années 1990 qu'elle commença à prendre son essor ; l'exigence de la qualité des films déposés et le contrôle de leurs épaisseurs faisant peu à peu oublier la lenteur des dépôts.

Elle consiste à faire croître un matériau solide à partir d'une phase gazeuse (figure 3.2). Cependant, à la différence des techniques dites de dépôt en phase vapeur (CVD), la méthode ALD est basée sur un phénomène d'auto-saturation. Dans un premier temps, seul l'un des deux précurseurs est introduit dans le réacteur. Il réagit avec le substrat jusqu'à ce que toute la surface du substrat soit saturée en précurseur ; la réaction s'arrête alors naturellement. Le réacteur est ensuite purgé avec un gaz inerte avant que le deuxième précurseur ne soit introduit dans la chambre. Il va réagir avec le premier précurseur jusqu'à ce que la surface soit saturée. Un nouveau cycle peut alors recommencer. Le matériau est ainsi déposé couche atomique par couche atomique. Dans le cadre de notre étude, les épaisseurs des couches d'alumine étaient comprises entre 7 et 20 nm.

Après le dépôt d'alumine, on dépose les trois couches qui constituent l'électrode supérieure : une première couche de TiN, puis 150 nm d'aluminium et une dernière couche de TiN déposée par PVD. On réalise ensuite une étape de photolithographie qui définit la topologie de la capacité puis la gravure de l'électrode supérieure et du diélectrique. On réalise ensuite la photolithographie et la gravure de l'électrode inférieure. On dépose de l'oxyde de silicium SiO_2 pour réaliser l'isolation entre lignes métalliques, puis on relie les plots de contact avec les électrodes de la MIM en fabriquant des vias en tungstène. On notera que la capacité MIM est isolée du substrat de silicium grâce à une couche de SiO_2 épaisse d'environ $1.3 \mu\text{m}$.

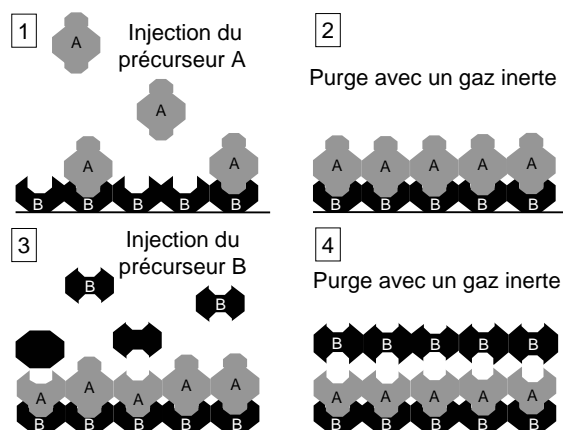


FIG. 3.2 – Schéma de principe de la technique ALD [76].

Dans la suite du manuscrit on se permettra de parler d'électrode inférieure (respectivement d'électrode supérieure), pour désigner la couche de TiN juste en-dessous de l'alumine (respectivement au-dessus de l'alumine).

Différentes méthodes de dépôt et traitements sont possibles pour fabriquer les électrodes en TiN. Nous avons comparé la qualité des différents dépôts en mesurant la résistance carrée et en réalisant des analyses SIMS des couches de TiN. Les résultats figurant dans le tableau 3.1 montrent que les meilleures propriétés physiques et électriques sont obtenues par les techniques PVD ou PEALD. Dans notre cas, nous avons employé la technique PVD pour déposer les 20 nm de TiN que constitue la couche de « métal inférieur » et 30 nm pour fabriquer la couche de « métal supérieur » (pour les notations, voir la figure 3.1).

Méthode de dépôt	Traitement	Résistance carrée	
		(Ω/\square)	Contaminants
PVD	aucun	$200 \cdot 10^{-3}$	aucun
MOCVD	aucun	$60 \cdot 10^{+3}$	carbone 20%
MOCVD	Densification	$200 \cdot 10^{-3}$	carbone 6%
PEALD	aucun	$200 \cdot 10^{-3}$	aucun

TAB. 3.1 – Propriétés d'une couche de 200 Å de TiN pour différentes conditions de dépôt

2 Propriétés structurales de l'oxyde d'aluminium

2.1 Les différentes phases cristallographiques

Suivant la façon dont on le fabrique, l'alumine existe sous différentes formes cristallines, polycristallines ou amorphes. Sa forme la plus stable est $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, communément appelée corundum ou encore saphir et est obtenue pour des températures de dépôt supérieures à 1000°C. Lorsque la température de dépôt T_d est inférieure, d'autres formes métastables de l'alumine peuvent être obtenues [77] : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour $T_d = 300 - 500^\circ\text{C}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour $T_d = 700 - 800^\circ\text{C}$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour $T_d = 900 - 1000^\circ\text{C}$. Le tableau 3.2 résume les

principales propriétés structurales des différentes phases cristallines de l'alumine. Il montre notamment, que l'environnement local des atomes Al et O est très différent suivant la forme cristalline du matériau.

Phase	Densité (g/cm ³)	CN (*) des Al	$\overline{\text{CN}}$ (**) des Al	CN (*) des O	$\overline{\text{CN}}$ (**) des O	Long. liaison Al—O (Å)
γ	3.66	4 (30%) 6 (70%)	5.4	3 (50%) 4 (44%), 5 (6%)	3.56	1.77 - 2.24
θ	3.6 - 3.65	4 (50%) 6 (50%)	5	3 (66.6%) 4 (33.3%)	3.33	1.71 - 2.03
α	3.98	6 (100%)	6	4 (100%)	4	1.97

(*) nombre de coordination
(**) nombre de coordination moyen

TAB. 3.2 – Propriétés structurales des différentes phases cristallines de l'alumine [78]

2.2 Propriétés de l'alumine amorphe

Dans le cas des couches minces que nous étudions ici, les températures de dépôt sont de l'ordre de 350°C et l'alumine obtenu est amorphe.

De nombreux travaux sur les propriétés de l'alumine amorphe ont été publiés au cours de ces dernières années. Des analyses EXAFS et EXELFS (caractérisations aux rayons X) ont par exemple montré que, dans le cas d'un alumine poreux (de densité inférieure ou égale à 3.0 g/cm³), la plupart des atomes aluminium sont entourés de quatre atomes oxygène [79, 80]. La figure 3.3 décrit l'environnement local des atomes Al et O dans le cas d'un alumine de densité de l'ordre de 3.2 g/cm³. De manière plus précise, le tableau 3.3 rassemble les principales caractéristiques structurales de trois couches d'alumine de densités différentes.

On notera qu'entre les trois cas, seules les distributions de nombre de proches voisins

Densité (g/cm ³)	CN (*) des Al	$\overline{\text{CN}}$ (**) des Al	CN (*) des O	$\overline{\text{CN}}$ (**) des O	Long. liaison Al—O (Å)
3.0	3 (1%), 4 (85%) 5 (13%), 6 (1%)	4.14	2 (25%) 3 (74%), 4 (1%)	2.76	1.71 - 1.79
3.175	4 (76%) 5 (22%), 6 (2%)	4.26	2 (20%) 3 (78%), 4 (2%)	2.82	1.71 - 1.79
3.3	4 (65%) 5 (31%), 6 (4%)	4.39	2 (14%) 3 (80%), 4 (6%)	2.92	1.71 - 1.79

(*) nombre de coordination
(**) nombre de coordination moyen

TAB. 3.3 – Propriétés structurales de l'alumine amorphe pour trois valeurs différentes de densité (d'après [78])

différent et on constate deux points communs : les longueurs de liaison sont les mêmes et dans tous les cas une grande majorité d'atomes aluminium gardent une coordination égale à 4 et une grande majorité d'atomes oxygène gardent une coordination égale à 3.

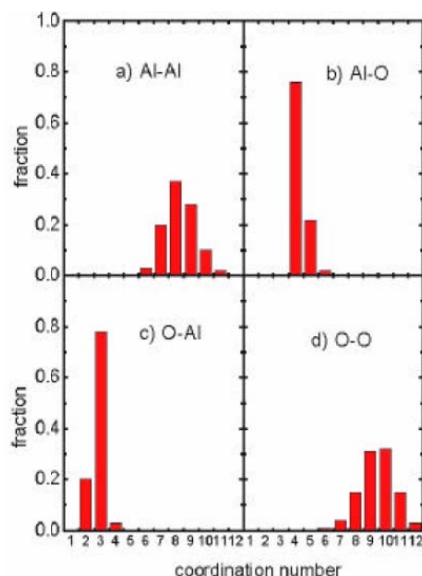


FIG. 3.3 – Distribution des nombres de coordination de Al et O dans une couche d' Al_2O_3 amorphe de moyenne densité (d'après [78]).

3 Courants de fuite

Un des paramètres importants qui caractérise une capacité MIM est la densité de courant J qui la traverse lorsqu'une tension continue V est appliquée à ses bornes. Avant de présenter les caractéristiques $J(V)$ en régime permanent, nous allons présenter les principaux résultats concernant les courants transitoires dans l'alumine.

3.1 Courants transitoires

Les courants transitoires ont été mesurés en appliquant différentes tensions continues pendant 100 à 1000 secondes suivant les cas.

Pour les faibles champs électriques, le courant mesuré après 0.1 seconde de stress décroît fortement en suivant une loi en puissance de type Curie-von Schweidler sur près de trois décades (figure 3.4) :

$$I(t) = \begin{cases} 10 \cdot t^{-0.95} \text{ pA à } 1.0 \text{ V} \\ 10 \cdot t^{-0.89} \text{ pA à } 1.5 \text{ V} \end{cases} \quad (3.1)$$

Dans l'équation (3.1), l'extraction des paramètres n a été réalisée à partir des courbes de courants de polarisation :

$$n = 0.95 \text{ à } 1.0 \text{ V} \quad \text{et} \quad n = 0.89 \text{ à } 1.5 \text{ V}$$

Pour des champs plus élevés, le régime permanent est atteint rapidement et la loi de Curie-von Schweidler n'est plus satisfaite puisque les courants de conduction deviennent trop importants et masquent la réponse transitoire : c'est le cas représenté sur la figure 3.4, d'un film d'alumine de 7 nm d'épaisseur soumis à 2.0 V.

En fait pour être plus rigoureux et plus précis, le paramètre n de la loi de Curie-von Schweidler doit être extrait des mesures du courant de dépolarisation et non du courant de polarisation.

De nos mesures réalisées sur un film de 20 nm d'épaisseur, nous vérifions que les courants de polarisation et de dépolarisation ont la même amplitude et on extrait de la figure 3.5 :

$$n = 1.09$$

En fait pendant les premières secondes de la mesure, la figure 3.5 fait apparaître une différence significative entre les deux courants mesurés (carrés et losanges ouverts) : ceci provient de l'appareil de mesure (HP4156) qui n'est pas capable de mesurer « instantanément » le courant lors la mise sous tension de la capacité. En modifiant l'échelle de temps ($t \leftarrow t_{\text{reel}} + \Delta t$) nous avons donc retracé le courant de dépolarisation en fonction de t : les courants de polarisation et de dépolarisation coïncident pour un décalage de temps Δt de 2 secondes environ.

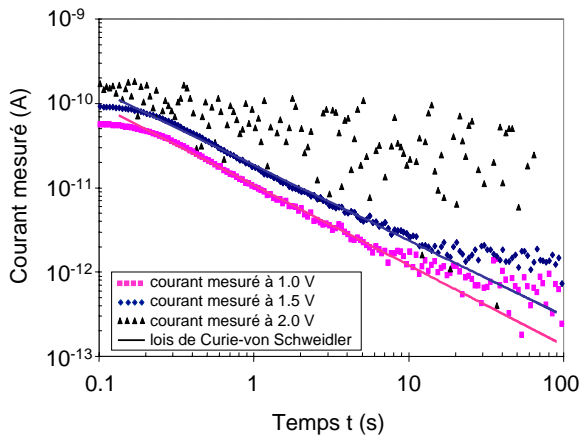


FIG. 3.4 – Courants traversant une couche d'alumine de 7 nm d'épaisseur mesurés à plusieurs tensions différentes. Les mesures ont été réalisées à 25°C sur une capacité de 0.588 mm².

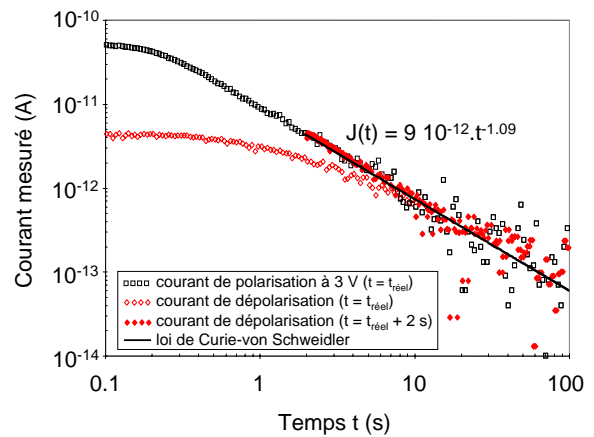


FIG. 3.5 – Courants de polarisation et de dépolarisation traversant une couche d'alumine de 20 nm d'épaisseur. Les mesures ont été réalisées à 25°C sur une capacité de 0.588 mm².

3.2 Courants de conduction

Nous venons de voir que les courants transitoires dans l'alumine sont très importants aux faibles champs électriques. La caractérisation des courants de conduction est donc délicate dans ces gammes de champs, puisqu'ils sont « noyés » dans les courants transitoires. Dans le cas d'un film de 7 nm d'épaisseur, nous avons extrait précisément les densités de courant issues de courbes courant-temps mesurées entre 0.5 et 4 V et nous avons tracé les caractéristiques courant-tension correspondantes. Les courants de conduction sont mis en évidence pour des tensions supérieures à environ 3 V (ou des champs

électriques supérieurs à environ 4 MV/cm). En dessous, ils sont trop faibles pour les mesurer dans des temps raisonnables. Cependant, la figure 3.6 montre que l'on peut extrapoler la caractéristique $J_{\text{cond}}(V)$ pour les faibles tensions.

En outre, les mesures de courant entre les faibles et les forts champs électriques ne font pas apparaître d'effet d'épaisseur notable : la figure 3.7 montre que pour un champ électrique donné, les courants de conduction sont sensiblement les mêmes quelle que soit l'épaisseur du diélectrique. On notera que les courants sont plus forts pour les polarisations positives ce qui signifie que l'injection des électrons est favorisée côté électrode inférieure.

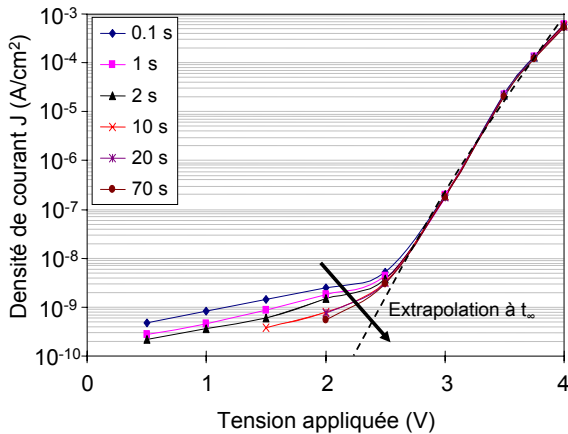


FIG. 3.6 – Caractéristiques $J(V)$ mesurées pour différents temps de polarisation, à 25°C . La courbe en pointillés est l'extrapolation du courant de conduction en régime établi. L'épaisseur d'alumine est de 7 nm.

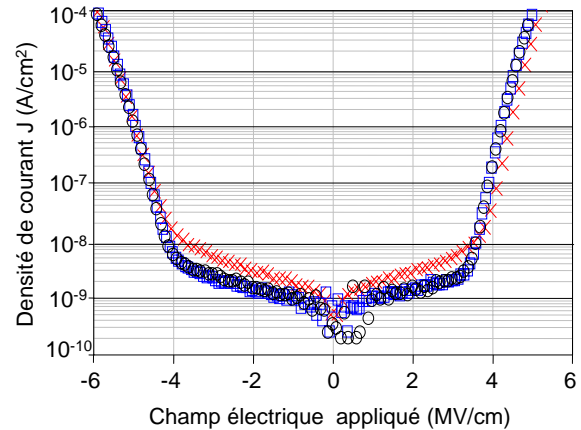


FIG. 3.7 – Caractéristiques J - E mesurées à 25°C pour trois épaisseurs différentes d'alumine : 7 nm (croix), 13 nm (carrés) et 20 nm (cercles). La vitesse de balayage est d'environ 0.4 V/s.

3.3 Modélisation du courant

De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature pour modéliser les courants de fuites dans l'alumine [81, 82, 83]. Le mécanisme tunnel indirect de type Fowler-Nordheim est généralement identifié. Ce mécanisme prévoit que le courant ne dépend pas de la température.

Nous avons identifié au paragraphe précédent les courants de conduction dans l'alumine à 25°C . Nous avons également mesuré le courant qui passe dans l'alumine pour des températures comprises entre 25 et 200°C : la figure 3.8 montre que les caractéristiques $J_{\text{cond}}(V)$ dépendent très peu de la température. Nous avons donc modélisé la conduction dans l'alumine par un mécanisme de Fowler-Nordheim (voir figure 3.9). La dissymétrie des caractéristiques $J(E)$ est modélisée par une différence de hauteur de barrière de 0.25 eV entre les interfaces inférieure et supérieure. Dans la littérature, le travail de sortie du TiN PVD est évalué entre 4.8 et 5.0 eV [84, 85] et l'affinité électronique de l'alumine est de 1.0 eV [82]. Ces valeurs laissent prédire une hauteur de barrière comprise entre 3.8 et 4.0 eV. Or nous avons extrait une hauteur de barrière TiN/ Al_2O_3 beaucoup plus faible (entre 2.10 et 2.35 eV). Ce résultat montre que le mécanisme de conduction dans nos couches d'alumine est plus complexe qu'un simple mécanisme de Fowler-Nordheim. En réalité, les interfaces TiN/ Al_2O_3 sont le siège de défauts et la présence d'états d'interface modifie la

transparence de la couche. Cela revient à modéliser le courant par un mécanisme de type Fowler-Nordheim avec une barrière effective abaissée [86].

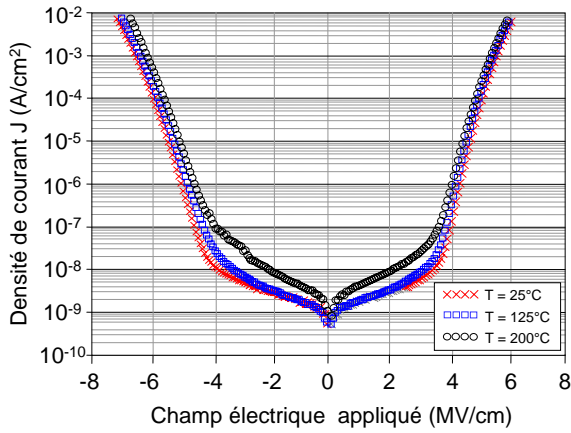


FIG. 3.8 – Caractéristiques $J(E)$ à 25°C, 125°C et 200°C. La vitesse de balayage est d'environ 0.4 V/s. L'épaisseur d'alumine est de 7 nm.

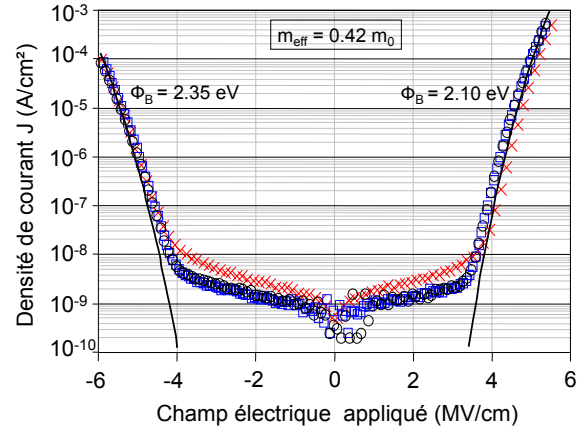


FIG. 3.9 – Caractéristiques $J(E)$ à 25°C : expérience (symboles : voir figure 3.7) versus modèle de Fowler-Nordheim (traits pleins).

4 Mesures de capacités

Nous avons réalisé notre étude de non-linéarité en mesurant les caractéristiques capacité-tension dans différentes conditions. La première partie de notre étude a été réalisée à température et fréquence fixées : lorsque ce n'est pas précisé, les résultats présentés ont été obtenus à 25°C et pour une fréquence de 100 kHz. Dans cette phase de notre étude, nous avons d'abord comparé les résultats obtenus pour différentes épaisseurs d'alumine et nous avons ensuite étudié l'effet de la gamme de tension appliquée sur l'extraction des paramètres. La seconde partie de notre étude s'est concentrée sur l'effet de la température, à fréquence fixée. Enfin nous avons réalisé une étude de l'influence de la fréquence.

Pour chaque mesure, afin de bien distinguer les non-linéarités et le terme à 0 V, nous ne présenterons pas les courbes $C(V)$ directement mais deux courbes distinctes : l'une représentant la capacité à 0 V (c'est-à-dire le paramètre C_0) et l'autre représentant les variations relatives de capacité ΔC .

4.1 Effet de l'épaisseur de Al_2O_3

Pour chacune des trois épaisseurs d'alumine ($d = 7, 13$ et 20 nm), nous avons réalisé une caractérisation $C(V)$ entre ± 2.5 V.

Nous avons calculé précisément la permittivité à 0 V de l'alumine à partir de la figure 3.10 puisque C_0 suit la loi en $1/d$: $\varepsilon(0) = 8.6$.

Les caractéristiques $\Delta C(V)$ pour les trois épaisseurs d'alumine sont présentées sur la figure 3.11. Les mesures ont été faites à des tensions V_{mes} comprises entre ± 2.5 V à une fréquence de 100 kHz et l'extraction des coefficients de linéarité a été faite sur la gamme de tension $V_{extract}$ correspondant à des champs électriques inférieurs ou égaux à 0.8 MV/cm. Les caractéristiques sont modélisées par la loi parabolique simple : $\Delta C(V) = C_1V + C_2V^2$,

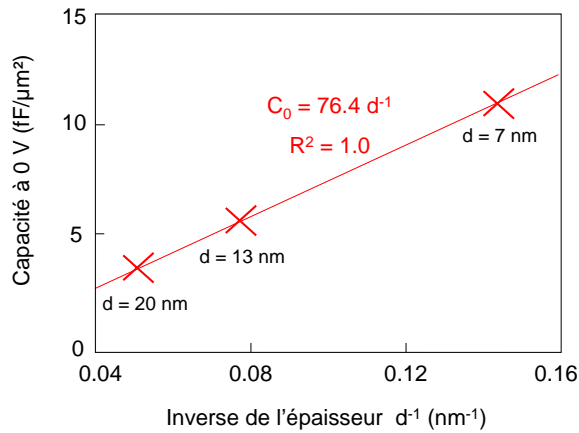


FIG. 3.10 – C_0 en fonction de l'inverse de l'épaisseur d'alumine. Les trois mesures ont été réalisées en un même site de la plaque. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100\text{ kHz}$.

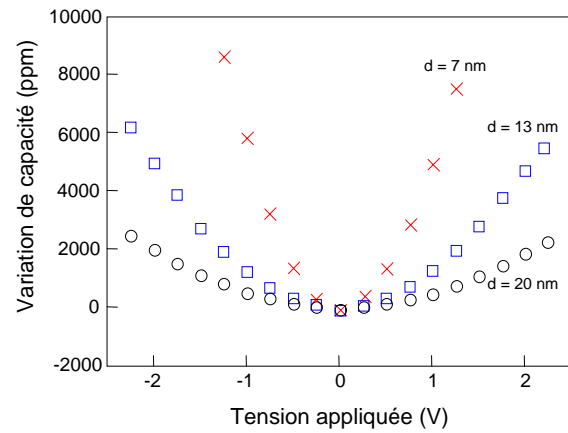


FIG. 3.11 – Variations relatives de capacité mesurées pour trois épaisseurs d'alumine (7, 13 et 20 nm), en fonction de la tension appliquée. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100\text{ kHz}$.

dans laquelle les deux paramètres C_1 et C_2 dépendent de l'épaisseur d'alumine. En particulier, plus le film d' Al_2O_3 est mince, plus la courbure C_2 des caractéristiques $\Delta C(V)$ est élevée. Notons que quelle que soit l'épaisseur d' Al_2O_3 c'est le terme C_2V^2 qui contribue le plus aux variations de capacité.

En plus de tracer les caractéristiques $\Delta C(V)$, nous avons aussi tracé les caractéristiques ΔC en fonction du champ électrique appliqué E puisque E augmente de manière inversement proportionnelle à d . Pour s'affranchir du coefficient C_1 nous avons utilisé la structure de test décrite sur la figure 3.12 : deux capacités MIM voisines et identiques sont connectées en configuration « têtes-bêches » de telle sorte que la capacité équivalente présente deux électrodes strictement identiques. L'intérêt d'une telle structure est d'annuler le coefficient C_1 :

$$C_1 = 0 \quad \text{avec une structure « têtes-bêches »}$$

La figure 3.13 représente les variations de capacité en fonction du champ électrique mesurées sur cette capacité MIM symétrique.

Les caractéristiques $\Delta C(E)$ sont presque identiques pour les trois épaisseurs d'alumine tant que le champ électrique n'est pas trop élevé (typiquement inférieur à 1 MV/cm). Ceci traduit le fait que le coefficient quadratique C_2 est contrôlé par le volume du diélectrique. Dans le cas général, en tenant compte du coefficient C_1 on peut donc modéliser les variations de capacité en fonction du champ électrique E par l'équation 3.2.

$$\begin{aligned} \Delta C &= \alpha E^2 + \beta E \\ \text{où } \alpha &= C_2 d^2 \\ \text{et } \beta &= C_1 d \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sauf mention contraire, on notera que les mesures qui suivent ont été réalisées sur des structures de test classiques pour lesquelles le coefficient linéaire C_1 n'est pas nul a priori.

Les figures 3.13 et 3.14 illustrent le fait que α est quasiment indépendant de l'épaisseur. On extrait sa valeur à partir de la pente de la droite $C_2(d^{-2})$ (figure 3.14) : $\alpha = 2.2 \pm$

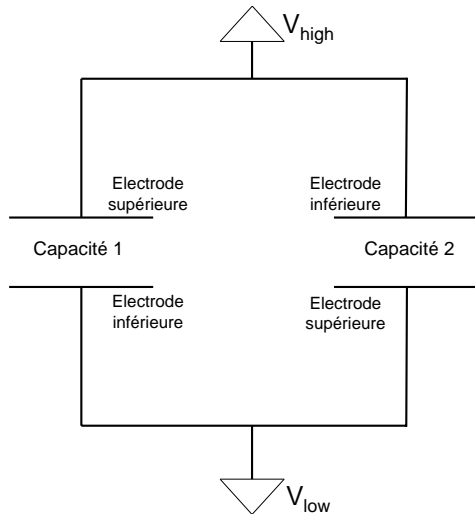


FIG. 3.12 – Schéma électrique de la structure de test « capacités têtes-bêches ».

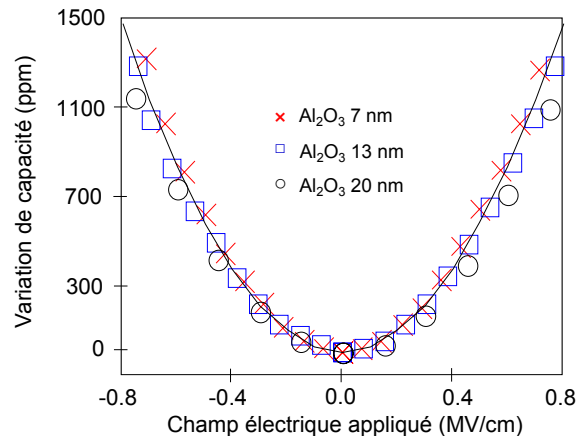


FIG. 3.13 – Variations relatives de capacité mesurées sur la structure « têtes-bêches » en fonction du champ électrique appliqué. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $f = 100 \text{ kHz}$.

$0.2 \times 10^{-3} (\text{MV}/\text{cm})^{-2}$. Notons que pour le film le plus mince ($d = 7 \text{ nm}$), on a mesuré un coefficient C_2 légèrement supérieur à la valeur prévue par la loi linéaire $C_2 = f(d^{-2})$. Ce comportement peut être attribué à des effets d'interface qui deviennent plus importants lorsque les films sont plus minces.

En ce qui concerne le terme linéaire βE dans l'équation (3.2), la figure 3.15 montre une forte dépendance du paramètre β avec l'épaisseur de diélectrique. Ce terme n'est donc pas contrôlé par le volume du diélectrique.

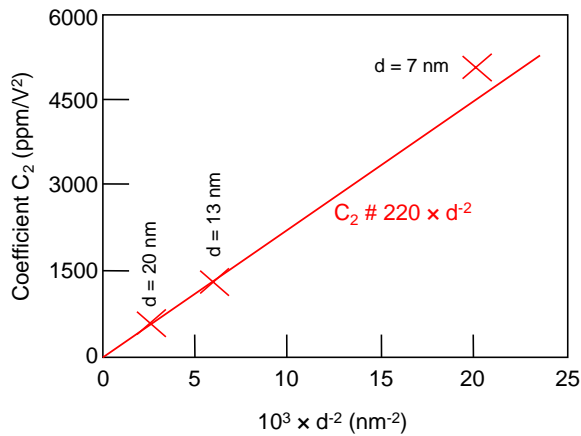


FIG. 3.14 – Coefficient C_2 à 25°C et 100 kHz en fonction de d^{-2} . Les coefficients ont été extraits entre $\pm 0.8 \text{ MV}/\text{cm}$.

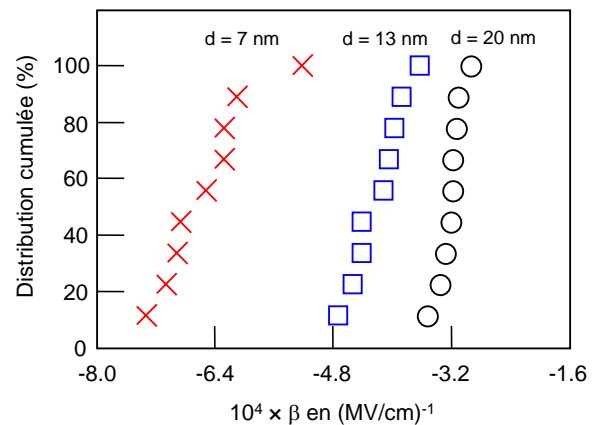


FIG. 3.15 – Distributions cumulées du paramètre β extrait entre $\pm 0.8 \text{ MV}/\text{cm}$ à 25°C et 100 kHz .

Dans le cas de capacités MIM utilisant du SiO_2 comme diélectrique, C. Besset a montré que le décentrage ΔV des caractéristiques $C(V)$ est dû au piégeage de charges dans le diélectrique [87]. Par analogie avec les variations de capacité d'une structure MOS due à une contrainte électrique, on peut modéliser le décentrage ΔV de la caractéristique $C(V)$

en fonction du temps de contrainte par l'équation (3.3) :

$$\Delta V(t) = \phi_{mm} - \frac{Q_{ox}(t)}{C_0(t)} \quad (3.3)$$

où ϕ_{mm} est la différence des travaux de sortie des électrodes, $Q_{ox}(t)$ la quantité de charges piégée dans le diélectrique à l'instant t et $C_0(t)$ la capacité mesurée à 0 V à l'instant t . De cette manière ΔV peut être vu comme la tension de bandes plates d'une capacité MOS. Nous avons réalisé des mesures à courant constant sur des capacités MIM avec de l'alumine de 15 nm d'épaisseur. La surface des capacités est de 20 000 μm^2 . La figure 3.16 montre comment la caractéristique $C(V)$ est déformée après l'application d'un courant constant. Nous avons extrait les paramètres C_0 et ΔV des caractéristiques $C(V)$ réalisées après différents temps de contrainte. La figure 3.17 montre que la capacité à 0 V augmente de manière non négligeable avec la charge injectée (la charge injectée désigne la charge traversant réellement le diélectrique).

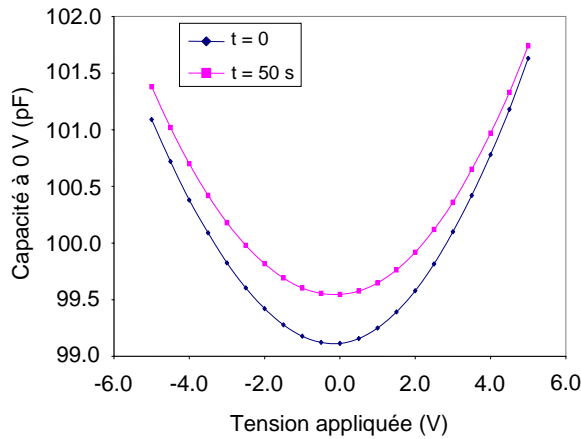


FIG. 3.16 – Caractéristiques $C(V)$ à 25°C et 100 kHz avant et après l'application du courant constant ($J = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$). L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

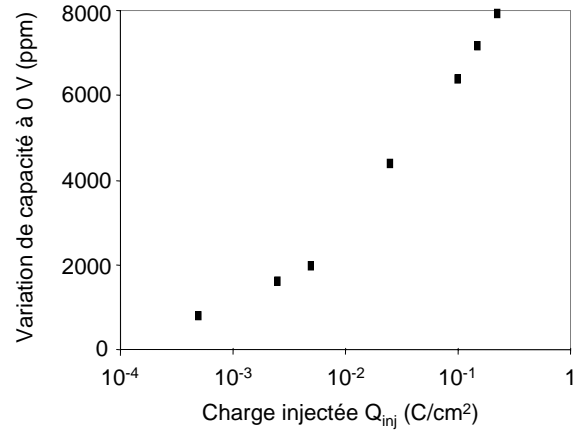


FIG. 3.17 – Variation relative de la capacité à 0 V en fonction de la charge injectée à 25°C et 100 kHz. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

L'effet de la contrainte sur le décentrage des $C(V)$ est présenté sur la figure 3.18 : l'injection de porteurs tend à rendre la caractéristique $C(V)$ plus symétrique : $|\Delta V|$ diminue lorsque Q_{inj} augmente. En utilisant l'équation (3.3), nous avons extrait la densité de charge piégée dans l'alumine en supposant nulle la différence de travaux de sortie ϕ_{mm} , les électrodes étant toutes les deux en TiN. La figure 3.19 montre que l'injection de porteurs favorise le dépiégeage de charges (Q_{ox} diminue lorsque Q_{inj} augmente).

Comme dans l'oxyde de silicium, ces résultats montrent donc que ΔV est lié au piégeage de charges dans le diélectrique. En vérifiant au préalable que la contrainte en courant modifie peu le coefficient α comparativement au coefficient β (voir tableau 3.4) et en se rappelant que $\Delta V = -\frac{d\beta}{2\alpha}$, on peut donc conclure que le coefficient β est lié aux charges piégées dans les défauts de l'alumine.

4.2 Effet de la gamme de tension

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que pour des champs électriques appliqués pas trop élevés (typiquement inférieurs à 1 MV/cm), les non-linéarités de capacité

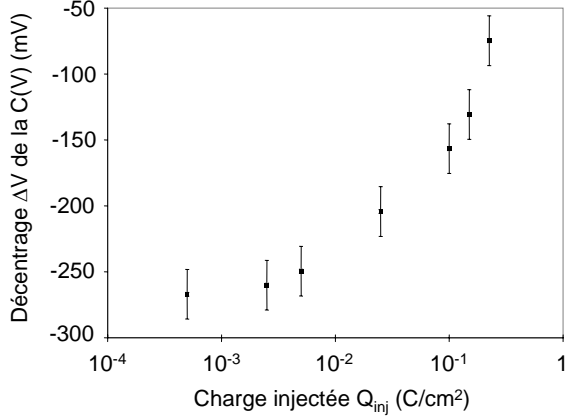


FIG. 3.18 – Décentrage de la caractéristique $C(V)$ de l'alumine en fonction de la charge injectée. $d = 15$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100$ kHz.

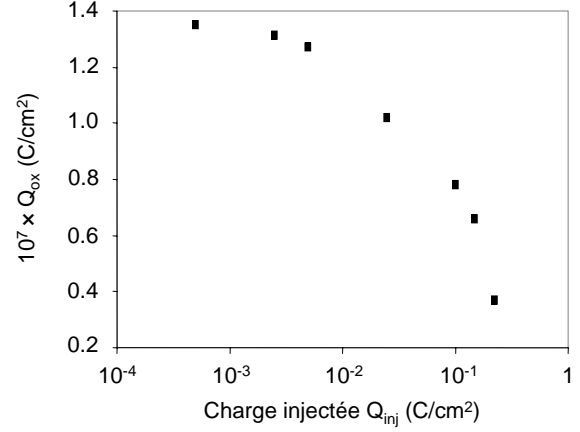


FIG. 3.19 – Densité de charge piégée à 25°C dans un film d'alumine de 15 nm d'épaisseur en fonction de la charge injectée.

	α (MV/cm) $^{-2}$	β (MV/cm) $^{-1}$
$t = 0$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$7.67 \cdot 10^{-4}$
$t = 300$ s	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$3.04 \cdot 10^{-4}$

$V_{\text{extract}} = 5$ V, $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz

TAB. 3.4 – Paramètres de linéarité avant et après stress à $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm 2 .

se caractérisent par deux coefficients α et β . D'après ce que nous avons vu, la permittivité effective de l'alumine peut donc s'écrire :

$$\varepsilon_{eff}(E) = \begin{cases} \varepsilon(0) \times (\alpha E^2 + 1) & \text{sans charge extrinsèque} \\ \varepsilon(0) \times (\alpha E^2 + \beta E + 1) & \text{en présence de charges extrinsèques} \end{cases} \quad (3.4)$$

α étant une constante intrinsèque à l'alumine de l'ordre de 2.2×10^{-3} (MV/cm) $^{-2}$ tandis que β n'est pas constant mais dépend de la quantité de charges présente dans le diélectrique.

Lorsque le champ n'est pas trop élevé, le développement de ε_{eff} au deuxième ordre en E doit suffire pour caractériser les non-linéarités de permittivité de l'alumine exempt de charges. Qu'en est-il pour des champs plus forts ?

Dans un premier temps, on a observé une forte dépendance du paramètre α avec la gamme de champ électrique : α décroît linéairement avec E_{mes} (figure 3.20).

Le modèle parabolique n'est donc plus applicable pour des champs supérieurs à environ 1 MV/cm. En fait, ce modèle n'est pas seulement mis en défaut par le fait que α (ou C_2) varie suivant la gamme de tension appliquée, mais surtout par le fait qu'il ne modélise plus correctement les caractéristiques $\Delta C(V)$ pour les fortes tensions.

Par exemple dans le cas d'un film mince d'épaisseur $d = 7$ nm, la figure 3.21 montre que le modèle parabolique est valide pour $V_{\text{mes}} = 0.5$ V. En revanche, la courbe $\Delta C(V)$ n'est plus parabolique pour $V_{\text{mes}} = 3$ V.

Néanmoins, on vérifie que le modèle parabolique reste valide pour $E_{\text{mes}} \leq 1$ MV/cm : nous avons extrait α entre $\pm E_{\text{extract}} = 0.7$ MV/cm des mesures faites entre $\pm E_{\text{mes}}$. La figure 3.22 illustre le pire cas $d = 7$ nm et montre que α ne varie pas de manière significative

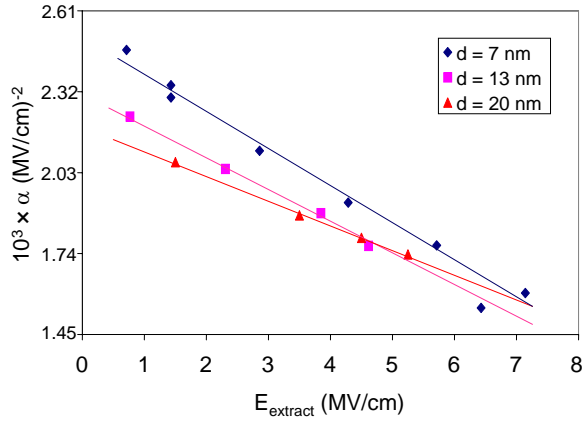


FIG. 3.20 – Paramètre α extrait du modèle parabolique en fonction de E_{extract} . $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100\text{ kHz}$.

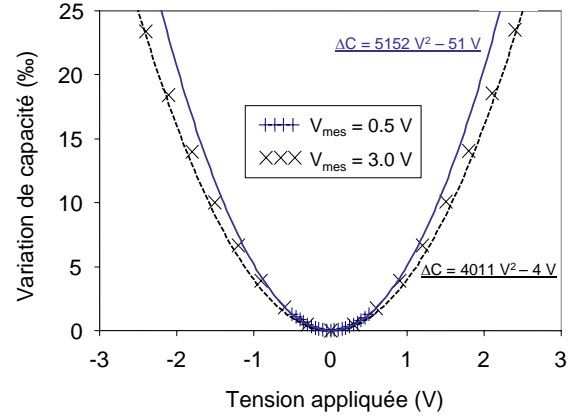


FIG. 3.21 – Caractéristiques $\Delta C(V)$ pour $V_{\text{mes}} = 0.5\text{ V}$ (++) et 3.0 V (x x). En trait plein : modèle pour $V_{\text{mes}} = 0.5\text{ V}$; en tirets modèle pour $V_{\text{mes}} = 3.0\text{ V}$.

sur toute la gamme de E_{mes} étudiée. La gamme de tension de mesure ne perturbe donc pas l'extraction du coefficient quadratique faite entre $\pm E_{\text{extract}}$.

Le développement de ε_{eff} au deuxième ordre en E n'est donc plus suffisant pour rendre

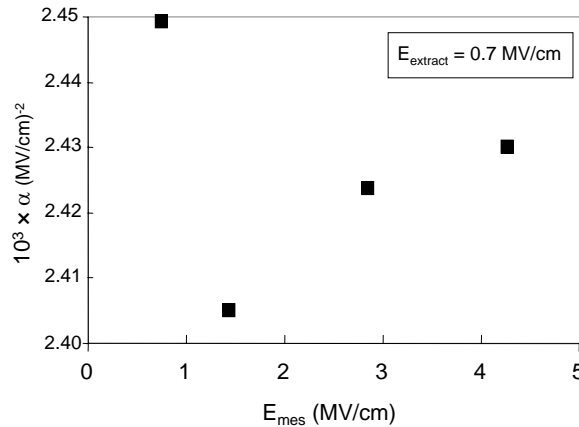


FIG. 3.22 – Paramètre α à 25°C et 100 kHz en fonction de E_{mes} . L'extraction a été réalisée pour $E_{\text{extract}} = 0.7\text{ MV/cm}$.

compte des résultats expérimentaux lorsque $E > 1\text{ MV/cm}$. Nous avons donc poursuivi le développement à l'ordre pair supérieur et étudié la validité d'un tel modèle. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier s'il faut ou non généraliser à l'ordre quatre le modèle de permittivité de l'alumine pour caractériser les non-linéarités de capacité en tension.

4.3 Existence d'un terme d'ordre quatre ?

Pour des champs électriques trop élevés, les équations (3.2) et (3.4) ne sont plus valides. Mais rien ne nous empêche de généraliser ces équations à l'ordre quatre et d'écrire :

$$\varepsilon_{\text{eff}}(E) = \varepsilon(0) \times (\alpha'E^4 + \beta'E^3 + \alpha E^2 + \beta E + 1) \quad (3.5)$$

La figure 3.23 montre que le terme $\beta'E^3$ est toujours faible devant βE et largement négligeable devant les termes d'ordre pair $\alpha'E^4$ et αE^2 .

En ce qui concerne le terme d'ordre quatre, on peut penser que le paramètre α' est une constante intrinsèque à la permittivité du diélectrique, comme c'est le cas pour α . Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé pour les trois épaisseurs d'alumine, les valeurs du paramètre α extraites du modèle parabolique (modèle d'ordre deux donné par l'équation (3.4)) à celles extraites du modèle d'ordre quatre (donné par l'équation (3.5)). Cependant la figure 3.24 montre que la dépendance du paramètre α avec l'épaisseur est plus forte avec le modèle d'ordre quatre qu'avec le modèle parabolique. L'extraction du coefficient quadratique avec le modèle d'ordre quatre n'est donc ni plus précise ni plus rigoureuse qu'avec le modèle parabolique.

D'autre part la figure 3.25 montre que α' n'est pas constant quelle que soit l'épaisseur

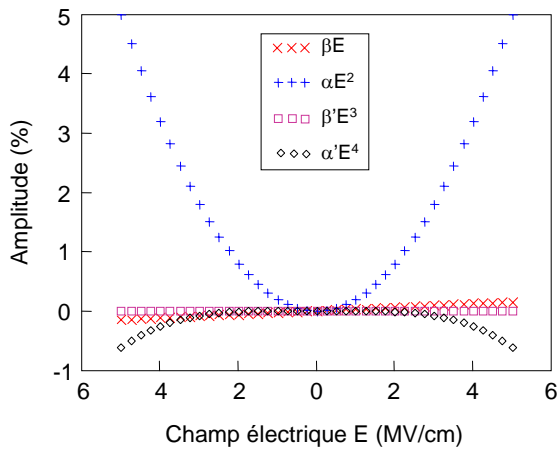


FIG. 3.23 – Amplitude des termes d'ordre 1, 2, 3 et 4 en fonction du champ électrique. Les paramètres α , α' , β et β' ont été extraits pour $V_{\text{extract}} = 4$ V. $d = 7$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100$ kHz.

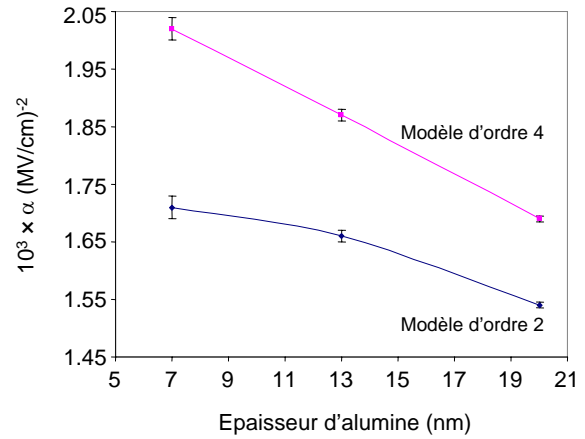


FIG. 3.24 – Coefficient quadratique α à 25°C et 100 kHz en fonction de l'épaisseur d'alumine. Pour $d = 7$ nm : $V_{\text{extract}} = 4$ V ; pour $d = 13$ nm : $V_{\text{extract}} = 7$ V ; pour $d = 20$ nm : $V_{\text{extract}} = 13$ V.

d'alumine. Contrairement au coefficient quadratique, le paramètre α' que nous avons extrait n'est pas contrôlé par le volume du diélectrique. Néanmoins, avec le modèle d'ordre quatre la dépendance en V_{mes} du coefficient quadratique α est sensiblement atténuée (voir l'exemple $d = 7$ nm sur la figure 3.26).

Jusqu'à présent, nous avons mis en évidence un coefficient quadratique α , contrôlé par le volume du diélectrique. La valeur de ce coefficient dépend fortement de la gamme de tension sur laquelle il est extrait. Ceci nous a laissé prédire l'existence d'un terme d'ordre quatre dans l'expression de la permittivité de l'alumine. En prenant en compte ce terme nous avons montré que la dépendance de α avec V_{mes} est atténuée. Retenons que pour caractériser les non-linéarités de capacité en tension, il faut réaliser un balayage sur des tensions V_{mes} inférieures à la tension de claquage du diélectrique et extraire les coefficients α et β du modèle parabolique entre les tensions $\pm V_{\text{extract}}$, correspondant à des champs électriques faibles, typiquement inférieurs à 1 MV/cm.

Que pouvons-nous conclure de ces résultats ? Pour les forts champs électriques, on peut penser que plusieurs mécanismes de polarisation coexistent. Des effets aux interfaces peuvent par exemple ne contribuer significativement que pour des champs suffisants et

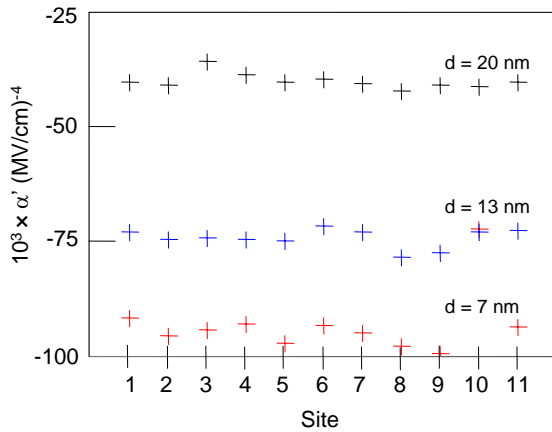


FIG. 3.25 – Effet de l'épaisseur d sur le paramètre α' . Les $C(V)$ ont été réalisées à 25°C et 100 kHz en 11 sites différents, pour $V_{\text{mes}} = 4.0\text{ V}$ pour $d = 7\text{ nm}$, 7.0 V pour $d = 13\text{ nm}$ et 13.0 V pour $d = 20\text{ nm}$.

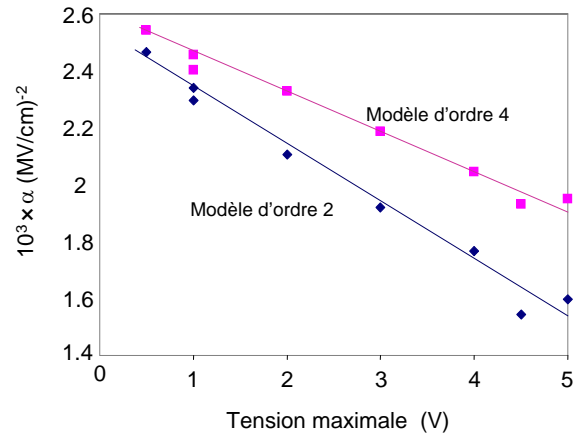


FIG. 3.26 – Paramètre α en fonction de V_{extract} . Comparaison des extractions issues des modèles d'ordre 2 et 4 dans le cas $d = 7\text{ nm}$. $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100\text{ kHz}$.

rien ne dit qu'ils aient la même amplitude quelle que soit l'épaisseur d'alumine. Ceci expliquerait pourquoi le paramètre α' ne serait pas le même pour chacune des épaisseurs.

4.4 Effet de la température

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats des caractérisations $C(V)$ réalisées à différentes températures. Sauf mention contraire, les mesures ont été réalisées à fréquence fixe : $f = 100\text{ kHz}$.

4.4.1 Caractéristiques à 0 V

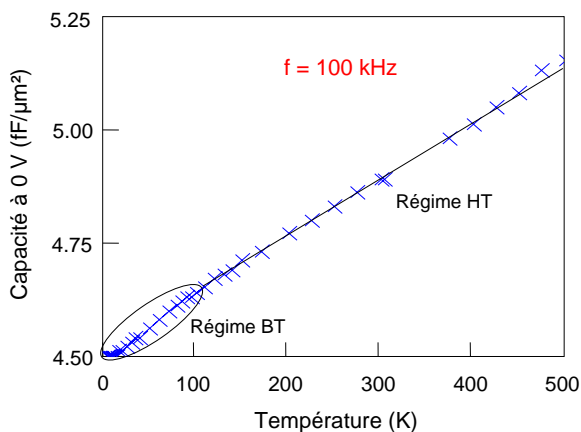


FIG. 3.27 – Capacité à 0 V mesurée entre 4.2 et 500 K. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

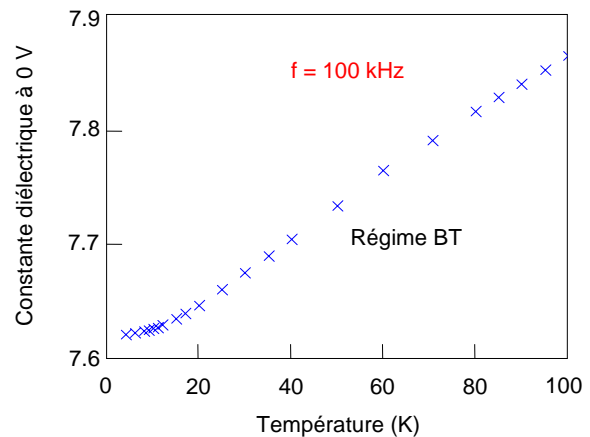


FIG. 3.28 – Constante diélectrique de l'alumine entre 4.2 et 100 K, extraite des mesures de capacité à 0 V.

Les mesures à 0 V montrent que C_0 augmente de manière continue entre 4.2 et 500 K. On met en évidence l'existence de deux régimes différents (figure 3.27) :

1. un régime aux basses températures (BT) ($T \leq 100$ K) pour lequel la constante diélectrique augmente fortement sauf pour $T \leq 20$ K où on observe une saturation de la permittivité (figure 3.28).
2. un régime linéaire aux hautes températures (HT) ($T \geq 100$ K) pour lequel on modélise la permittivité par l'équation (3.6) :

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(0) (1 + T_{cc} \times T), \quad (3.6)$$

dans laquelle T_{cc} est le coefficient en température de la permittivité. A partir de la figure (3.27) on extrait :

$$T_{cc} = 270 \text{ ppm/K}$$

D'après la loi de Gevers [88, 89], plus le niveau de pertes diélectriques dans un matériau diélectrique est élevé plus le coefficient T_{cc} est élevé. La loi de Gevers est une relation semi-empirique reliant le coefficient en température T_{cc} , la permittivité ε et le coefficient de dissipation $\tan \delta$ d'un diélectrique. On donne une expression simplifiée de la loi de Gevers dans l'équation (3.7).

$$T_{cc} = A \tan \delta - \alpha_{th} \varepsilon \quad (3.7)$$

A étant une constante et α_{th} le coefficient linéaire de dilatation thermique du matériau. Pour nos échantillons d'alumine, on a mesuré un facteur de dissipation de l'ordre de 0.4 % entre 10 et 100 kHz à 25°C pour $T_{cc} = 270$ ppm/K. Ce résultat est cohérent avec les résultats publiés dans [89] mais n'est pas en accord avec les mesures de K.-H. Allers [19] (voir tableau 3.5).

Source	$\tan \delta$ (*)	T_{cc} (ppm/K)
[19]	$2.5 \cdot 10^{-3}$	40
[89]	$< 10^{-3}$	150
Nos mesures	$4 \cdot 10^{-3}$	270
[89]	$8 \cdot 10^{-3}$	500

(*) à 298 K, entre 10 kHz et 100 kHz

TAB. 3.5 – Coefficient en température de l'alumine suivant le niveau de pertes.

De nombreuses lois empiriques existent pour déterminer la valeur du coefficient en température de la permittivité des matériaux diélectriques [88, 89, 90], mais les origines physiques de la dépendance en température de la permittivité de ces matériaux sont rarement discutées dans la littérature.

Dans le cas de l'oxyde d'hafnium par exemple, C. Zhu a attribué les variations de capacité à l'injection de porteurs libres dans le diélectrique [21]. Son modèle est inspiré du modèle de polarisation de charge d'espace de Blonkowski et al. [48] : il est basé sur la dépendance en température du nombre de porteurs $n(T)$ qui traverse le film d' HfO_2 par émission thermoïonique :

$$n(T) \propto T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e \cdot \Phi_0}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

n_0 étant la densité de porteurs à 0 K, Φ_0 la hauteur de barrière Schottky et k_B la constante de Boltzmann.

Cette interprétation n'est pas applicable à l'alumine puisque la conduction du courant y est due au passage d'électrons par effet tunnel avec une amplitude indépendante de la température.

Plus vraisemblablement, on peut penser que l'augmentation linéaire de la permittivité de l'alumine (et même celle d'autres diélectriques de moyenne permittivité d'ailleurs) est une propriété due aux phénomènes de polarisation.

Cette supposition s'appuie sur les résultats des travaux de F. Ninio dans les années soixante [91]. Il a calculé théoriquement la dépendance en température de la permittivité du chlorure de sodium NaCl en prenant uniquement en compte le phénomène de polarisation ionique et a montré que cela suffisait pour être en accord avec l'expérience :

$$T_{cc \text{ theo}} = 550 \text{ ppm/K} \simeq T_{cc \text{ exp}} = 570 \text{ ppm/K}$$

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous discutons plus en détails de la validité d'une telle interprétation.

4.4.2 Effet de la température sur les caractéristiques $C(V)$

Les caractéristiques capacité et conductance en fonction de la tension appliquée ont été mesurées sur une capacité avec de l'alumine d'épaisseur 15 nm, entre 4.2 et 500 K à 100 kHz, pour des tensions comprises entre ± 5 V. La figure 3.29 montre que les non-linéarités de capacité sont fortement activées avec la température.

Dans tout le manuscrit, nous avons présenté les variations en tension de la capacité c'est-à-dire de la partie réelle de la permittivité du matériau. Or pour chaque mesure de capacité, on mesure la partie réelle et la partie imaginaire d'une impédance complexe. On rappelle que nos mesures étant réalisées en mode $C//G$, la partie réelle correspond à la constante diélectrique et la partie imaginaire aux pertes diélectriques et aux courants de conduction. La figure 3.30 donne des exemples de caractéristiques conductance en fonction de la tension pour différentes températures. Comme les courbes $C(V)$, on notera que les courbes $G(V)$ sont paraboliques, avec une concavité positive. Néanmoins, les variations de conductance sont beaucoup plus importantes que les variations de capacité. De même que pour la capacité les variations de conductance sont fortement activées avec la température. Quelle que soit la température, les courbes $\Delta C(V)$ sont bien modélisées par des paraboles et l'extraction des coefficients de linéarité entre ± 5 V montre que, non seulement C_2 est activé avec la température mais également C_1 : on met en évidence une température $T_1 = 375$ K pour laquelle C_1 atteint un maximum de 414 ppm/V avant de chuter jusqu'à 0 ppm/V à 500 K (figure 3.31) et une température $T_2 = 450$ K au-dessus de laquelle C_2 n'augmente plus (figure 3.32).

Étant donnée la différence d'activation des deux paramètres de linéarité, nous nous sommes aussi intéressés à l'activation en température du paramètre ΔV qui caractérise le décalage en tension des caractéristiques $C(V)$. La figure 3.33 montre que le décentrage des courbes $C(V)$ est globalement constant ($|\Delta V| \simeq 200$ mV) jusque 400 K environ. Au-delà de 400 K, $|\Delta V|$ décroît fortement et à 500 K la courbe $C(V)$ est parfaitement centrée en 0 V (figure 3.34).

Par analogie avec les paramètres des courbes $C(V)$, on peut définir deux coefficients G_0 et G_2 qui caractérisent respectivement la conductance à 0 V et la concavité des courbes $G(V)$. On notera que ces coefficients sont tous deux activés en température comme le montrent les figures 3.35 et 3.36.

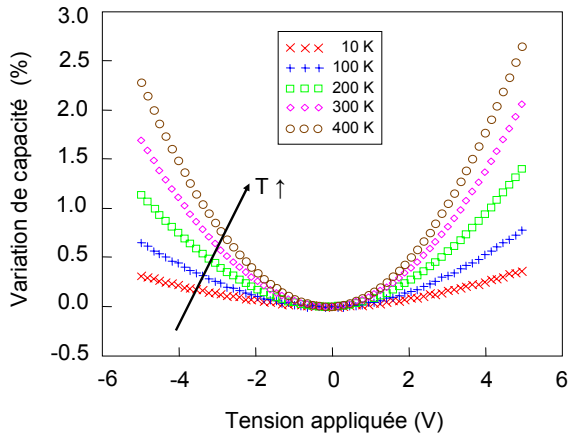


FIG. 3.29 – Caractéristiques $\Delta C(V)$ pour différentes températures. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz.

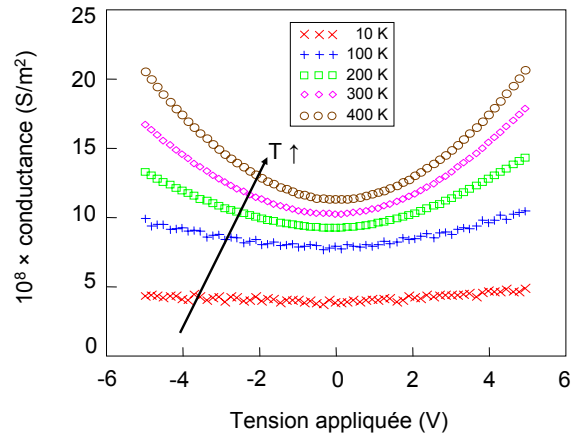


FIG. 3.30 – Caractéristiques $G(V)$ pour différentes températures. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz.

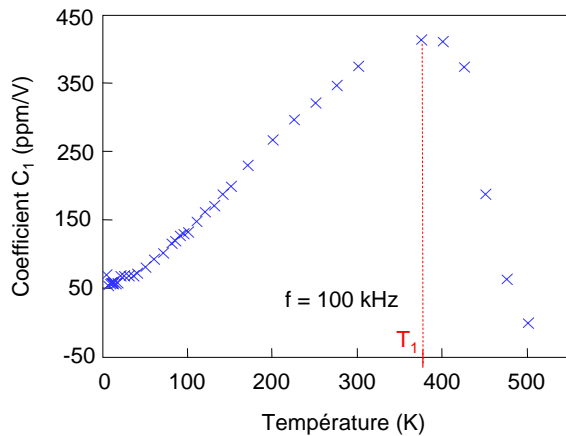


FIG. 3.31 – Coefficient C_1 extrait entre ± 5 V en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

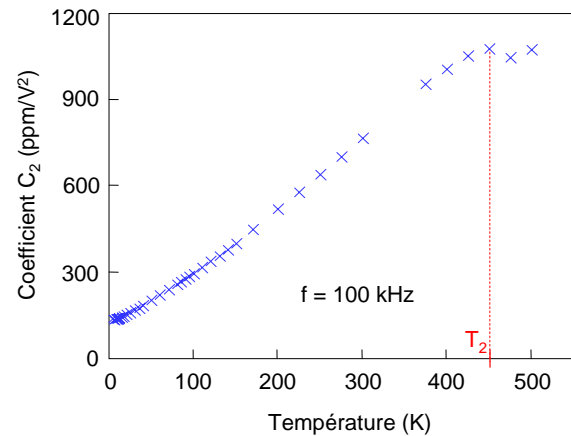


FIG. 3.32 – Coefficient C_2 extrait entre ± 5 V en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

Il est difficile d'interpréter le comportement des courbes $C(V)$ et $G(V)$ avec la température puisqu'aucune étude n'a jamais été publiée pour ce type de matériau. Néanmoins, comme pour C_0 , on peut penser que la dépendance en température des coefficients G_0 , C_2 et G_2 est une propriété intrinsèque de la permittivité complexe de l'alumine.

En fin de chapitre, nous présenterons un modèle qui décrit la partie réelle de la permittivité complexe en fonction du champ électrique et de la température. On verra qu'il sera alors possible de relier la dépendance en température des coefficients C_0 et C_2 aux propriétés physiques du diélectrique.

4.5 Effet de la fréquence

En général, l'étude des diélectriques passe par une analyse de l'effet fréquence sur la mesure de permittivité. Nous allons donc présenter les principales dépendances fréquentielles des paramètres qui caractérisent la $C(V)$ d'une capacité MIM à base d'alumine.

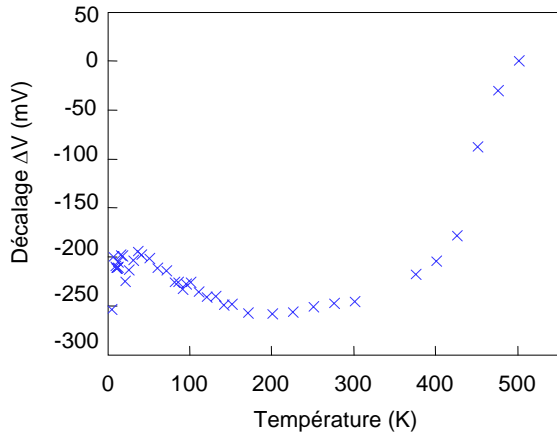


FIG. 3.33 – Décalage en tension des caractéristiques $C(V)$ en fonction de la température. La fréquence de mesure a été fixée à 100 kHz.

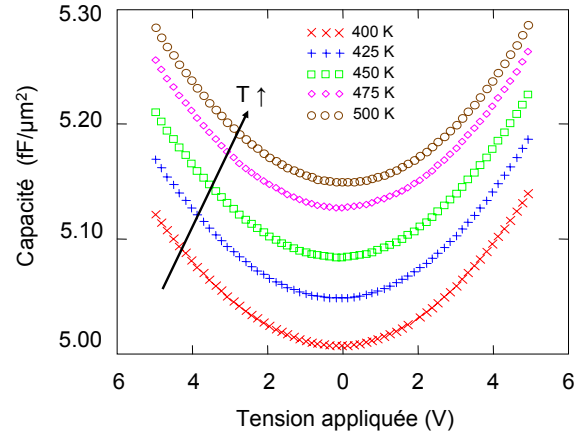


FIG. 3.34 – Caractéristiques $C(V)$ entre 400 et 500 K. La fréquence de mesure est de 100 kHz. En passant de 400 à 500 K, le décentrage des courbes est atténué.

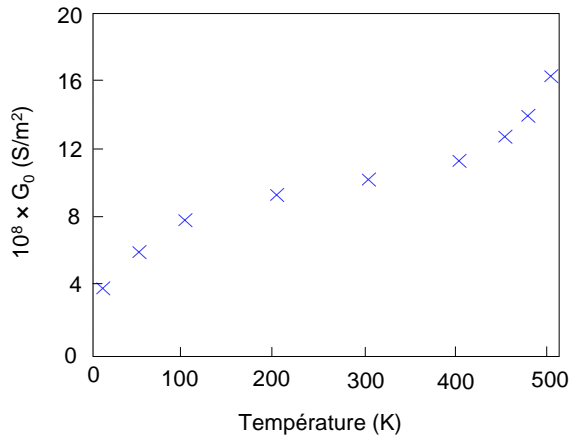


FIG. 3.35 – Conductance mesurée à 0 V en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz.

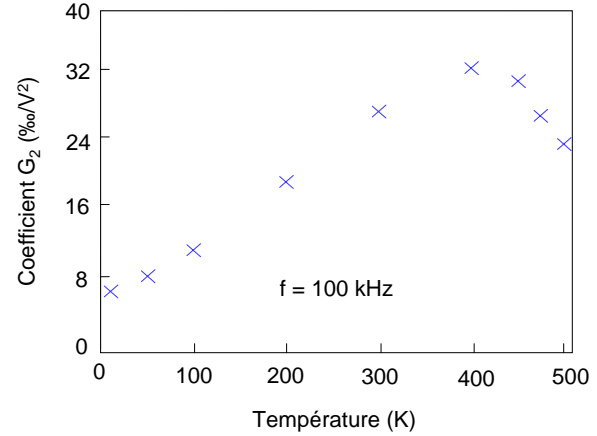


FIG. 3.36 – Coefficient G_2 en fonction de la température extrait entre ± 5 V. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz.

4.5.1 Caractéristiques à 0 V

La permittivité et les pertes diélectriques de l'alumine ont été mesurées à 0 V pour des fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^5 Hz. Les mesures ont été réalisées au moyen d'un spectroscope de type *alpha-A* fabriqué par NOVOCONTROL.

Aux basses fréquences, la figure 3.37 montre que la permittivité de Al_2O_3 augmente pour des températures supérieures à 200°C . Pour les mêmes conditions de fréquence et de température, les pertes diélectriques augmentent également (figure 3.38). Ceci est caractéristique d'un phénomène de relaxation diélectrique. Le même type de comportement a déjà été observé dans des films de Ta_2O_5 et de BaSrTiO_3 . Il a été attribué à la présence de lacunes d'oxygène qui, sous l'effet du champ électrique dû au signal alternatif basse fréquence, migrent dans le diélectrique : on assiste ainsi à une relaxation de type charge d'espace [92]. Dans l'alumine amorphe, une migration lente mais activée en température

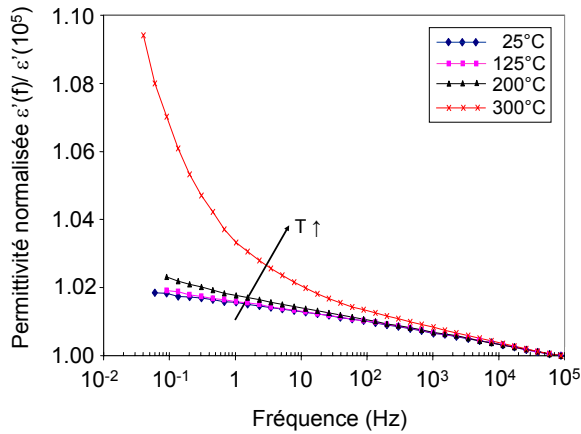


FIG. 3.37 – Partie réelle de la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence.

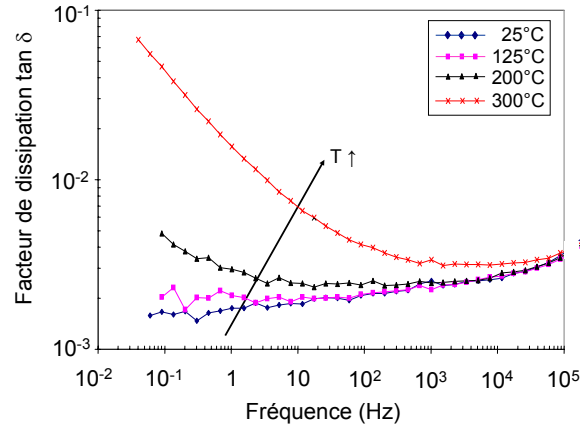


FIG. 3.38 – Facteur de dissipation en fonction de la fréquence.

de lacunes d'oxygène pourrait donc expliquer l'augmentation de la permittivité aux très basses fréquences.

Notons que nous n'observons pas directement de pics de pertes sur les caractéristiques $\tan \delta(f)$ puisque nous n'avons pas pu faire de mesures pour des fréquences inférieures à 10^{-2} Hz (les maxima de pertes diélectriques devant apparaître à ces fréquences).

Pour des conditions normales de fréquence et de température ($f \geq 10^3$ Hz et $T \leq 200^\circ\text{C}$), les figures 3.37 et 3.38 font apparaître :

- une faible décroissance avec la fréquence de ε' avec une pente de l'ordre de 0.5-0.6 % par décade.
- un niveau de pertes diélectriques indépendant de la fréquence :

$$\tan \delta \simeq 0.4\% \quad \text{entre } 10^4 \text{ et } 10^5 \text{ Hz}$$

Dans la littérature, ce type de réponse est connu sous le nom de « pertes plates » (« flat loss » en anglais [93]) puisque les variations de la permittivité complexe avec la fréquence sont faibles voir négligeables. L'origine de ces « pertes plates » n'est pas clairement identifiée. Néanmoins Gevers et Garton les ont attribuées à des défauts situés soit dans le volume du diélectrique, soit aux interfaces métal/diélectrique [94, 95]. Dans le tableau 3.6, on donne une comparaison pour différents matériaux des deux principaux paramètres caractérisant une relaxation diélectrique (pente de la courbe $\varepsilon'(f)$ et facteur de dissipation).

Matériau	Pente de $\varepsilon'(f)$ (*)	$\tan \delta$ (*)
Al_2O_3	$3 \cdot 10^{-3}$ par décade	$4 \cdot 10^{-3}$
Ta_2O_5	$1.8 \cdot 10^{-3}$ par décade	$1 \cdot 10^{-3}$
Si_3N_4	nulle	$3 \cdot 10^{-4}$

(*) à 298 K, entre 10 kHz et 100 kHz

TAB. 3.6 – Comparaison des principales propriétés fréquentielles de la permittivité de diélectriques intégrés dans des capacités MIM .

4.5.2 Effet de la fréquence sur les caractéristiques $C(V)$

Nous venons de montrer que l'alumine est un matériau présentant des pertes importantes, relativement à d'autres diélectriques utilisés dans des capacités MIM. Il n'est pas activé en température jusqu'à 200°C, mais au-delà ses lacunes en oxygène contribuent à augmenter sa permittivité aux très basses fréquences. Nous allons maintenant nous intéresser aux variations de non-linéarité de permittivité avec la fréquence. Nous avons limité notre étude à la gamme 1 kHz - 1 MHz pour laquelle aucun mécanisme extrinsèque de polarisation n'a été identifié, d'après le paragraphe précédent.

Les figures 3.39 et 3.40 montrent que la concavité des caractéristiques $C(V)$ est fortement atténuée lorsque la fréquence de mesure augmente. A titre de comparaison, on donne les variations des paramètres C_0 et C_2 sur la figure 3.40 : entre 1 kHz et 1 MHz la permittivité à 0 V diminue de 1% alors que son coefficient quadratique diminue de 50%.

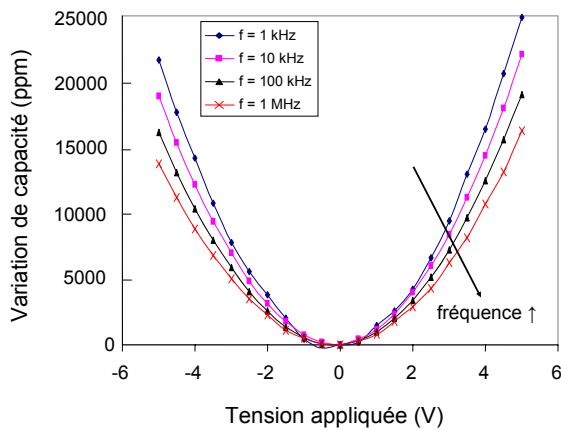


FIG. 3.39 – Variations de capacité mesurées entre ± 5 V à différentes fréquences. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm. La température est de 25°C.

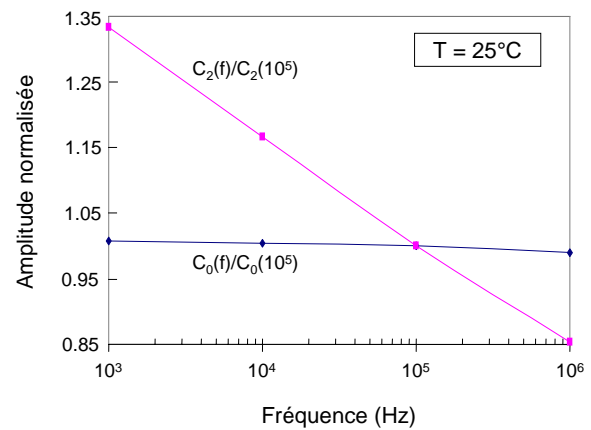


FIG. 3.40 – Spectres en fréquence des paramètres C_0 et C_2 normalisés par rapport à 100 kHz. Les paramètres sont extraits des mesures de la figure 3.39.

4.6 Conclusions

Dans cette partie, nous avons exposé les principales propriétés de la permittivité de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et de ses non-linéarités. En dehors des trois paramètres C_0 , C_1 et C_2 introduits au chapitre 3, d'autres paramètres ont été introduits. La dépendance en température de la permittivité à 0 V a été caractérisée par le coefficient T_{cc} dont on a montré que l'amplitude (270 ppm/K) était en accord avec la loi de Gevers.

Nous avons montré que le coefficient C_1 qui caractérise le décentrage ΔV de la courbe $C(V)$, est lié à des charges présentes dans le diélectrique. Nous avons également vu que l'amplitude du coefficient quadratique C_2 dépend de la gamme de tension, mais que pour les faibles champs électriques (typiquement inférieurs à 1 MV/cm), l'approximation $\varepsilon(E) = \alpha E^2$ où $\alpha = C_2 d^2$ est valide. Ceci signifie que le coefficient quadratique C_2 est contrôlé par le volume du diélectrique. On peut retenir une valeur typique de $2 \cdot 10^{-3} (\text{MV/cm})^{-2}$ pour α , qui donne un bon ordre de grandeur des variations de la permittivité de l'alumine avec le champ électrique appliqué à température ambiante.

En outre, les non-linéarités de permittivité sont fortement activées avec la température : ainsi quelle que soit la gamme de tension, le coefficient quadratique C_2 et donc α augmente

de plus d'une décade entre 4.2 et 500 K. Quant au décentrage de la $C(V)$, il ne change pas aux basses températures, mais tend à s'annuler pour des températures supérieures à 400 K.

Enfin, les spectres en fréquence ont montré que les lacunes d'oxygène présentes dans l'alumine amorphe, contribuent à augmenter la permittivité à 0 V uniquement aux très basses fréquences et hautes températures. Aux fréquences usuelles (typiquement entre 1 kHz et 1 MHz), le mécanisme de polarisation de charge d'espace n'apparaît plus sur les spectres à 0 V mais, en revanche, la dépendance du coefficient quadratique avec la fréquence est importante : à température ambiante, la pente du spectre $C_2(f)$ est de l'ordre de 12% par décade contre 0.3% par décade pour $C_0(f)$.

5 Interprétation des résultats

Les résultats présentés dans l'étude expérimentale ont montré qu'il est difficile de tirer des conclusions franches, pour chacun des paramètres de non-linéarité de la permittivité de l'alumine. Par exemple, on n'a pas pu extraire de paramètres α et α' constants pour caractériser les termes d'ordre pair.

En plus de l'effet champ électrique, nous avons également mis en évidence un très fort effet température sur les propriétés diélectriques de l'alumine. La principale originalité de notre travail réside dans l'étude des non-linéarités : deux résultats importants ont été établis.

Premièrement, le coefficient C_2 (ou α) est positif et deuxièmement il augmente très fortement avec la température.

Nous avons voulu trouver l'origine physique de ces résultats. Nous avons donc modélisé analytiquement l'effet de la température et du champ électrique sur la permittivité. Dans la suite de ce chapitre, nous exposons deux interprétations différentes qui rendent en partie compte des principaux résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe 4.4.

5.1 Modèle dipolaire

Pour expliquer la forte dépendance en température de la permittivité de l'alumine, nous avons d'abord adopté une approche dipolaire. En effet, par comparaison aux autres mécanismes de polarisation, les mécanismes dipolaires sont généralement ceux qui sont les plus dépendants de la température [51].

Nous avons donc proposé un modèle dans lequel nous avons considéré les particules comme des entités polaires polarisables, où les mécanismes de polarisation électronique, ionique et dipolaire coexistent [96].

Dans cette partie, le modèle sera comparé aux résultats expérimentaux obtenus avec les capacités MIM utilisant de l'alumine d'épaisseur 15 nm. Afin de ne pas mélanger les notations, on caractérisera les non-linéarités au moyen du coefficient C_2 plutôt que du coefficient α .

5.1.1 Modélisation

5.1.1.a Aspects théoriques

Dans ce modèle, nous notons N la quantité de ces particules par unité de volume, μ_0 leur moment dipolaire permanent et α leur polarisabilité totale (à ne pas confondre avec le coefficient quadratique de la permittivité défini au paragraphe 4.1). On retiendra que, la polarisabilité totale inclut à la fois la polarisabilité électronique et la polarisabilité ionique. La polarisabilité totale est en fait un tenseur de rang 2 dont on note α_i ($i = x, y, z$) les termes diagonaux. L'expression générale de la permittivité d'un tel milieu a déjà été développée dans divers ouvrages de physique des diélectriques (voir par exemple la référence [45]) mais nous rappelons quand même brièvement le principe du calcul.

En adoptant la notation de la figure 3.41, la composante longitudinale $\mu_{//}$ du moment électrique total ainsi que l'énergie potentielle d'une particule sont données par les équations (3.9) et (3.10).

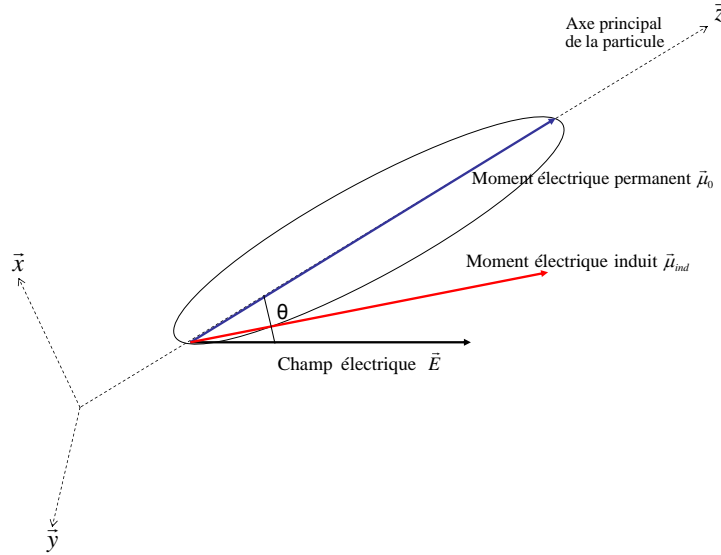


FIG. 3.41 – Schéma d'une particule polaire polarisable soumise à un champ électrique extérieur E . L'axe de plus grande polarisabilité est orienté suivant z .

$$\mu_{//}(\theta) = \mu_0 \cos \theta + (\alpha_z \cos^2 \theta + \alpha_x \sin^2 \theta) E \quad (3.9)$$

$$W(\theta) = -\mu_0 E \cos \theta - \frac{1}{2} (\alpha_z \cos^2 \theta + \alpha_x \sin^2 \theta) E^2 \quad (3.10)$$

En appliquant une statistique de Boltzmann, on écrit la valeur moyenne $\bar{P}_{//}$ de la composante longitudinale du vecteur polarisation suivant l'équation (3.11), dans laquelle k_B désigne la constante de Boltzmann.

$$\bar{P}_{//} = N \frac{\int_0^\pi \mu_{//}(\theta) \exp\left(\frac{-W(\theta)}{k_B T}\right) \times 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{-W(\theta)}{k_B T}\right) \times 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (3.11)$$

Ici, les particules sont supposées avoir une symétrie de révolution autour de l'axe \vec{z} de telle sorte que $\alpha_x = \alpha_y$. On note $\bar{\alpha}$ la polarisabilité totale moyenne et $\Delta\alpha = \alpha_z - \alpha_x$

l'anisotropie de polarisabilité. Le calcul de $\overline{P}_{//}$ est un peu lourd et n'est donc pas repris dans ce manuscrit.

Après calculs, si on se limite à l'ordre deux en champ, l'expression de la permittivité relative s'écrit :

$$\begin{aligned} \varepsilon(E, T) &= 1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \left(\overline{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3 k_B T} - (1 - 4u(T) - 2u(T)^2) \times \frac{\mu_0^4 E^2}{45 (k_B T)^3} \right) \\ \text{où } u(T) &= \Delta\alpha \frac{k_B T}{\mu_0^2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Dans le terme en E^2 de l'équation (3.12), on reconnaît la saturation de Langevin, modulée par le polynôme $(1 - 4u(T) - 2u(T)^2)$.

5.1.1.b Hypothèse

Dans l'expression précédente de la permittivité, si les différents paramètres physiques restent constants lorsque la température varie, il apparaît clairement que le terme indépendant du champ électrique décroît lorsque la température croît. Cette constatation va à l'encontre des résultats expérimentaux qui prévoient une augmentation linéaire de ce terme avec la température. Au vu de l'équation (3.12), la façon la plus simple de rendre compte de ce phénomène est de supposer que le moment électrique permanent des particules est une fonction linéaire de la température et d'écrire :

$$\mu_0 = \gamma T \quad (3.13)$$

γ étant une constante que l'on fixe en choisissant arbitrairement un moment permanent égal à 1 Debye à température ambiante (c'est un ordre de grandeur valable d'après la littérature [93]), ce qui donne :

$$\gamma \simeq 10^{-32} \text{ C.m.K}^{-1}$$

5.1.2 Extraction des paramètres

A partir des équations (3.12) et (3.13), nous avons extrait les paramètres C_0 et T_{cc} que nous avons caractérisés plus haut.

$$C_0 = \frac{1}{d} \left(\varepsilon_0 + N \left(\overline{\alpha} + \frac{\gamma^2 T}{3 k_B} \right) \right) \quad (3.14)$$

d désigne l'épaisseur du diélectrique.

$$T_{cc} = \frac{N\gamma^2}{3 k_B (\varepsilon_0 + N\overline{\alpha})} \quad (3.15)$$

D'après ce que nous avons vu au début de ce chapitre, la permittivité de l'alumine est 8.6 à 298 K, ce qui correspond à une densité de capacité C_0 d'environ $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ pour une épaisseur de 15 nm et le coefficient en température T_{cc} de la permittivité de l'alumine est d'environ 270 ppm/K au-dessus de 100 K.

La simple résolution du système d'équations (3.14) et (3.15) permet donc de trouver les paramètres inconnus $\overline{\alpha}$ et N :

$$\begin{cases} \overline{\alpha} &= 8 \cdot 10^{-39} \text{ m}^3 \\ N &= 7.7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3} \end{cases}$$

La figure 3.42 illustre le bon accord entre les mesures expérimentales de C_0 et le modèle pour des températures supérieures à 100 K.

Selon ce modèle, le coefficient C_2 dépend d'une troisième grandeur physique inconnue :

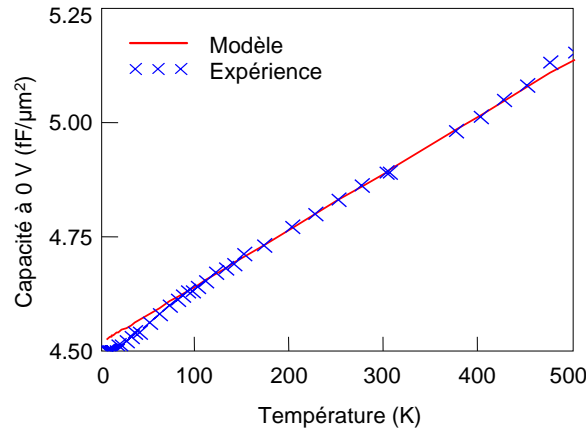


FIG. 3.42 – Comparaison entre les courbes $C_0(T)$ expérimentale et théorique suivant le modèle dipolaire avec $\gamma = 10^{-32}$ C.m.K $^{-1}$, $N = 10^{28}$ m $^{-3}$, $\bar{\alpha} = 8 \cdot 10^{-39}$ m 3 . Les valeurs expérimentales ont été mesurées à 100 kHz. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$ (équation (3.16)).

$$C_2 = \frac{-N\gamma^4 (1 - 4u(T) - 2u(T)^2) T}{45 k_B^3 \left(\varepsilon_0 + N \left(\bar{\alpha} + \frac{\gamma^2 T}{3 k_B} \right) \right) d^2}$$

où $u(T) = \Delta\alpha \frac{k_B}{\gamma^2 T}$ (3.16)

On peut estimer des ordres de grandeurs acceptables pour $\Delta\alpha$ par comparaison à la valeur de $\bar{\alpha}$ que nous venons d'extraire. Typiquement on peut estimer que :

$$0.01 \bar{\alpha} \leq \Delta\alpha \leq \bar{\alpha}$$

Raisonnablement on estime donc que $\Delta\alpha$ est compris entre 10^{-40} m 3 et 10^{-38} m 3 .

Nous avons calculé l'amplitude du coefficient C_2 en fonction de $\Delta\alpha$ suivant ce modèle. On voit sur la figure 3.43 que le coefficient quadratique C_2 augmente avec l'amplitude de l'anisotropie de polarisabilité : il est faiblement négatif pour $\Delta\alpha < 5 \cdot 10^{-40}$ m 3 et au-delà il augmente jusqu'à 700 ppm/V 2 pour $\Delta\alpha \simeq 10^{-38}$ m 3 , ce qui est comparable à la valeur mesurée à 300 K.

Enfin pour valider ou non l'origine dipolaire des variations de permittivité de l'alumine, nous avons calculé la dépendance en température du coefficient C_2 en fixant $\Delta\alpha = 10^{-38}$ m 3 . La figure 3.44 montre que le modèle dipolaire prévoit une forte diminution de C_2 avec la température, ce qui est en contradiction avec ce que nous avons mesuré expérimentalement (voir figure 3.32).

Pendant notre étude, afin de contourner cette contradiction, nous avons réussi à retrouver la bonne dépendance en température du C_2 (voir [96]) en émettant une hypothèse supplémentaire quant à l'amplitude de l'anisotropie de polarisabilité. Puisqu'en fixant le

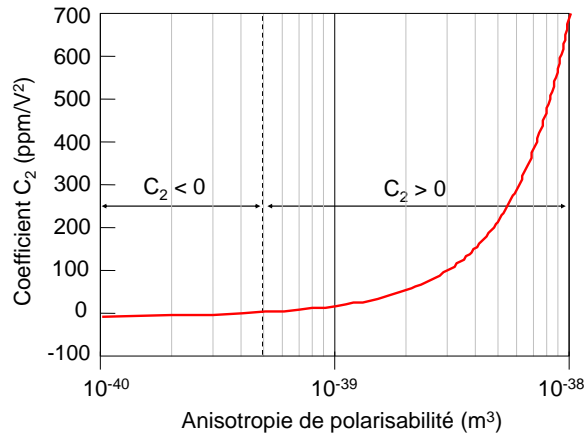


FIG. 3.43 – Coefficient C_2 suivant le modèle dipolaire calculé à 300 K en fonction de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$.

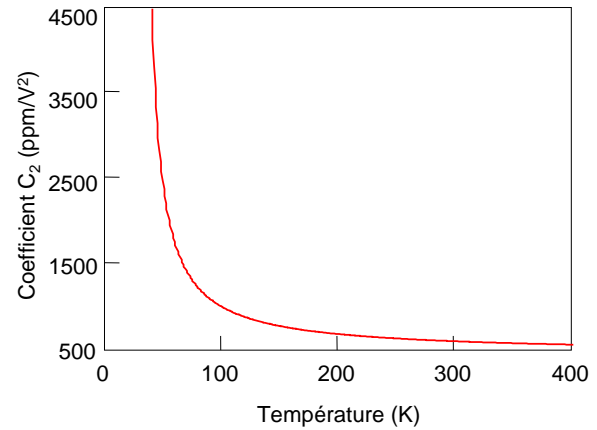


FIG. 3.44 – Coefficient C_2 en fonction de la température suivant le modèle dipolaire. On a fixé $\Delta\alpha = 10^{-38}$ m³.

paramètre $\Delta\alpha$ nous n'avons pas pu rendre compte de tous les résultats expérimentaux, nous l'avons fait dépendre de la température suivant une loi linéaire (équation (3.17)) :

$$\Delta\alpha = aT + b \quad (3.17)$$

où a et b sont deux constantes. Avec cette expression de $\Delta\alpha$, la dynamique du coefficient quadratique est semblable à celle que nous avons mesurée et les courbes $C_2(T)$ expérimentale et théorique (voir figure 3.45) correspondent parfaitement entre 100 et 400 K pour :

$$\begin{cases} a = 3.54 \cdot 10^{-41} \text{ F.m}^2.\text{K}^{-1} \\ b = 9 \cdot 10^{-41} \text{ F.m}^2 \end{cases}$$

On notera que le modèle a été construit pour rendre compte des résultats pour des températures supérieures à environ 100 K. En outre, nous n'apportons aucune interprétation au comportement de la permittivité en dessous de 100 K.

5.1.3 Discussion et conclusions

En considérant le milieu constitué de particules polaires et polarisables, nous avons construit un modèle qui permet de rendre compte des principales propriétés de la permittivité de l'alumine au-dessus d'une température seuil d'environ 100 K. Peut-on pour autant en conclure que ce modèle décrit les vrais mécanismes physiques à l'origine de ces propriétés ?

Pour se fixer les idées, commençons d'abord par commenter les valeurs des paramètres que nous venons d'extraire. Faute d'un nombre suffisant d'équations, nous avons fixé arbitrairement l'amplitude du moment permanent des particules à un Debye (à température ambiante). Les valeurs des deux paramètres extraits de la régression linéaire du graphe $C_0(T)$ sont acceptables :

- $N = 7.7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ est proche de la densité de matière de nos échantillons égale à $1.6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

- la polarisabilité moyenne $\bar{\alpha} = 8 \cdot 10^{-39} \text{ m}^3$ est en accord avec la littérature [44, 97, 98].

Notons que pour modéliser la valeur du coefficient C_2 à température ambiante, il a fallu imposer une valeur relativement élevée au paramètre $\Delta\alpha$ conférant une forte anisotropie

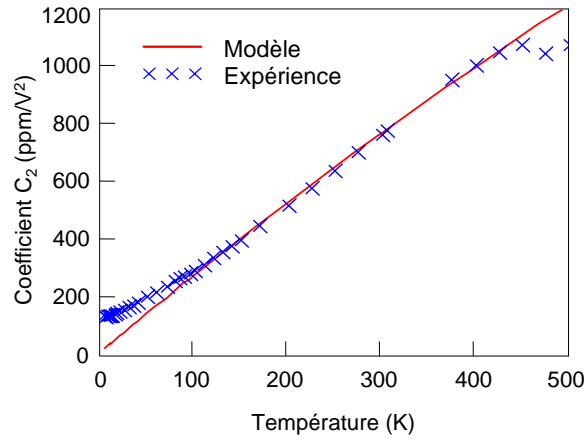


FIG. 3.45 – Comparaison entre les courbes $C_2(T)$ expérimentale et théorique suivant le modèle dipolaire. Les paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 3.42 et $\Delta\alpha = (3.54 T + 9) \times 10^{-41}$. Les valeurs expérimentales ont été mesurées à 100 kHz. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.

de polarisabilité aux particules, comme le montre l'équation (3.18).

$$\text{A température ambiante} \quad \begin{cases} \alpha_x = \alpha_y = 4.45 \cdot 10^{-39} \text{ m}^3 \\ \alpha_z = 15.09 \cdot 10^{-39} \text{ m}^3 \end{cases} \quad (3.18)$$

Apportons maintenant quelques commentaires sur les hypothèses que nous avons émises :

1. La première concerne le choix de notre système pour décrire le matériau : par souci de simplifications, nous avons considéré que toutes les particules du matériau étaient polaires et polarisables. En réalité, si tout atome ou ion est bien polarisable, il n'est pas justifié de considérer la présence de dipôles permanents en quantité égale à la quantité de matière dans le matériau. En effet, bien qu'il soit amorphe, l'alumine conserve localement une structure ordonnée et ce n'est seulement qu'au niveau de défauts que des dipôles permanents peuvent exister. A titre d'exemple, il y a deux lacunes d'aluminium pour seize atomes d'aluminium dans $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ce qui veut dire qu'il y aurait au plus une densité de dipôles de l'ordre de $n/8$, n étant le nombre d'atomes aluminium par unité de volume.
2. La seconde remarque concerne l'hypothèse forte : $\mu_0 = \gamma T$: si le moment permanent peut a priori augmenter avec la température (on sait par exemple que le $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ voit son paramètre de maille augmenter linéairement avec la température [99]), on imagine mal qu'il puisse augmenter d'un facteur 3 entre 100 et 300 K ! Dans l'expression de μ_0 , il faudrait ajouter un terme constant mais dans ce cas, la permittivité aurait une dynamique complètement différente, en désaccord avec l'expérience. Ceci constitue la première vraie limite du modèle. Ajoutons à cela, que pour rendre compte de la dynamique du coefficient C_2 il a fallu faire la même hypothèse sur l'amplitude de l'anisotropie de polarisabilité. Mais pourquoi $\bar{\alpha}$ resterait constant quand $\Delta\alpha$ augmente d'un facteur 3 entre 100 et 300 K ?
3. Enfin, nous avons implicitement négligé la dépendance en champ électrique de la polarisabilité.

Tel quel, ce modèle n'est donc pas satisfaisant pour décrire les phénomènes qui ont lieu dans le diélectrique. Nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'il en fait possible de

bâtir un modèle plus réaliste, dans lequel il n'est pas nécessaire de considérer la présence de dipôles permanents.

5.2 *Modèle ionique*

Nous avons vu qu'un modèle dipolaire comme celui présenté plus haut, n'est pas totalement satisfaisant pour décrire les phénomènes physiques qui créent les variations de permittivité que nous avons reportées dans l'étude expérimentale de l'alumine. En particulier, nous avons considéré que la polarisabilité était indépendante du champ électrique, autrement dit, que l'origine des non-linéarités était purement dipolaire. Or à 0 V, nous avons vu que la polarisation dipolaire ne contribuait que faiblement à la constante diélectrique totale de l'alumine (à hauteur de 7% si on utilise l'équation (3.14)); la majeure partie étant d'origine électronique et ionique. On peut donc légitimement penser que, ces deux derniers mécanismes de polarisation induite contribuent aux non-linéarités de permittivité de l'alumine. Cela revient à dire que les hyperpolarisabilités de Al_2O_3 ne sont pas négligeables. Pour développer un modèle simple, nous allons limiter notre étude à la polarisation ionique et évaluer des ordres de grandeurs de variations de permittivité, à la fois avec le champ électrique mais aussi avec la température.

Plutôt que d'introduire de nouveaux paramètres inconnus (polarisabilités et hyperpolarisabilités ioniques), nous proposons de décrire microscopiquement le phénomène de polarisation ionique et de modéliser la susceptibilité ionique [100].

5.2.1 **Système à considérer – Environnement local**

El-Mashri a montré que les ions aluminium présents dans l'alumine amorphe sont majoritairement entourés de quatre ions oxygène en configuration tétraédrique dans le cas d'un alumine poreux alors qu'ils sont entourés de six ions oxygène en configuration octaédrique dans le cas d'un alumine non poreux [79]. On considère le cas poreux pour modéliser notre film d'alumine, ce qui doit très probablement être le cas puisque la densité de notre matériau, mesurée par XRR (2.85 g/cm^3), est inférieure à la densité de l'alumine amorphe reportée dans la littérature (voir par exemple [78] ainsi que le tableau 3.3). Le but de notre travail est de décrire analytiquement la dépendance en tension de la permittivité ionique du matériau de manière réaliste et simple. Pour cela nous avons considéré un système de base constitué de deux tétraèdres réguliers disposés comme illustré sur la figure 3.46. Pour simplifier le problème, nous avons supposé que l'environnement tétraédrique des ions aluminium de la figure 3.46 est conservé dans tout le diélectrique. Ainsi seule une description précise des phénomènes ayant lieu dans notre système de base a été nécessaire pour décrire le comportement macroscopique du diélectrique sous l'action d'un champ électrique extérieur. En effet, l'application des lois de thermodynamique et de physique statistique nous a permis de faire le lien entre l'échelle microscopique, représenté par notre système de base et l'échelle macroscopique correspondant au matériau complet.

5.2.2 **Principe du modèle**

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'amplitude du champ électrique ressenti par les liaisons susceptibles de se déformer lors de l'application d'un champ électrique extérieur E_a n'est pas la même que celle de ce champ. Au premier ordre, le champ local E_{loc} effectivement ressenti s'écrit comme une fonction linéaire de E_a . L'énergie libre F du

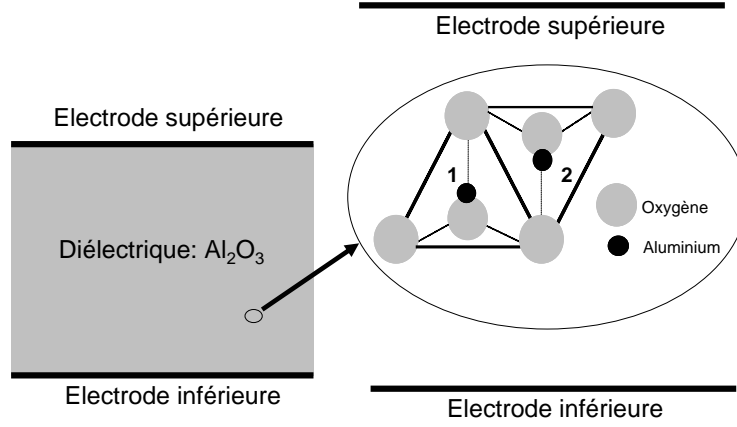


FIG. 3.46 – Le matériau est modélisé par des tétraèdres AlO_4 qui ne peuvent prendre que deux positions/configurations par rapport aux électrodes. Les chiffres 1 et 2 désignent chacune de ces configurations.

diélectrique (système macroscopique) soumis à un champ électrique extérieur est alors donnée par l'équation (3.19) :

$$F = U - TS - E_{\text{loc}}P \quad (3.19)$$

dans laquelle U , T , S et P sont respectivement l'énergie interne, la température, l'entropie et la polarisation ionique du diélectrique. Si on note V le volume total du diélectrique, la partie ionique χ_{ion} de la susceptibilité à température fixée est reliée à l'énergie libre par l'équation (3.20) :

$$\chi_{\text{ion}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial E_{\text{loc}}} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E_{\text{loc}}^2} \right)_T \quad (3.20)$$

Le calcul de l'énergie libre nécessite d'exprimer l'énergie totale du système de base. Pour cela nous avons traité indépendamment chacun des deux tétraèdres qui le constituent. Notons cellule 1 (cell 1 dans les expressions mathématiques) le tétraèdre qui pointe vers le haut (c'est le tétraèdre numéro 1 de la figure 3.46) et cellule 2 (cell 2 dans les expressions mathématiques) celui qui pointe vers le bas (c'est le tétraèdre numéro 2 de la figure 3.46).

Sur la figure 3.47-(b), nous avons représenté le déplacement x , sous l'effet du champ électrique, du cation métallique par rapport à sa position à l'équilibre sans champ extérieur (représenté sur la figure 3.47-(a)) dans les tétraèdres en configuration 1. Le cas des tétraèdres en configuration 2 est illustré sur les figures 3.48-(a) et 3.48-(b). Notons que les déplacements sont relatifs : ils tiennent compte du mouvement relatif des ions métalliques par rapport aux ions oxygènes.

Dans la suite du manuscrit, nous désignerons par O_{sum} l'ion oxygène placé au sommet des tétraèdres et O_{base} les trois ions oxygène dans le plan de base des tétraèdres.

5.2.3 Énergie de cohésion

L'énergie potentielle $W^{\text{cell } 1,2}$ de chacune des cellules 1 et 2 est égale à la somme de l'énergie de cohésion de la cellule $u_s^{\text{cell } 1,2}$ et de son énergie d'interaction $u_e^{\text{cell } 1,2}$ avec le champ extérieur. Ici on suppose que seules les interactions entre plus proches voisins

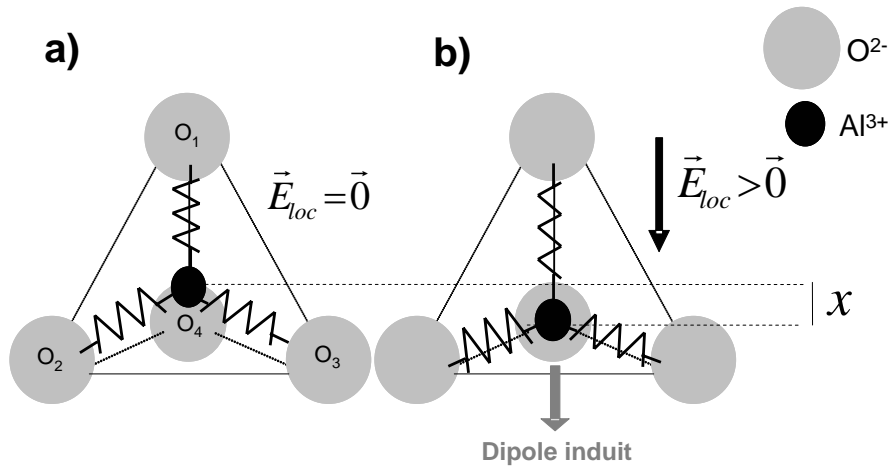


FIG. 3.47 – (a) À l'équilibre, la répartition des ions impose une polarisation nulle au tétraèdre. (b) Le champ électrique rompt cet équilibre et le déplacement du cation Al central induit une polarisation du tétraèdre. Cas des tétraèdres en configuration 1.

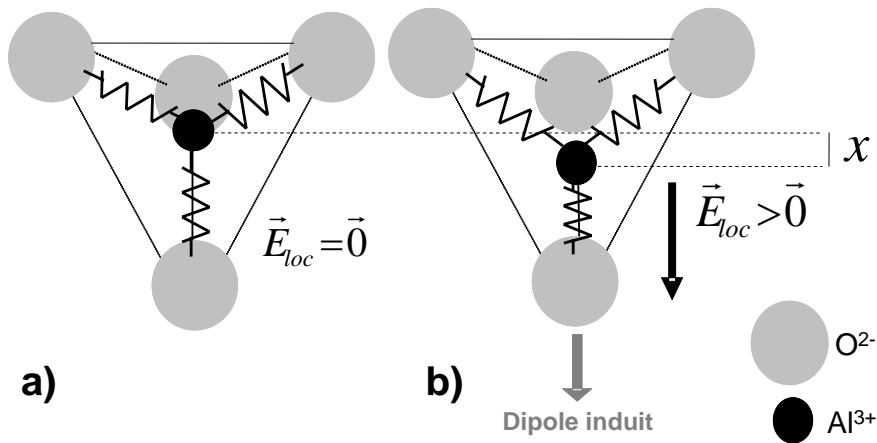


FIG. 3.48 – (a) À l'équilibre, la répartition des ions impose une polarisation nulle au tétraèdre. (b) Le champ électrique rompt cet équilibre et le déplacement du cation Al central induit une polarisation du tétraèdre. Cas des tétraèdres en configuration 2.

doivent être prises en compte pour le calcul de u_s^{cell} ^{1,2}. En outre seules les quatre interactions entre le cation central aluminium et les ions oxygène des sommets du tétraèdre sont prises en compte.

5.2.3.a Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen

Il existe différents potentiels pour modéliser les interactions interatomiques. L'un d'eux, le potentiel de Mie-Grüneisen avait déjà été introduit pour décrire les liaisons silicium-oxygène dans SiO₂ [101] et est donné par l'équation (3.21) :

$$\phi_{MG}(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad , \quad m > n \quad (3.21)$$

Le terme de droite est le terme répulsif aux courtes distances qui caractérise l'interpénétration des nuages électroniques des deux atomes. Le terme de gauche est attractif et traduit le partage (ou le transfert suivant la nature de la liaison) des électrons de valence entre les deux atomes. L'exposant m est généralement très supérieur à n puisque le terme répulsif n'agit qu'aux très courtes distances alors que le terme attractif agit aux moyennes et grandes distances. En général, les valeurs de m sont comprises entre 6 et 12 et les valeurs possibles de n sont comprises entre 1 et 5 [101]. La figure 3.49 représente l'allure de potentiels de Mie-Grüneisen pour trois valeurs de m : entre les deux valeurs extrêmes de m la différence ne s'observe qu'aux très courtes distances ainsi qu'autour de la position d'équilibre, c'est-à-dire autour de la position pour laquelle le potentiel est minimal. L'effet de l'exposant n est représenté sur la figure 3.50, pour laquelle on a fixé $m=9$. Les

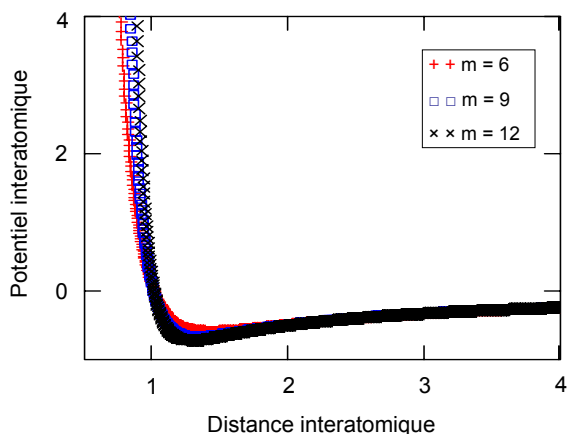


FIG. 3.49 – Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen pour différentes valeurs de l'exposant attractif m . L'exposant répulsif est fixé à $n=1$. Les unités des deux axes sont arbitraires.

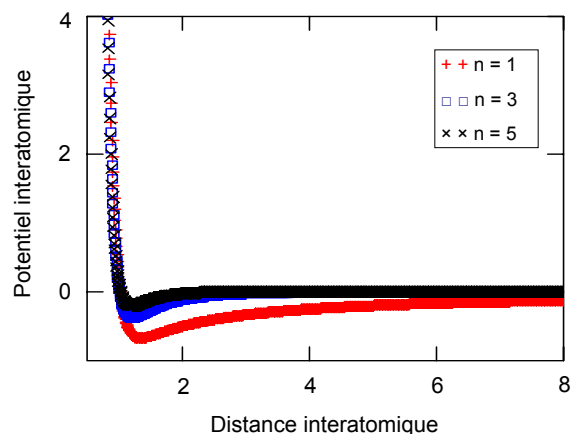


FIG. 3.50 – Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen pour différentes valeurs de l'exposant répulsif n . L'exposant attractif est fixé à $m=9$. Les unités des deux axes sont arbitraires.

coefficients A et B s'obtiennent facilement en appliquant les conditions aux limites sur la valeur du potentiel et de sa dérivée à la position d'équilibre r_0 selon les équations (3.22) et (3.23).

$$\phi_{MG}(r_0) = \phi_0 \quad (3.22)$$

$$\left. \frac{\partial \phi_{MG}}{\partial r} \right|_{r_0} = 0 \quad (3.23)$$

ϕ_0 étant l'énergie de la liaison à l'équilibre. On obtient alors l'expression du potentiel interatomique donnée par l'équation (3.24).

$$\phi_{MG}(r) = \phi_0 \frac{mn}{m-n} \left(\frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right) \quad , \quad m > n \quad (3.24)$$

A l'équilibre, l'énergie de cohésion est la même pour toutes les cellules et vaut $4 \times \phi_{MG}(r_0)$ (cas représenté sur les figures 3.47(a) et 3.48(a)). En revanche, lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'équilibre est déplacé (voir figures 3.47(b) et 3.48(b)) et l'énergie de cohésion des cellules 1 et 2 est modifiée. Lorsque le champ électrique allonge les liaisons Al—O_{sum}, les liaisons Al—O_{base} se contractent. Avec la convention de signes de la figure 3.51 et en notant x^{sum} , le déplacement relatif du cation Al³⁺ par rapport à O_{sum} et O_{base} M la

longueur de la liaison Al—O_{base}, l'expression de l'énergie de cohésion de chaque type de cellule est donnée par l'équation (3.25).

$$u_s^{cell\ 1,2} = \phi_{MG}(r_0 \pm x_{1,2}^{sum}) + 3 \phi_{MG}(O_{base}M) \quad (3.25)$$

Dans le signe \pm de l'équation (3.25), le signe positif correspond aux cellules en configuration 1 et le signe négatif aux cellules en configuration 2.

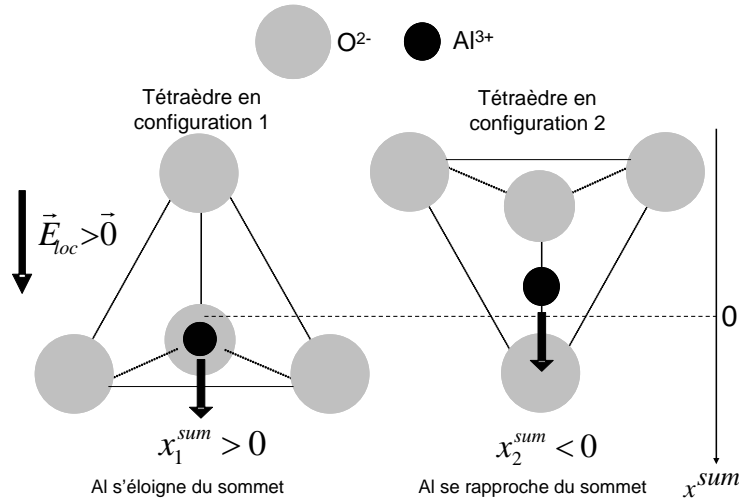


FIG. 3.51 – Convention de signes : Lorsque l'aluminium se rapproche du sommet du tétraèdre en configuration 1, la liaison Al—O_{sum} est étirée : $x_1^{sum} > 0$. Parallèlement, l'aluminium s'éloigne du sommet du tétraèdre en configuration 2 et la liaison Al—O_{sum} est contractée : $x_2^{sum} < 0$.

5.2.3.b Projections

Étant donné que les ions oxygène sont considérés comme immobiles, nous pouvons traiter le problème à une dimension. Nous pouvons donc exprimer u_s en projetant toutes les grandeurs suivant la direction du champ, ce qui revient à exprimer $O_{base}M$ en fonction de x^{sum} . En considérant les cellules comme des tétraèdres réguliers de hauteur fixe h et en notant d_{OO} la distance entre deux ions oxygène (voir les figures 3.52 et 3.53), la relation générale entre $O_{base}M$ et x^{sum} est donnée par l'équation (3.26).

$$O_{base}M(x_{1,2}^{sum}) = \sqrt{\left(h - (r_0 \pm x_{1,2}^{sum})\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{4}d_{OO}\right)^2} \quad (3.26)$$

A partir des équations (3.24), (3.25) et (3.26), nous pouvons ainsi calculer l'énergie de cohésion des tétraèdres en fonction de l'élongation x^{sum} des liaisons Al—O_{sum}. Pour des raisons géométriques évidentes, les valeurs théoriquement possibles de x_1^{sum} sont comprises entre $-r_0$ et $+\infty$ et les valeurs de x_2^{sum} entre $-\infty$ et r_0 .

A titre d'exemple, nous avons représenté l'énergie de cohésion d'un tétraèdre de configuration 1 pour différentes valeurs des paramètres m et n . Les figures 3.54 et 3.56 montrent

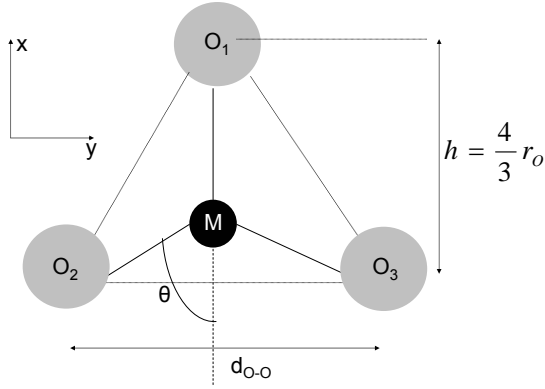


FIG. 3.52 – Coupe d'un tétraèdre en configuration 1 suivant le plan (x,y) . M désigne l'ion métallique aluminium. L'ion O_4 n'est pas représenté.

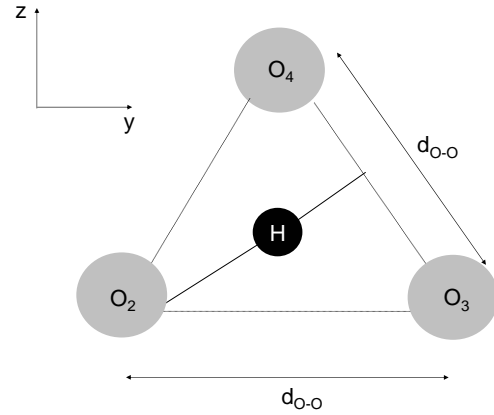


FIG. 3.53 – Projection des ions $O_{2,3,4}$ et Al d'un tétraèdre en configuration 1 suivant le plan (y,z) . H désigne la projection sur ce plan de l'ion aluminium.

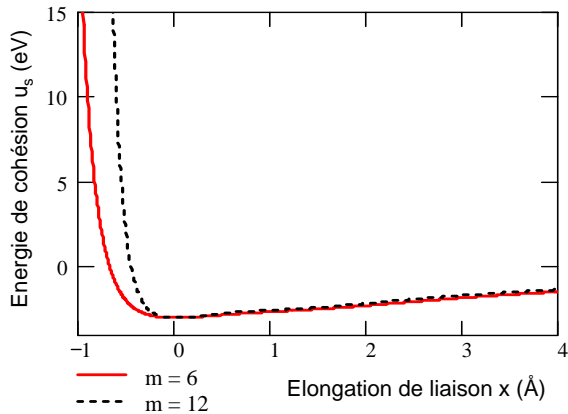


FIG. 3.54 – Énergie de cohésion d'un tétraèdre AlO_4 en configuration 1 en fonction de l'élongation de la liaison $Al-O_{\text{sum}}$ pour deux valeurs extrêmes de l'exposant m . L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant n à 1.

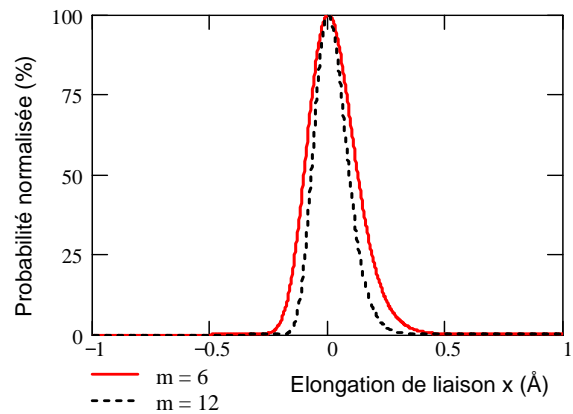


FIG. 3.55 – Distribution des amplitudes d'élongation pour deux valeurs extrêmes de l'exposant m , sans champ électrique appliqué. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant n à 1. $T=298$ K.

bien que le déplacement du cation Al vers l'ion O_{sum} du tétraèdre, crée une forte répulsion (u_s diverge lorsque x^{sum} tend vers $-r_0$). Le minimum de potentiel est évidemment atteint pour $x = 0$ et le potentiel tend vers 0 lorsque les ions de charge opposée sont infiniment éloignés. Il nous a également semblé intéressant de calculer la probabilité $\mathcal{P}(x)$ que la liaison $Al-O_{\text{sum}}$ ait une longueur $r_0 + x$. En utilisant une statistique de Boltzmann cette probabilité est donnée par l'équation (3.27) (à un coefficient multiplicatif près), dans laquelle k_B désigne la constante de Boltzmann et T la température.

$$\mathcal{P}^{\text{cell } 1,2}(x) \propto \exp\left(\frac{-u_s^{\text{cell } 1,2}(x)}{k_B T}\right) \quad (3.27)$$

En fait, seuls les éloignements de quelques dixièmes d'angströms par rapport à la position d'équilibre, sont probables (figures 3.55 et 3.57), mais la distribution est très différente

d'un pic de Dirac centré en 0.

Les figures 3.47 et 3.48 sont en fait trompeuses, puisqu'elles laissent imaginer que, sans

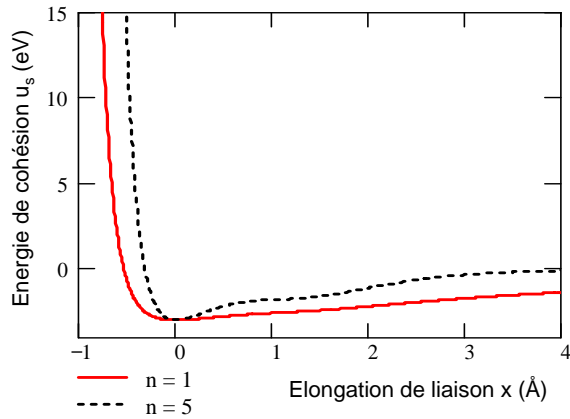


FIG. 3.56 – Énergie de cohésion d'un tétraèdre AlO_4 en configuration 1 en fonction de l'élongation de la liaison $\text{Al}-\text{O}_{\text{sum}}$ pour deux valeurs extrêmes de l'exposant n . L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant m à 9.

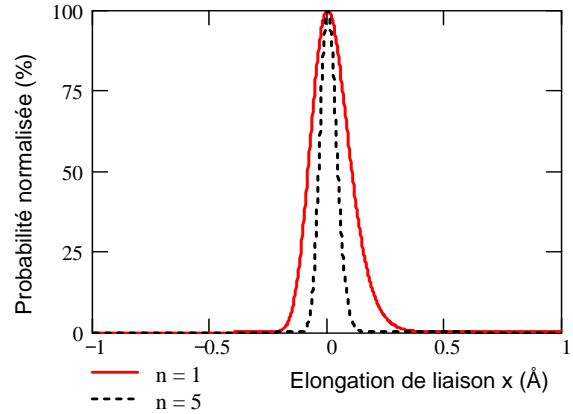


FIG. 3.57 – Distribution des amplitudes d'élongation pour deux valeurs extrêmes de l'exposant n , sans champ électrique appliqué. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant m à 9. $T=298$ K.

appliquer de perturbation (en l'occurrence un champ électrique), le cation central est strictement figé à sa position d'équilibre et empêche l'existence d'un quelconque dipôle électrique. En réalité il n'en est rien : en dehors de $x = 0$ d'autres valeurs de x sont probables et on comprend ainsi mieux pourquoi les matériaux ioniques non-polaires ont une susceptibilité ionique non nulle à l'équilibre.

On imagine aisément que l'application d'un champ électrique va perturber cet l'équilibre. Nous allons maintenant décrire l'effet du champ extérieur afin d'évaluer la susceptibilité ionique du matériau lorsqu'il est soumis à des champs électriques non nuls.

5.2.4 Effet du champ électrique extérieur

5.2.4.a Définition

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit le matériau à l'équilibre. La seule énergie potentielle à considérer était l'énergie de cohésion. En fait, l'alumine est un matériau ionique et chacun des ions qui le compose porte une charge électrique q susceptible d'interagir avec le champ appliqué. Par définition [42], l'énergie u_e issue de cette interaction est donnée par :

$$u_e = \sum_{\text{ion } i} q_i V_i \quad (3.28)$$

où V_i est le potentiel électrique de l'ion i relié au champ local E_{loc} par :

$$V_i = V_M + \vec{E}_{\text{loc}} \cdot \vec{O_i M} \quad (3.29)$$

Dans l'équation (3.29), O_i est la position de l'ion i et M est un point origine, de potentiel V_M , que l'on place arbitrairement au niveau du cation aluminium. Dans notre cas, les ions

i sont les quatre oxygènes du tétraèdre de charge élémentaire q_O , ce qui permet d'écrire l'expression de l'énergie d'interaction avec le champ extérieur sous la forme :

$$u_e = q_M V_M + \frac{q_O}{\text{CN}_O} \sum_{i=1}^4 (V_M + \vec{E}_{\text{loc}} \cdot \overrightarrow{O_i M}) \quad (3.30)$$

où q_M est la charge du cation aluminium central et $\overline{\text{CN}_O}$ est le nombre de coordination moyen des ions oxygène. Le facteur $\frac{1}{\text{CN}_O}$ va permettre d'éviter de compter deux fois la contribution des ions oxygène à l'énergie d'interaction totale du diélectrique avec le champ extérieur, lorsque l'on calculera l'énergie libre du système total.

5.2.4.b Projections et approximations

Puisque nous avons modélisé les cellules élémentaires par des tétraèdres réguliers, on développe l'expression de l'énergie u_e des tétraèdres en configuration 1 et 2 selon l'équation (3.31) :

$$\begin{aligned} u_e^{\text{cell } 1,2} &= V_M \left(q_M + \frac{4 q_O}{\text{CN}_O} \right) + \frac{q_O E_{\text{loc}}}{\text{CN}_O} \left((r_0 + x_{1,2}^{\text{sum}}) - 3 (r_0 + x_{1,2}^{\text{base}}) \cos(\theta + \delta\theta) \right) \\ &\simeq V_M \left(q_M + \frac{4 q_O}{\text{CN}_O} \right) + \frac{q_O E_{\text{loc}}}{\text{CN}_O} \left((r_0 + x_{1,2}^{\text{sum}}) - 3 (r_0 + x_{1,2}^{\text{base}}) \cos \theta \right) \\ &= V_M \left(q_M + \frac{4 q_O}{\text{CN}_O} \right) + 4 \frac{q_O E_{\text{loc}}}{\text{CN}_O} x_{1,2}^{\text{sum}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

dans laquelle θ définit l'angle des liaisons (voir figure 3.52) et $\delta\theta$ désigne la variation de cet angle liée au déplacement atomique. Dans toute la suite du manuscrit, pour simplifier les notations nous remplacerons $x_{1,2}^{\text{sum}}$ par la variable x dont les valeurs s'étendent de $-r_0$ à ∞ pour les tétraèdres en configuration 1 et de $-\infty$ à r_0 pour les tétraèdres en configuration 2.

L'énergie potentielle totale $W^{\text{cell } 1,2}$ de chaque tétraèdre 1 et 2 est la somme des énergies de cohésion et d'interaction avec le champ extérieur. A partir des équations (3.25) et (3.31), l'expression de l'énergie potentielle en fonction de x et E_{loc} est donnée par l'équation (3.32) :

$$\begin{aligned} W^{\text{cell } 1,2}(x, E_{\text{loc}}) &= u_s^{\text{cell } 1,2}(x) + u_e^{\text{cell } 1,2}(x, E_{\text{loc}}) \\ &= \phi_{MG}(r_0 \pm x) + 3 \phi_{MG}(O_{\text{base}} M^2(x)) \\ &\quad + 4 \frac{q_O E_{\text{loc}}}{\text{CN}_O} x + u_{e,0} \\ \text{où } u_{e,0} &= V_M \left(q_M + \frac{4 q_O}{\text{CN}_O} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Comme au paragraphe précédent, nous avons calculé la distribution des amplitudes d'élongations $\mathcal{P}^{\text{cell } 1}(x)$ définie à un facteur de proportionnalité près par l'équation (3.33).

$$\mathcal{P}^{\text{cell } 1,2}(x, E_{\text{loc}}) \propto \exp \left(\frac{-W^{\text{cell } 1,2}(x, E_{\text{loc}})}{k_B T} \right) \quad (3.33)$$

Sur les figures 3.58, nous avons comparé les distributions d'amplitude d'élongation x pour un champ électrique élevé ($E_{\text{loc}} = 5 \text{ MV/cm}$) avec celles obtenues pour $E_{\text{loc}} = 0$.

Il apparaît clairement que la différence entre les deux distributions dépend fortement du couple d'exposants (m , n) définissant la liaison : avec des faibles valeurs de m et n l'effet du champ électrique est important, alors que pour des forts exposants l'effet est beaucoup plus faible. On notera que, dans tous les cas, les déplacements restent faibles (inférieurs à 0.4 \AA), ce qui laisse prévoir une dépendance en champ électrique relativement faible des propriétés diélectriques du matériau.

Maintenant que nous avons étudié le cas des cellules élémentaires indépendamment les

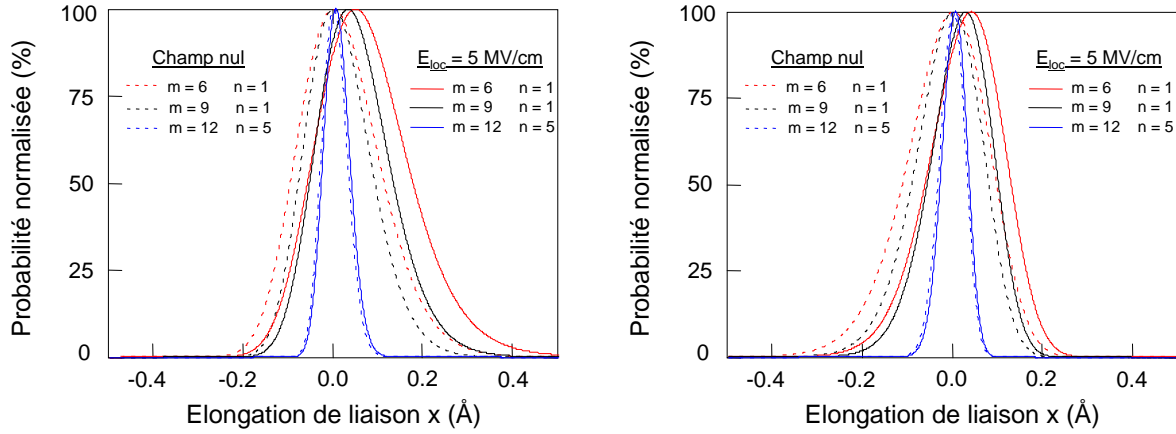


FIG. 3.58 – Distribution des amplitudes d'élongation. À gauche : configuration 1 ; à droite : configuration 2. Les tirets représentent les calculs à champ local nul et les traits pleins sous un champ local de 5 MV/cm . On a fixé ϕ_0 à 1.5 eV , \overline{CN}_O à 2.8 et T à 298 K .

unes des autres, nous allons traiter le matériau dans son ensemble en considérant qu'il est constitué d'une quantité égale de cellules en configuration 1 et en configuration 2.

5.2.5 Propriétés macroscopiques

Afin de calculer des propriétés macroscopiques du matériau, nous allons désormais adopter une approche de physique statistique et évaluer l'expression de l'énergie libre du diélectrique.

5.2.5.a Énergie libre du système

Dans les expressions mathématiques développées plus haut, deux variables apparaissent : E_{loc} et x .

La première est une vraie variable : elle nous intéresse directement pour évaluer la dépendance en champ électrique de la permittivité du matériau.

En revanche, x doit être vu comme la variable qui décrit un micro-état d'énergie totale $\mathcal{E}^{cell\ 1,2}(x)$ telle que :

$$\mathcal{E}^{cell\ 1,2}(x) = W^{cell\ 1,2}(x) + \mathcal{E}_c(x) \quad (3.34)$$

où $\mathcal{E}_c(x)$ désigne l'énergie cinétique des cellules dans n'importe laquelle des configurations 1 et 2. Si on note p la quantité de mouvement des cellules et m leur masse, l'énergie cinétique des cellules s'écrit alors :

$$\mathcal{E}_c(x) = \frac{p^2}{2m} \quad (3.35)$$

Le calcul de l'énergie libre du système nécessite d'exprimer la fonction de partition Z de ce système. Elle s'exprime simplement à partir des fonctions de partition $Z_{cell\ 1,2}$ des cellules de configuration 1 et 2. En tenant compte du fait que nous avons supposé que les cellules tétraédriques élémentaires n'interagissent pas entre elles et qu'elles sont présentes en quantité égale et si on note N leur densité volumique, on a :

$$Z = (Z_{cell\ 1})^N \times (Z_{cell\ 2})^N \quad (3.36)$$

Quant aux fonctions $Z_{cell\ 1}$ et $Z_{cell\ 2}$, elles sont définies par l'équation (3.37), dans laquelle A est une constante de proportionnalité, indépendante de E_{loc} et T .

$$\begin{aligned} Z_{cell\ 1,2} &= A \times \int_p \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_c}{k_B T}\right) dp \times \int_{x_{1,2}} \exp\left(\frac{-W^{cell\ 1,2}(x)}{k_B T}\right) dx \\ &= A (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_{x_{1,2}} \exp\left(\frac{-W^{cell\ 1,2}(x)}{k_B T}\right) dx \end{aligned} \quad (3.37)$$

L'énergie libre du système est :

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -N k_B T (\ln Z_{cell\ 1} + \ln Z_{cell\ 2}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

5.2.5.b Susceptibilité ionique

A partir de l'équation (3.20) et de l'expression de l'énergie libre F , on exprime la susceptibilité ionique en fonction du champ électrique local et de la température suivant l'équation 3.39.

$$\begin{aligned} \chi_{ion}(E_{loc}, T) &= \frac{N k_B T}{2V} \frac{\partial^2}{\partial E_{loc}^2} \left(\ln J_1(E_{loc}, T) + \ln J_2(E_{loc}, T) \right) \\ J_{1,2}(E_{loc}, T) &= \int_{x_{1,2}} \exp\left(\frac{-u_s^{cell\ 1,2}(x)}{k_B T}\right) \exp\left(\mp 4 \frac{q_O E_{loc} x}{C N_O k_B T}\right) dx \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\text{où } x_{1,2} \in \begin{cases} [-r_0, \infty[& \text{pour les cellules 1} \\] -\infty, r_0] & \text{pour les cellules 2} \end{cases}$$

5.2.6 Application du modèle

5.2.7 Choix des paramètres

Parmi les paramètres du modèle nécessaire au calcul de la susceptibilité ionique, les paramètres m , n et ϕ_0 sont inconnus. Tous les autres sont connus (voir tableau 3.7). La longueur de liaison et le nombre de coordination moyen des ions oxygènes sont donnés dans le tableau 3.3. On a pris les données de la première ligne correspondant à la plus faible densité, sachant que la masse volumique de nos échantillons d'alumine est de 2.85 g/cm^3 , ce qui équivaut à une densité d'ions aluminium de $3.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Dans notre modèle, on a supposé que les tétraèdres AlO_4 étaient réguliers. Par conséquent, la distance d_{OO} est imposée par la valeur de r_0 . Enfin la charge portée par les ions oxygènes est également connue et vaut $-2e$.

r_0	1.8 Å (*)
d_{OO}	3.9 Å
N	$3.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
\overline{CN}_O	2.8
q_O	-2e (**)

(*) d'après [78]

(**) $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

TAB. 3.7 – Paramètres du modèle ionique.

Nous avons calculé la constante diélectrique totale en supposant que l'alumine n'était le siège que des seules polarisations ionique et électronique. Cette dernière n'étant pas supposée dépendre du champ électrique d'après ce que nous avons vu au chapitre 2 (voir équation (2.15)) et en supposant qu'elle ne dépend pas non plus de la température¹, nous avons estimé sa contribution à la permittivité totale égale au carré de l'indice de réfraction de l'alumine soit 3.2 sur toute la gamme de température, de fréquence et de champ électrique [102]. Ainsi on a modélisé la constante diélectrique totale de l'alumine par l'équation (3.40), dans laquelle RI est l'indice de réfraction de l'alumine : $RI = 1.77$.

$$\varepsilon(E_{loc}, T) = \chi_{ion}(E_{loc}, T) + RI^2 \quad (3.40)$$

Nous avons calculé la constante diélectrique à 0 V en fonction de l'énergie de liaison, pour différents paramètres m et n . La figure 3.59 montre que plusieurs triplets (m, n, ϕ_0) permettent d'obtenir une constante diélectrique de l'ordre de 8.0 - 8.5 à température ambiante. Dans tous les cas, on détermine une fourchette de ϕ_0 comprise entre 1 et 2 eV. Nous avons représenté sur la figure 3.60 le coefficient en température T_{cc} pour trois couples (m, n) en fonction de ϕ_0 .

Pour obtenir un T_{cc} compris entre 250 et 300 ppm/K, on extrait les énergies de liaison suivantes :

$$\phi_0 = \begin{cases} 1.7 \text{ à } 1.8 \text{ eV} & \text{pour } m=6 \ \& \ n=1 \\ 1.3 \text{ à } 1.5 \text{ eV} & \text{pour } m=9 \ \& \ n=1 \\ 1.0 \text{ eV} & \text{pour } m=6 \ \& \ n=2 \end{cases} \quad (3.41)$$

L'effet du champ électrique est étudié sur les figures 3.61 et 3.62. La permittivité augmente quadratiquement avec le champ électrique : pour les trois couples (m, n) précédents on extrait un coefficient quadratique α compris entre 1.0 et $1.1 \times 10^{-3} (\text{MV/cm})^{-2}$ à température ambiante. A priori, ce coefficient apparaît une fois et demi à deux fois plus faible que celui mesuré expérimentalement, mais en réalité le champ électrique local est plus important que le champ électrique appliqué. Dans notre modèle, pour tenir compte de cela, nous avons introduit un facteur de champ local λ qui lie le champ local au champ appliqué suivant l'équation (3.42).

$$E_{loc} = \lambda E_a \quad (3.42)$$

¹Cette hypothèse est une assez bonne approximation pour l'alumine puisque d'après la littérature [69] :

$$\frac{\partial RI}{\partial T} = 12 \text{ ppm/K} \Rightarrow \frac{\partial \varepsilon^\infty}{\partial T} = 24 \text{ ppm/K} \ll T_{cc \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

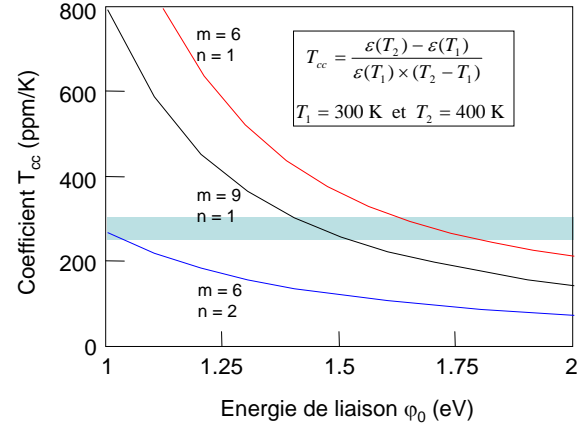
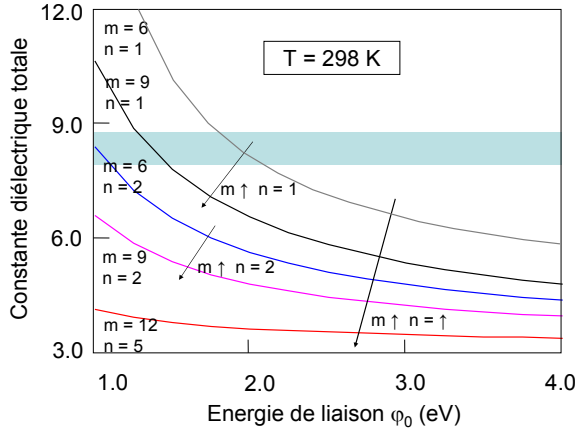


FIG. 3.59 – Constante diélectrique totale en fonction de l'énergie de liaison, pour différentes valeurs de m et n. Le calcul a été réalisé à champ local nul suivant le modèle ionique.

FIG. 3.60 – Coefficient en température T_{cc} en fonction de l'énergie de liaison, pour différentes valeurs de m et n. Le calcul a été réalisé entre 300 et 400 K suivant le modèle ionique.

Avec un facteur de champ local de 1.1 on obtient un coefficient α comparable à celui mesuré expérimentalement à température ambiante.

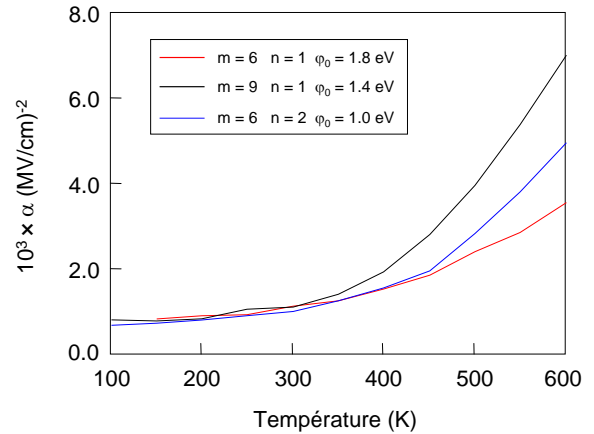
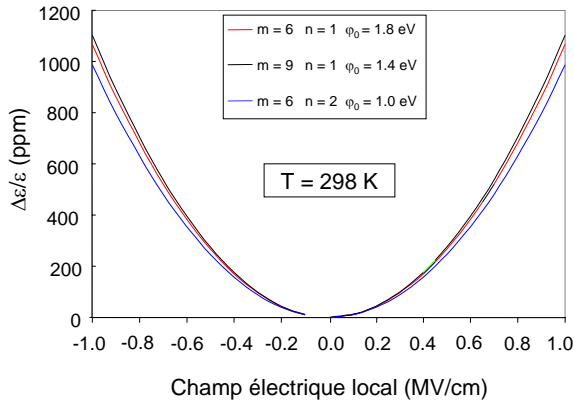


FIG. 3.61 – Variation relative de permittivité en fonction du champ électrique local, pour différentes valeurs de m et n.

FIG. 3.62 – Coefficient quadratique α en fonction de la température. α a été extrait directement des calculs en fonction du champ local entre ± 1 MV/cm.

5.2.8 Comparaison avec l'expérience

La figure 3.63 montre que la dépendance en température de $\varepsilon(0)$ la plus proche de l'expérience est obtenue pour les paramètres suivants :

$$\begin{cases} m & = & 9 \\ n & = & 1 \\ \phi_0 & = & 1.375 \text{ eV} \end{cases} \quad (3.43)$$

Ces paramètres sont en accord avec les résultats publiés par Mc Pherson dans son étude

du claquage de SiO_2 [103, 104]. En particulier il prévoyait une énergie de liaison pour les matériaux high- κ du même ordre de grandeur (entre 1 et 2 eV). Les figures 3.62 et 3.63 montrent que le modèle ionique prévoit une plus forte activation aux hautes températures qu'aux basses températures. En fait, le modèle rend très bien compte des résultats expérimentaux jusque 400 K, mais il montre ses limites au-delà de cette température.

Enfin notons que le modèle est un modèle à champ statique : il ne modélise pas les effets dus à la fréquence. Néanmoins, comme l'illustre la figure 3.64, à fréquence fixe il rend bien compte des effets dus au champ électrique et à la température (jusqu'à 400 K).

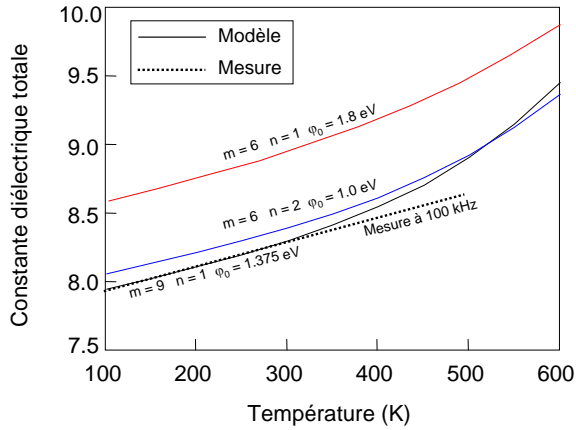


FIG. 3.63 – Constante diélectrique totale à champ électrique nul en fonction de la température. Le calcul a été réalisé suivant le modèle ionique pour différentes valeurs de m et n .

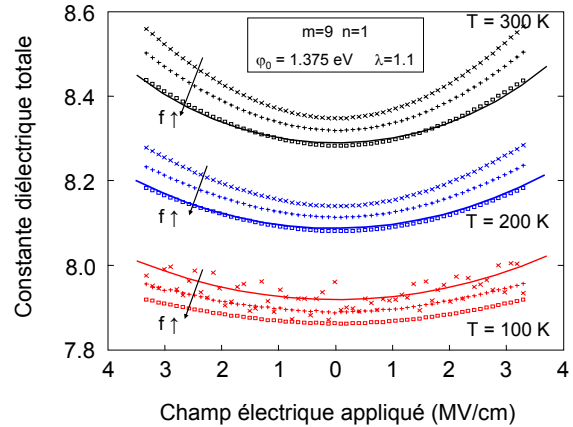


FIG. 3.64 – Caractéristiques $\varepsilon(E_a)$ mesurées à 10^3 Hz (\times), 10^4 Hz ($++$) et 10^5 Hz (\square) entre 100 et 300 K. Les traits pleins représentent les caractéristiques calculées suivant le modèle ionique à 100, 200 et 300 K.

5.2.9 Discussion et conclusions

Comme souvent en physique, il est délicat de confronter « théorie » et « réalité », notamment parce que les échantillons sur lesquels on réalise les expériences ne sont jamais « idéaux » et ne sont donc pas strictement identiques aux modèles que nous en faisons. Néanmoins, on peut avoir une bonne idée de la validité d'un modèle en comparant avec l'expérience des tendances de paramètres et en discutant les hypothèses sur lesquelles il repose.

En ce qui nous concerne, le modèle ionique a nécessité peu d'hypothèses. Le principe du modèle a été de décrire l'agencement des atomes d'aluminium par rapport aux atomes d'oxygène et de calculer les différentes énergies d'interaction. Pour cela on a supposé un environnement local identique dans tout le matériau. Ceci est en grande partie justifié puisque dans l'alumine amorphe 85% des ions Al^{3+} conservent leur environnement tétraédrique [78].

La principale hypothèse simplificatrice que nous avons faite, a consisté à autoriser seulement deux orientations possibles aux cellules élémentaires (configurations 1 et 2). Or on sait que dans tout matériau en phase amorphe, les orientations sont distribuées aléatoirement. Pour tenir compte de cela il faudrait introduire des paramètres supplémentaires pour définir la position des cellules les unes par rapport aux autres. Pour avoir une idée

plus réaliste de la structure du matériau, la figure 3.65 représente deux cellules voisines dont les orientations sont définies par rapport à un axe fictif.

Cependant, tel que nous l'avons développé le modèle est assez satisfaisant, puisqu'il

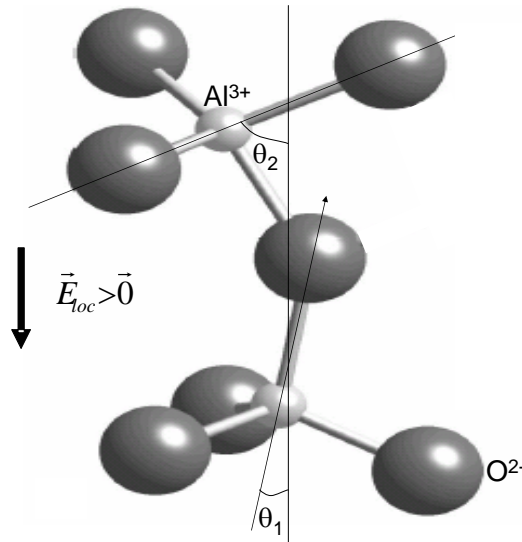


FIG. 3.65 – Représentation de l'environnement local des ions Al^{3+} et O^{2-} qui tient compte de l'orientation aléatoire des cellules élémentaires. Les angles θ représentent l'orientation de l'axe des cellules par rapport au champ électrique.

rend bien compte de l'augmentation de $\varepsilon(0)$ avec la température et de l'augmentation de ε avec le champ électrique pour différentes températures, tant que $T \leq 300 - 350$ K. Pour les températures supérieures à 350 K, le modèle prévoit une activation des propriétés diélectriques bien plus importante que ce que nous avons mesuré. En fait le modèle montre que, pour des températures élevées, le développement à l'ordre deux en champ n'est plus suffisant même pour des champs pas trop élevés (entre 1 et 2 MV/cm typiquement). Ce résultat ne va pas dans le même sens que nos mesures, mais on peut imaginer que, dans ces conditions agressives de champ et de température, des mécanismes extrinsèques de type polarisation dipolaire puissent commencer à contribuer significativement à la constante diélectrique. Si on note respectivement P_{elec} , P_{ion} et P_{dip} les polarisations électronique, ionique et dipolaire, la polarisation totale P s'écrit :

$$\text{aux hautes températures : } P(E, T) = P_{\text{elec}} + P_{\text{ion}}(E, T) + P_{\text{dip}}(E, T)$$

Or d'après ce qu'on a vu au chapitre 1 (paragraphe 2.3.2), une polarisation dipolaire contribue à diminuer la permittivité avec le champ électrique. Aux hautes températures, on assisterait ainsi à la compétition entre un mécanisme intrinsèque, de type ionique, qui augmenterait fortement ε avec le champ électrique et un mécanisme extrinsèque, de type dipolaire, qui diminuerait ε avec le champ électrique.

Notons enfin que dans notre modèle, nous n'avons pas explicitement fait apparaître la fréquence.

Théoriquement, on a vu au chapitre 2 que la permittivité de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne varie pas avec

la fréquence et donc que seules les polarisations électronique et ionique ont lieu, pour les gammes de fréquences qui nous intéressent. En fait ce résultat est vrai pour un matériau idéal qui ne comporte pas de défaut. En réalité on a observé sur nos échantillons un effet fréquentiel non négligeable. On a notamment observé la contribution de lacunes d'oxygène aux très basses fréquences et aux hautes températures. On a également observé l'existence de « flat loss » aux fréquences usuelles.

L'origine de ces « flat loss » n'est pas clairement identifiée, c'est-à-dire que l'origine des variations de la permittivité à 0 V avec la fréquence n'est pas clairement identifiée. L'effet cumulé de la fréquence et du champ électrique est donc encore plus difficile à comprendre. C'est pour cette raison que nous n'avons pas tenté de modéliser la dépendance en fréquence du coefficient C_2 .

6 Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir présenté les principales propriétés de l'alumine sous ses différentes formes cristallines, nous avons établi une étude exhaustive de capacités MIM utilisant Al_2O_3 amorphe comme diélectrique. Nous avons mis en évidence une augmentation linéaire de la capacité mesurée à 0 V et l'existence d'un coefficient C_2 positif qui décroît lorsque la fréquence de mesure augmente. Nous avons également caractérisé d'autres comportements originaux (jamais publiés dans la littérature), comme la forte dépendance en température du coefficient C_2 et sa dépendance en champ. Pour expliquer ce dernier résultat, nous avons pensé qu'aux champs élevés, la prise en compte du terme d'ordre quatre en champ s'imposait. Nous n'avons pourtant pas pu apporter de preuve à cette assertion, parce que le paramètre α' , que nous avons introduit, varie trop avec l'épaisseur d'alumine considérée.

Enfin, nous avons listé différentes origines possibles pour expliquer les comportements en température et en champ de la capacité mesurée. Nous avons construit un premier modèle de permittivité, qui se base sur l'existence de dipôles d'orientation. Dans ce modèle, nous avons supposé que les polarisations induites (ionique et électronique) sont des constantes indépendantes de la température.

Une critique de ce modèle a été présentée, illustrant ses limites. Cette critique nous a permis de nous interroger sur le rôle de la polarisation ionique dans les non-linéarités de permittivité. Ayant conscience que la principale contribution à la permittivité d'un matériau high- κ comme Al_2O_3 est due à la distortion de ses liaisons Al—O, fortement polaires, nous avons proposé une méthode originale pour calculer la susceptibilité ionique de l'alumine. Elle a permis d'extraire les coefficients $\varepsilon(0)$, T_{cc} et α (ou C_2) et de les comparer à nos mesures expérimentales.

D'après cette comparaison, on a pu conclure sur l'origine ionique de la majeure partie des variations de permittivité de l'alumine avec la température et le champ électrique. Notons que notre étude avait pour but d'identifier le principal mécanisme créant les non-linéarités à bas champ électrique.

Dans nos échantillons d'autres mécanismes extrinsèques ou non contribuent certainement à ces non-linéarités (au moins pour des champs et des températures plus élevés), mais de manière plus faible que le mécanisme que nous avons décrit à la fin de ce chapitre. L'étude d'autres diélectriques, avec des propriétés structurales différentes, s'avère donc intéressante pour évaluer l'amplitude des non-linéarités dues à d'autres mécanismes de

polarisation électrique. Le chapitre suivant consistera ainsi à comparer le comportement de trois autres matériaux intégrés dans des capacités MIM : l'oxyde de tantale, le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium.

Chapitre 4

Comparaison avec d'autres diélectriques

L'étude exhaustive que nous avons réalisée sur des capacités MIM à base d'alumine a permis de mettre en évidence différents effets originaux. Nous allons maintenant comparer le comportement de l'alumine avec d'autres matériaux susceptibles d'être utilisés comme diélectrique de capacités MIM.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de notre étude expérimentale réalisée sur des capacités MIM utilisant trois diélectriques différents :

- l'oxyde de tantale Ta_2O_5*
- le nitrure de silicium Si_3N_4*
- l'oxyde de silicium SiO_2*

A chaque fois, nous nous efforcerons de reprendre le même schéma qu'au chapitre précédent, c'est-à-dire que nous étudierons systématiquement les effets du champ électrique et de la température sur les propriétés électriques des capacités.

Nous terminerons ce dernier chapitre par une brève étude de capacités intégrant plusieurs diélectriques, capacités dites « multicouches ».

1 Étude de l'oxyde de tantale

Depuis des décennies, l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , en couche mince, est étudié pour ses propriétés isolantes. D'abord dans les années soixante-dix de nombreux travaux ont été menés pour développer des composants optiques comme des filtres et des guides d'onde [105]. Puis au cours des années quatre-vingt-dix, le Ta_2O_5 a été fortement étudié pour être utilisé comme diélectrique de grille de transistors à effet de champ [106, 107, 108]. Enfin depuis la fin des années quatre-vingt-dix, ce diélectrique à forte permittivité ($\epsilon \simeq 25$) est également utilisé pour fabriquer des mémoires DRAM et des capacités MIM [23, 109]. C'est dans ce dernier type de structure que nous avons mené notre étude que nous présentons dans les paragraphes suivants.

1.1 Procédés et intégration

1.1.1 Architecture des capacités

Comme lors de notre étude expérimentale de l'alumine, nous avons réalisé notre étude de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 sur des capacités MIM planaires dont l'architecture a été détaillée au chapitre précédent. Rappelons que nous avons utilisé du nitrure de titane TiN déposé par la technique PVD (*Physical Vapor Deposition*) pour fabriquer les deux électrodes (le « métal inférieur » et le « métal supérieur » de la figure 3.1). Deux techniques de dépôt différentes ont été employées pour élaborer le diélectrique Ta_2O_5 : la technique MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) et la technique PEALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*). A la différence des capacités à base d'alumine, un traitement plasma oxydant est réalisé après le dépôt du film d'oxyde de tantale quelle que soit la technique MOCVD ou PEALD, afin de combler la quantité importante de lacunes d'oxygène présentes dans le film. Il est, en effet, nécessaire de limiter le nombre de ces lacunes puisqu'elles favorisent le passage du courant dans le film lorsqu'il est soumis à une tension extérieure [110].

Dans toute la suite nous nous efforcerons de comparer les matériaux obtenus par les deux techniques et ce, en termes de propriétés physiques et électriques.

1.1.2 Défauts et impuretés dans l'oxyde de tantale

Dans ce paragraphe nous allons présenter les principales propriétés structurales et physico-chimiques de l'oxyde de tantale.

1.1.2.a Environnement local des atomes

Le Ta_2O_5 cristallin existe sous différentes formes, dont la plus stable est la phase orthorhombique contenant 11 formules unitaires (22 atomes de tantale et 55 d'oxygène). Quelle que soit sa phase, y compris amorphe, le Ta_2O_5 est constitué d'octaèdres TaO_6 et de bipyramides à base pentagonale TaO_7 [111]. Le tableau 4.1 décrit l'environnement local des atomes de tantale de différents films de Ta_2O_5 élaborés et caractérisés par EXAFS par Kimura et al. [110].

Lorsqu'aucun traitement n'est réalisé après le dépôt du diélectrique, le nombre de coordination est le plus faible, alors que l'application d'un plasma O_2 maximise le nombre

	Type de traitement après dépôt du Ta ₂ O ₅			
	Aucun traitement	Plasma O ₂ à 400°C	Recuit O ₂ à 750°C	Recuit N ₂ à 750°C
Long. liaison Ta—O (Å)	2.05 (± 0.02)	2.05 (± 0.02)	2.06 (± 0.03)	2.05 (± 0.02)
Nombre de coordination moyen des atomes Ta	6.1 (± 0.7)	7.8 (± 0.7)	7.3 (± 0.7)	6.6 (± 0.7)
Phase	amorphe	amorphe	orthorhombique	orthorhombique

TAB. 4.1 – Effet du traitement après dépôt du diélectrique sur les propriétés structurales du Ta₂O₅ (d'après [110]).

de coordination des atomes de tantale, puisqu'il permet de réduire efficacement le nombre de lacunes d'oxygène.

1.1.2.b Propriétés physico-chimiques du Ta₂O₅

En général, lors de l'élaboration de matériaux en couches minces des impuretés sont générées et incorporées dans le matériau. Au cours de sa thèse, E. Deloffre a réalisé une étude exhaustive des propriétés physico-chimiques de films de Ta₂O₅ amorphe déposés par les deux techniques MOCVD et PEALD [76]. Afin de bien comprendre les caractéristiques électriques et en particulier les caractéristiques $C(V)$ de l'oxyde de tantale que nous allons présenter plus loin dans ce chapitre, nous allons commencer par rappeler les principaux résultats issus de cette thèse.

1.1.2.b-i Cas du Ta₂O₅ déposé par MOCVD

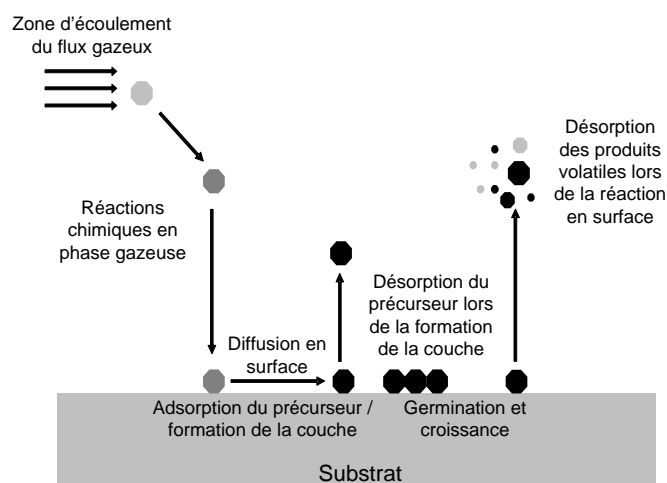


FIG. 4.1 – Schéma de principe de la technique CVD.

Avant tout commençons par rappeler le principe d'un dépôt MOCVD.

La technique CVD consiste à faire croître un matériau solide à partir d'une phase gazeuse. Pour fabriquer un matériau AB à partir des deux éléments A et B, il faut introduire simultanément dans le réacteur des molécules complexes, appelées précurseurs, qui contiennent les deux éléments simples A et B. Le matériau AB est le produit de la réaction en phase vapeur de ces deux éléments, qui a lieu à la surface du substrat. Les autres produits volatiles de la réaction doivent ensuite être évacués. Le principe de cette technique est résumé sur la figure 4.1, extraite de l'ouvrage de Y. Pauleau [112].

Ce qui fait la particularité d'un dépôt MOCVD par rapport à un dépôt CVD, est qu'il utilise un précurseur organométallique contenant le métal de l'oxyde métallique que l'on cherche à déposer.

Bien qu'ayant l'avantage de pouvoir faire croître « rapidement » des couches de Ta_2O_5 de plusieurs nanomètres d'épaisseur, la technique MOCVD présente l'inconvénient d'incorporer des impuretés lorsque la décomposition du précurseur n'est pas complète. Or le précurseur utilisé pour fabriquer les films est un organométallique, qui en plus de contenir un atome de tantale, contient aussi des groupements alkyles et des atomes d'azote. La température du dépôt de Ta_2O_5 n'excédant pas $360^\circ C$, la décomposition du précurseur n'est pas complète et le matériau contient donc de nombreuses impuretés parmi lesquelles des atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote. La phase du Ta_2O_5 déposé à ces basses températures est amorphe. Dans le tableau 4.2, on a noté les quantités typiques des trois contaminants présents dans des couches de Ta_2O_5 ayant subies un traitement oxydant (qui, on le rappelle, est nécessaire à la réduction du nombre de lacunes d'oxygène). Le carbone est présent de façon homogène dans tout le volume du diélectrique en concentration égale à 10% at., mais il ne diffuse presque pas dans les électrodes. La concentration d'hydrogène est relativement homogène dans le volume du Ta_2O_5 (environ 8 à 10% at.) mais il existe un gradient de concentration au niveau de l'interface inférieure. Enfin, l'azote est présent à moins de 5% at. dans le volume ; on notera en particulier qu'il est présent en plus grande quantité à l'interface inférieure du fait de la probable interdiffusion entre l'électrode inférieure et le Ta_2O_5 lors du dépôt du diélectrique.

	Carbone	Hydrogène	Azote
Quantité (% at.)	10	8 - 10	< 5
Localisation des impuretés	Homogène dans tout le volume	Assez homogène dans le volume	Profil dissymétrique

TAB. 4.2 – Principaux contaminants présents dans les films de Ta_2O_5 déposés par MOCVD [76].

Outre la présence d'impuretés dans le diélectrique, des analyses de réflectivité des rayons X (XRR) ont montré que le Ta_2O_5 déposé par MOCVD n'est pas homogène mais qu'il est constitué de trois couches : deux couches interfaciales épaisses d'environ 5% de l'épaisseur totale et une couche centrale de Ta_2O_5 stoechiométrique de densité égale à 6.3 g/cm^3 [76].

1.1.2.b-ii Cas du Ta_2O_5 déposé par PEALD

Le précurseur employé pour déposer le Ta_2O_5 par PEALD est le même que celui employé pour les dépôts MOCVD. Avec la technique PEALD, la façon de casser les molécules

de précurseur et l'évacuation des résidus est plus efficace qu'avec la technique MOCVD. Par conséquent, comme le montre le tableau 4.3, les couches de Ta_2O_5 déposées par PEALD présentent un taux d'impuretés très faible comparé aux couches déposées par MOCVD.

Quantité (% at.)	Tantale	Oxygène	Impuretés		
			Carbone	Hydrogène	Azote
	28	69	< 0.1	0.2	< 1

TAB. 4.3 – Composition d'une couche de Ta_2O_5 déposée par PEALD (d'après [76]).

En revanche, comme dans le cas MOCVD les films de Ta_2O_5 PEALD ne sont pas homogènes et des analyses XRR ont montré également qu'on pouvait modéliser le film par un empilement de trois couches différentes [76] : pour un film de 40 - 45 nm d'épaisseur visée il existe une interface inférieure épaisse de 2.6 nm et une interface supérieure épaisse de 8.5 nm, la couche principale d'oxyde de tantale ayant une épaisseur de 32 nm et une densité de 7.3 g/cm^3 , supérieure à celle obtenue par MOCVD.

1.2 Caractérisation électrique

1.2.1 Effet de l'épaisseur

1.2.1.a Capacité à tension nulle

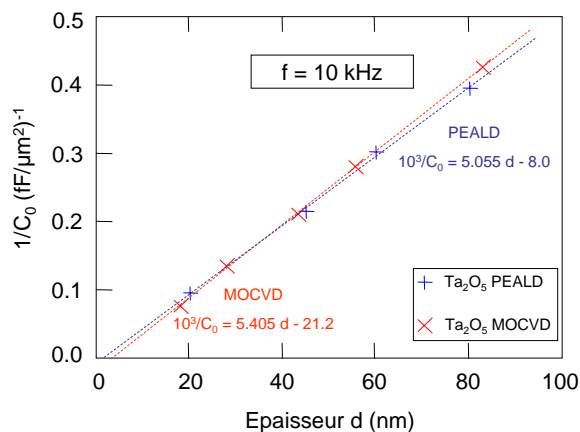


FIG. 4.2 – Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Ta_2O_5 déposé. L'épaisseur considérée est l'épaisseur totale des trois couches, mesurée par XRR. Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 10 \text{ kHz}$.

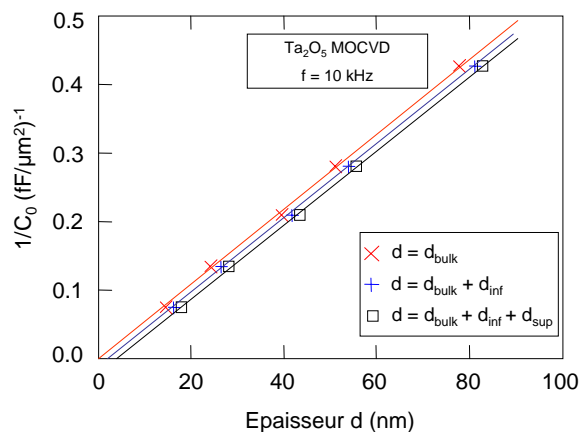


FIG. 4.3 – Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Ta_2O_5 déposé. Comparaison des caractéristiques suivant l'épaisseur de couche considérée. Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 10 \text{ kHz}$.

Pour les deux procédés de dépôt, nous avons effectué des mesures $C(V)$ de capacités MIM avec différentes épaisseurs de Ta_2O_5 : à 0 V le comportement de la capacité est classique : quelle que soit l'épaisseur de Ta_2O_5 et quelle que soit la méthode de dépôt l'inverse de la capacité augmente linéairement avec l'épaisseur d de diélectrique (figure

4.2).

A partir de la figure 4.2, on a extrait la permittivité effective des films de Ta_2O_5 MOCVD et PEALD à 10 kHz :

$$\varepsilon = \begin{cases} 20.9 & \text{pour le } \text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ MOCVD} \\ 22.4 & \text{pour le } \text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ PEALD} \end{cases}$$

Sur la figure 4.2, on note que l'extrapolation de $1/C_0$ à épaisseur nulle est différente de zéro. Dans le cas de matériaux homogènes, ayant en l'occurrence une constante diélectrique uniforme, ce résultat est généralement associé à la pénétration de charges dans les électrodes, ce qui crée des capacités supplémentaires, dites d'électrodes, en série avec la capacité due au diélectrique [113] (voir figure 4.4). En 1961, C. A. Mead a ainsi mis en évidence ce type de phénomène dans des empilements Ta-Ta₂O₅-Au [114]. Plus récemment des capacités d'électrode ont été mesurées dans des structures MIM utilisant du BaSrTiO₃ comme diélectrique avec différentes électrodes métalliques [115, 116].

Dans notre cas, l'ordonnée à l'origine de la courbe $1/C_0$ versus d est « légèrement » négative. Sachant que le film de Ta_2O_5 déposé est constitué de trois couches différentes, on peut penser que la représentation de l'inverse de C_0 de la figure 4.2 n'était pas judicieuse. Ne connaissant pas a priori les propriétés diélectriques des deux couches interfaciales, le choix de l'épaisseur en fonction de laquelle il valait mieux représenter $1/C_0$ n'était donc pas évident. Nous avons donc mesuré par XRR l'épaisseur des trois couches constituant l'empilement diélectrique (voir tableau 4.4).

La figure 4.3 donne une comparaison des tracés de $1/C_0$ versus d , suivant que l'on

	Interface inférieure	Couche principale	Interface supérieure	Épaisseur totale
Plaque 1	1.8	14.2	1.8	17.8
Plaque 2	2.0	24.1	1.8	27.9
Plaque 3	2.4	39.1	1.8	43.3
Plaque 4	2.8	50.8	1.8	55.4
Plaque 5	3.2	77.6	1.8	82.6

TAB. 4.4 – Épaisseurs mesurées par XRR des trois couches qui constituent les films de Ta_2O_5 déposés par MOCVD. Les épaisseurs sont exprimées en nanomètres.

considère ou non les interfaces dans les valeurs d'épaisseurs d . Il apparaît que c'est en ne considérant que la couche principale de Ta_2O_5 que l'extrapolation de $1/C_0$ à épaisseur nulle est strictement égale à zéro. Ceci laisse supposer que les deux couches interfaciales ne contribuent presque pas à la capacité totale mesurée : ceci nous permet donc de considérer que l'épaisseur à prendre en compte pour les calculs de champs électriques est l'épaisseur d_{bulk} de la couche centrale de Ta_2O_5 seule (voir figure 4.5). Dans toute la suite on définira donc le champ électrique appliqué dans le Ta_2O_5 comme étant le rapport entre la tension appliquée et l'épaisseur d_{bulk} .

Par conséquent la permittivité diélectrique du Ta_2O_5 déposé par MOCVD est modifiée par rapport à celle extraite de la figure 4.2 et vaut $\varepsilon = 20.7$ à 10 kHz.

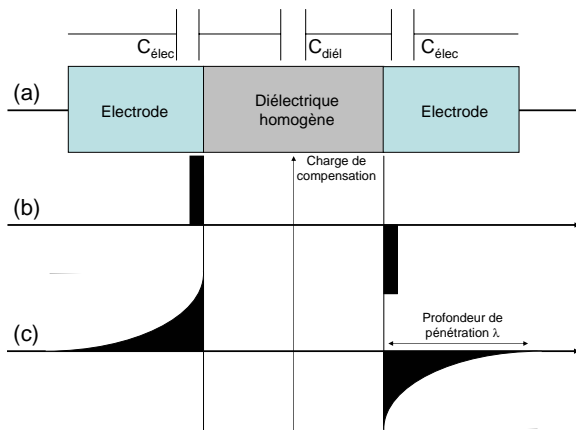


FIG. 4.4 – Suivant le métal utilisé comme électrode, la pénétration de charges dans le métal peut créer une capacité C_{elec} en série avec la capacité C_{diel} indépendante de l'épaisseur d du diélectrique. L'extrapolation à $d = 0$ de l'inverse de la capacité mesurée n'est alors pas nulle.

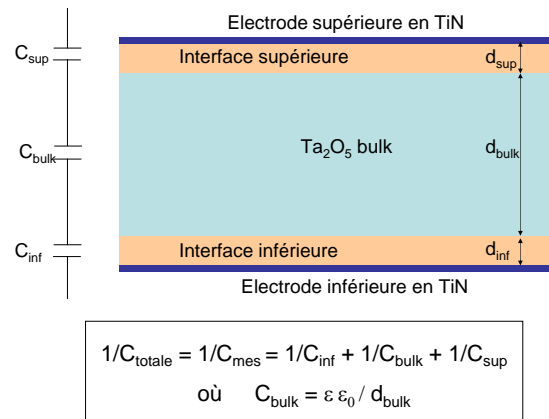


FIG. 4.5 – Mise en évidence des couches interfaciales dans une structure MIM avec du Ta_2O_5 comme diélectrique. Schéma électrique équivalent : les capacités d'interface C_{inf} et C_{sup} sont en série avec la capacité C_{bulk} due au volume du diélectrique.

1.2.1.b A tension non nulle

1.2.1.b-i Courants de conduction

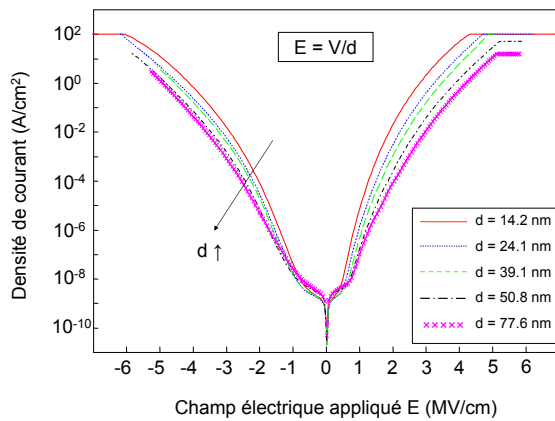


FIG. 4.6 – Densité de courant mesurée à $25^\circ C$ en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par MOCVD.

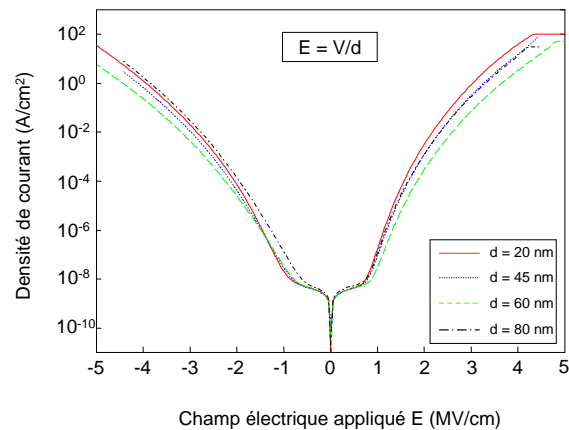


FIG. 4.7 – Densité de courant mesurée à $25^\circ C$ en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par PEALD.

Nous avons réalisé des mesures de courant à $25^\circ C$ dans des capacités MIM utilisant du Ta_2O_5 de différentes épaisseurs. Les figures 4.6 et 4.7 représentent les caractéristiques du courant mesuré en fonction du champ électrique appliqué.

Lorsque le Ta_2O_5 est déposé par MOCVD un fort effet épaisseur est mis en évidence pour des champs électriques supérieurs à 1.0 MV/cm : plus la couche est fine plus la densité de courant est élevée (figure 4.6). L'effet est plus fortement marqué pour les polarisations positives pour lesquelles on observe des différences de deux décades entre le Ta_2O_5 de 14

nm d'épaisseur et le Ta_2O_5 de 78 nm d'épaisseur. Dans la littérature, la dissymétrie des caractéristiques courant-tension dans le Ta_2O_5 a été attribuée à la nature différente des couches interfaciales [76].

Dans le cas où le Ta_2O_5 est déposé par PEALD, l'effet est beaucoup moins marqué bien que les caractéristiques $J(E)$ ne soient pas toutes identiques (figure 4.7).

On notera que dans le cas du Ta_2O_5 déposé par MOCVD pour des champs inférieurs à 0.5 MV/cm et dans le cas du Ta_2O_5 déposé par PEALD pour des champs inférieurs à 1.0 MV/cm, les densités de courant sont quasiment identiques quelle que soit l'épaisseur de Ta_2O_5 . Les courants associés ne sont pas des courants de conduction mais des courants de polarisation [117] : dans ces gammes de champs les mesures de capacité sont faisables puisque les courants de conduction dans le Ta_2O_5 y sont négligeables.

1.2.1.b-ii Caractéristiques $C(E)$

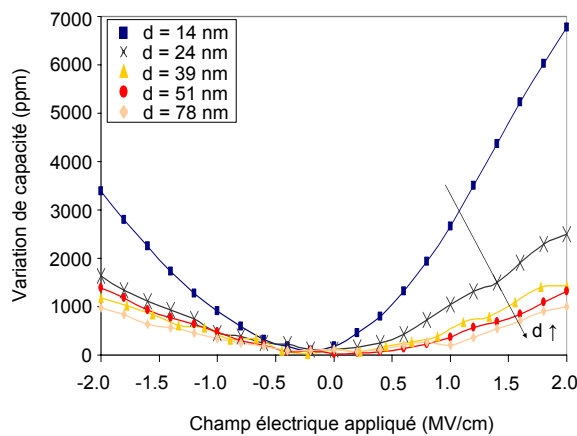


FIG. 4.8 – Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 10$ kHz.

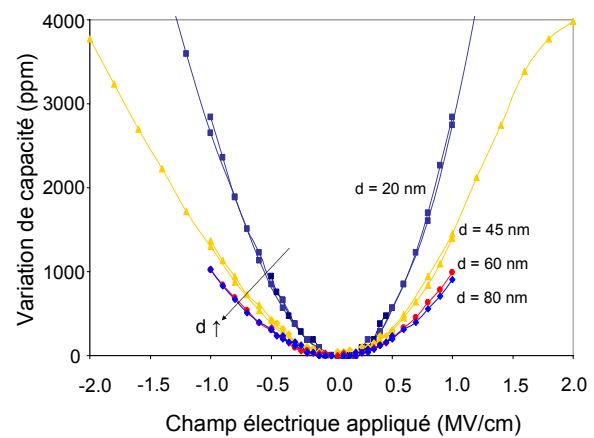


FIG. 4.9 – Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par PEALD. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 10$ kHz.

Nous avons réalisé des mesures de capacité entre -2.0 et 2.0 MV/cm : on peut considérer que l'on caractérise bien la permittivité du Ta_2O_5 entre -1.0 et 1.0 MV/cm et qu'au-dessus de 1.0 MV/cm, les courants de conduction peuvent contribuer à la capacité mesurée. Les caractéristiques $\Delta C(E)$ à 25°C pour différentes épaisseurs de diélectrique sont présentées sur les figures 4.8 et 4.9. Dans les deux cas MOCVD et PEALD, bien qu'elles soient représentées en fonction du champ électrique appliqué, les variations de capacité dépendent fortement de l'épaisseur. En particulier elles sont bien plus importantes pour les couches de Ta_2O_5 les plus minces.

Le figure 4.10 montre que C_1 ne dépend presque pas de l'épaisseur sauf pour les couches les plus minces pour lesquelles il devient très élevé. Dans [76], Deloffre a attribué la différence de courants de fuite entre les polarisations positive et négative dans le Ta_2O_5 à la différence de composition chimique des interfaces inférieure et supérieure. Rappelons que pour l'épaisseur de Ta_2O_5 la plus faible, l'épaisseur des interfaces reste relativement élevée (voir tableau 4.4) : par analogie, on peut donc attribuer la plus forte dissymétrie des caractéristiques $C(E)$ à la nature différente des deux interfaces $\text{TiN}/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Nous avons extrait le coefficient quadratique C_2 entre ± 0.5 MV/cm et ± 1.0 MV/cm. Les figures 4.11 montrent que C_2 est le même quelle que soit la technique de dépôt du

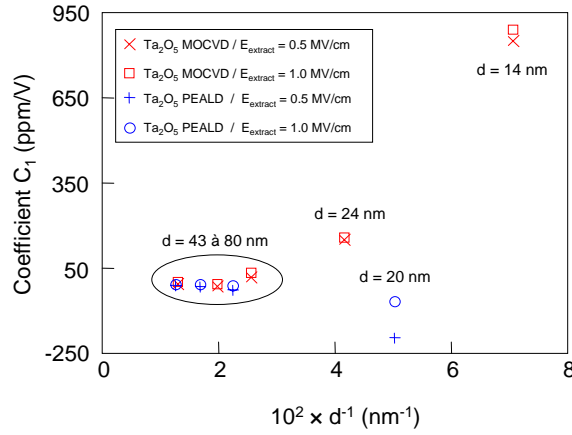


FIG. 4.10 – Coefficients C_1 extraits entre ± 0.5 MV/cm et ± 1.0 MV/cm en fonction de l'épaisseur d de Ta_2O_5 . Dans le cas MOCVD : $d=d_{\text{bulk}}$ et dans le cas PEALD : $d=d_{\text{totale}}$.

Ta_2O_5 et qu'il est proportionnel à $1/d^2$ sauf pour les plus faibles épaisseurs.

En fait, pour le choix de l'épaisseur de la couche diélectrique on peut se poser la même question qu'au paragraphe 1.2.1.a : doit-on considérer ou pas les couches d'interface ? On a vu au paragraphe 1.2.1.a que les interfaces ne participent presque pas à la capacité et que l'épaisseur de diélectrique à prendre en compte est l'épaisseur d_{bulk} . En considérant le terme quadratique de la capacité on devrait pouvoir confirmer ou infirmer ce résultat. Lorsque l'on prend $d=d_{\text{bulk}}$ (figure 4.11 à droite) la zone dans laquelle C_2 est proportionnel à $1/d^2$ est plus large que dans le cas où $d=d_{\text{totale}}$ (figure 4.11 à gauche). Ceci confirme donc le résultat du paragraphe 1.2.1.a : les interfaces ne contribuent presque pas à la capacité mesurée et donc aux non-linéarités en tension.

Par analogie avec l'étude de l'alumine, on peut définir un coefficient quadratique α

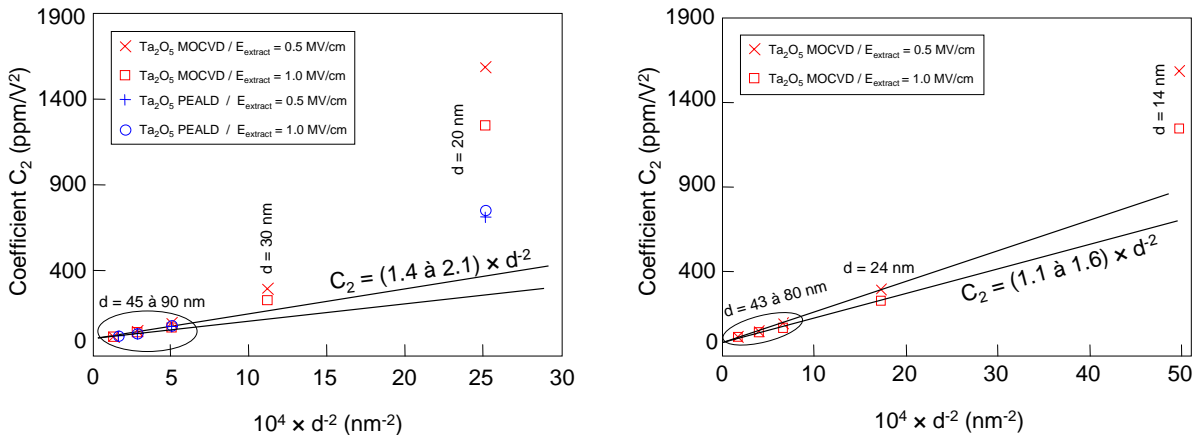


FIG. 4.11 – Coefficients C_2 extraits entre ± 0.5 MV/cm et ± 1.0 MV/cm en fonction de l'épaisseur d de Ta_2O_5 : à gauche $d=d_{\text{totale}}$ (cas MOCVD et PEALD) ; à droite $d=d_{\text{bulk}}$ (cas MOCVD uniquement)

contrôlé par le volume du Ta_2O_5 en calculant la pente de la droite $C_2 = f(1/d^2)$ dans la zone intrinsèque définie sur la figure 4.11 de droite. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5 : comme pour l'alumine on note que α dépend de la gamme de tension. On note que ce coefficient quadratique α est le même pour les deux procédés de dépôt. Lorsqu'il

est extrait entre ± 1.0 MV/cm à 10 kHz, il est de l'ordre de 10^{-3} (MV/cm) $^{-2}$ c'est-à-dire qu'il est plus de deux fois plus faible que le coefficient quadratique de l'alumine.

Commentons également l'allure des caractéristiques $\Delta C(E)$ aux champs électriques élevés. Entre 1.0 et 2.0 MV/cm, les courants de conduction deviennent élevés et un ou plusieurs mécanismes supplémentaires contribuent aux valeurs de capacité mesurées. Suivant les cas, la mesure de capacité peut être fortement perturbée : on peut par exemple observer une saturation (cas où $d = 45$ nm, figure 4.9 pour $E \geq 1.5$ MV/cm), ou une simple déformation des courbes $\Delta C(E)$ (figure 4.8).

Pour les films très minces, d'épaisseur inférieure à 20 nm environ, le coefficient C_2 ne

	Ta ₂ O ₅ MOCVD	Ta ₂ O ₅ PEALD
α extrait entre ± 0.5 MV/cm	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
α extrait entre ± 1.0 MV/cm	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$

TAB. 4.5 – Coefficient quadratique α du Ta₂O₅ extrait à 25°C et 10 kHz (valable pour $d \geq 24$ nm). Les coefficients sont exprimés en (MV/cm) $^{-2}$.

suit plus la loi en $1/d^2$. Lorsque l'épaisseur de diélectrique diminue, C_2 augmente plus rapidement que ce que prédit la tendance observée pour les films épais. Pour ces couches très minces, les effets de surface contribuent plus fortement à la polarisation du matériau et contrôlent l'amplitude des non-linéarités de capacité : dans ce cas, comme pour le coefficient C_1 , le coefficient C_2 est contrôlé par des effets de surface au niveau des électrodes.

Dans ce paragraphe, nous avons défini un coefficient quadratique intrinsèque α contrôlé par le volume du diélectrique par analogie avec l'alumine. Quelle origine peut-on attribuer à ce coefficient ? La constante diélectrique statique du Ta₂O₅ amorphe est de l'ordre de 21 et sa constante diélectrique optique est égale au carré de son indice de réfraction soit environ 4.4. Par conséquent, 80% de la permittivité du Ta₂O₅ est due à la polarisation ionique¹. On peut donc supposer que l'origine du terme quadratique αE^2 est purement ionique pour $E \leq 0.5$ MV/cm.

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié l'origine des variations avec la température de la permittivité de l'alumine et de son coefficient quadratique. Dans la suite de cette partie, nous allons présenter l'influence de la température sur les non-linéarités de capacité dans les structures MIM utilisant de l'oxyde de tantale.

1.2.2 Effet de la température

1.2.2.a Changement de concavité aux basses températures

Au cours de sa thèse, Émilie Deloffre a réalisé des caractérisations électriques de structures TiN/Ta₂O₅/TiN, aux basses températures [76, 118]. En ce qui nous concerne, le principal résultat de son étude est la caractérisation $C(V)$ des MIM qui montre qu'à des

¹En disant cela, on suppose que la contribution des polarisations de charge d'espace et dipolaire est nulle. En fait, c'est seulement le cas pour des matériaux idéaux sans défaut, mais en revanche si cette contribution n'est pas nulle elle reste faible devant la contribution des polarisations induites puisque la permittivité de notre matériau est très proche de celle du Ta₂O₅ sans défaut.

températures suffisamment basses, les caractéristiques $C(V)$ sont paraboliques et ont une concavité inversée par rapport aux caractéristiques à 300 K.

Sur la figure 4.12, nous avons représenté les variations de permittivité ε' en fonction

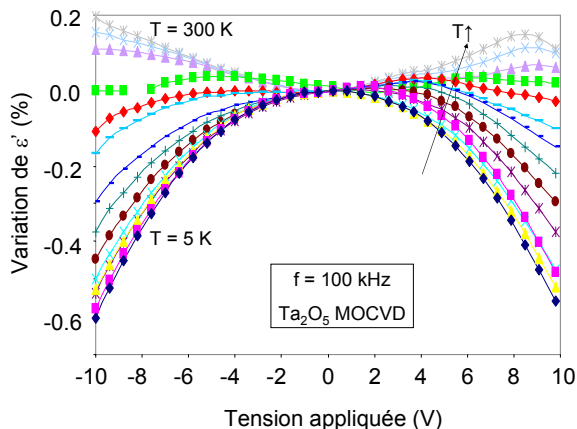


FIG. 4.12 – Variations en tension de la partie réelle de la permittivité d'un film de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. L'épaisseur totale du diélectrique est de 46 nm. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz, entre 5 et 300 K (d'après [76]).

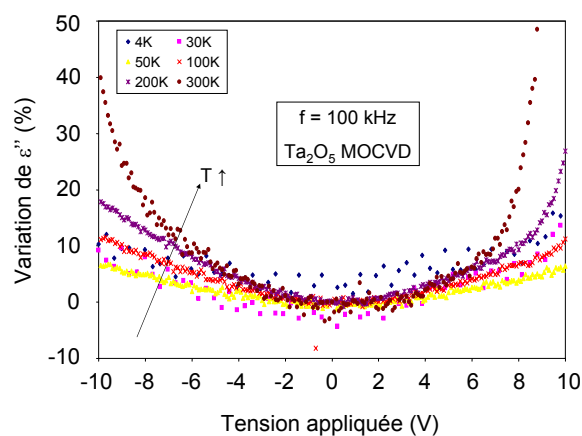


FIG. 4.13 – Variations en tension de la partie imaginaire de la permittivité d'un film de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. L'épaisseur totale du diélectrique est de 46 nm. $f = 100$ kHz, entre 5 et 300 K .

de la tension appliquée : les caractéristiques restent paraboliques tant que la tension appliquée n'est pas trop élevée. Pour des températures proches de 300 K les paraboles se déforment dès que la tension appliquée dépasse 6 V environ. Pour ces tensions les courants de conduction dans le Ta_2O_5 deviennent élevés et contribuent significativement aux valeurs de conductance mesurées. On observe ainsi une plus forte activation en tension de ε'' au-dessus de 6 V due à la dépendance exponentielle des courants de fuite avec le champ électrique. Aux basses tensions (inférieures à 6 V), on caractérise uniquement les pertes diélectriques dans le Ta_2O_5 : comme pour l'alumine, les pertes augmentent quadratiquement avec la tension et lorsque la température augmente la dépendance en tension s'accroît (voir figures 4.13 et 3.30). En revanche, contrairement à l'alumine la concavité des caractéristiques $C(V)$ et $G(V)$ est différente aux basses températures : seule la capacité diminue lorsqu'on augmente la tension appliquée tandis que la conductance augmente avec la tension appliquée. Ce dernier résultat est particulièrement intéressant puisque c'est la première fois qu'on observe une courbure dans ce sens pour des diélectriques de type ionique en phase amorphe. Quel mécanisme est à l'origine du retournement des caractéristiques $C(V)$? A quoi peut-on attribuer ce comportement aux basses températures ? La figure 4.14 montre que suivant le procédé de dépôt du Ta_2O_5 , l'évolution en température du C_2 est différente. Ainsi lorsque le Ta_2O_5 est déposé par PEALD, le coefficient quadratique augmente moins rapidement avec la température que lorsqu'il est déposé par MOCVD. Bien qu'à température ambiante le C_2 soit le même pour les deux procédés, dans le cas PEALD il change de signe pour une température $T_{\text{PE}} = 75$ K deux fois moins élevée que dans le cas MOCVD : $T_{\text{MO}} \simeq 150$ K. On peut donc penser que le mécanisme de polarisation qui prédomine aux basses températures est extrinsèque. En effet, on a vu au chapitre précédent, que le mécanisme intrinsèque (prédominant aux faibles champs électriques) qui gouverne la valeur du coefficient quadratique de la permittivité d'un oxyde métallique est un mécanisme de polarisation ionique, qui prévoit un coefficient quadratique

C_2 positif. Des défauts plus nombreux dans le Ta_2O_5 MOCVD se comportant comme des dipôles d'orientation pourraient ainsi être à l'origine de la diminution de la permittivité lorsque le champ électrique augmente. La polarisation totale P dans le Ta_2O_5 serait donc la somme des deux mécanismes intrinsèques de polarisation induite et d'un mécanisme extrinsèque de polarisation dipolaire P_{dip} , modélisée par l'équation (4.1) :

$$P = P_{\text{ion}} + P_{\text{elec}} + P_{\text{dip}} \quad (4.1)$$

dans laquelle P_{ion} et P_{elec} sont, respectivement, les polarisations ionique et électronique. On peut supposer que cette dernière contribue peu ou pas aux variations en tension et en température de la capacité. Comme on l'a vu au chapitre 3, la polarisation ionique contribuerait de façon à augmenter la capacité avec la tension et la température. Si on considère un modèle simple du même type que celui de Langevin pour décrire le mécanisme de polarisation dipolaire, la contribution C_2^{dip} de ce mécanisme au coefficient en tension C_2 est négative (voir équation (4.2)).

$$C_2^{\text{dip}} = \frac{-N\mu_0^4 (1 - 4u(T) - 2u(T)^2)}{45 (k_B T)^3 \left(\varepsilon_0 + N \left(\bar{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3 k_B T} \right) \right) d^2} < 0 \quad (4.2)$$

Il n'est pourtant pas si évident d'attribuer un coefficient C_2 négatif à un mécanisme de polarisation dipolaire. En effet des mesures fréquentielles de non-linéarité dans des capacités MIM avec du Ta_2O_5 , reportées par C. Besset en 2005 [119], ont montré qu'à température ambiante et haute fréquence (400 MHz), la caractéristique $C(V)$ présente également une concavité négative. Or il paraît difficile d'attribuer ce retournement de courbe à un mécanisme dipolaire, la réponse de dipôles d'orientation étant généralement plus importante aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences.

Néanmoins dans notre cas, la validité de notre interprétation est appuyée par le comportement en température du coefficient C_0 : d'après l'équation (4.3), un mécanisme de polarisation dipolaire contribue à abaisser le coefficient en température de la permittivité T_{cc} :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon^{\text{dip}}}{\partial T} \right|_{E=0} = \frac{-N\mu_0^2}{3 k_B T^2} < 0 \quad (4.3)$$

Or d'après la figure 4.15, l'activation de C_0 avec la température dans le cas du Ta_2O_5 déposé par MOCVD est plus faible que dans le cas du Ta_2O_5 déposé par PEALD : $T_{\text{cc MOCVD}} = 115$ ppm/K contre $T_{\text{cc PEALD}} = 160$ ppm/K. Ceci corrobore notre hypothèse : dans le film déposé par MOCVD, qui contient plus de défauts, le mécanisme de polarisation dipolaire contribue plus fortement à la capacité mesurée que dans le film déposé par PEALD. Ajoutons que E. Deloffre a montré qu'en-dessous de 50 K, les variations de la permittivité du Ta_2O_5 avec la température sont beaucoup moins importantes qu'aux températures normales [118], ce qui peut s'écrire sous la forme mathématique suivante :

$$T_{\text{cc}}(T < 50 \text{ K}) < T_{\text{cc}}(T > 50 \text{ K})$$

Ce dernier résultat confirme bien que le changement de concavité de la caractéristique $C(V)$ peut être attribué à l'existence d'un mécanisme de polarisation dipolaire activé aux très basses températures.

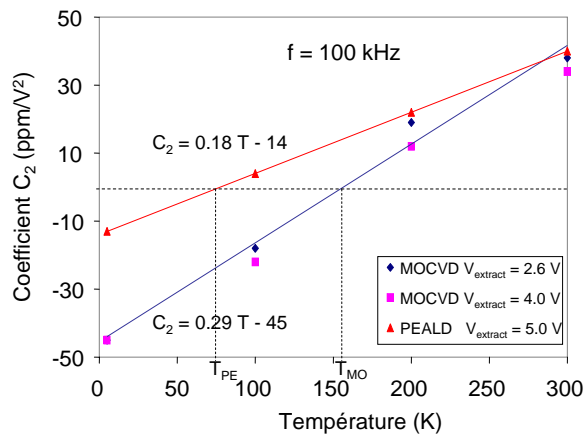


FIG. 4.14 – Coefficient quadratique C_2 du Ta_2O_5 en fonction de la température. Les coefficients ont été extraits entre $\pm V_{\text{extract}}$ pour $V_{\text{extract}} = 2.6$ et 4.0 V pour le Ta_2O_5 MOCVD et $V_{\text{extract}} = 5.0$ V pour le Ta_2O_5 PEALD.

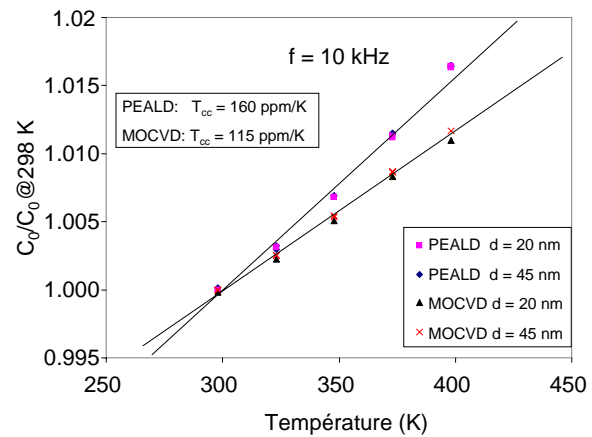


FIG. 4.15 – Évolution en température de la capacité à 0 V. Les mesures ont été réalisées à 10 kHz sur des capacités à base de Ta_2O_5 MOCVD et PEALD de 20 et 45 nm d'épaisseur.

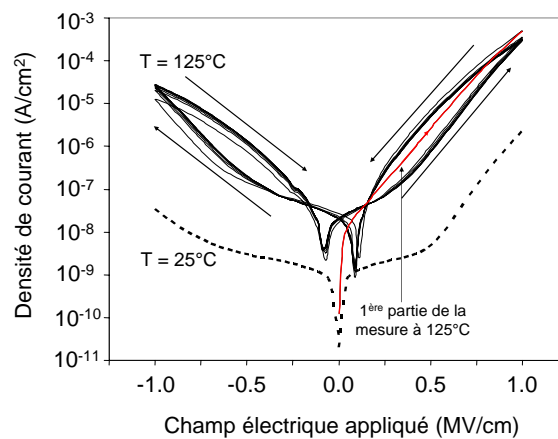


FIG. 4.16 – Cycles d'hystérésis $J(E)$ à 125°C d'une capacité MIM utilisant 45 nm de Ta_2O_5 déposé par MOCVD : chaque cycle est réalisé suivant le balayage suivant : $0 \rightarrow +1$ MV/cm $\rightarrow -1$ MV/cm $\rightarrow 0$. Par comparaison la caractéristique $J(E)$ à 25°C est également représentée (un seul sens de balayage).

1.2.2.b Hystérésis aux hautes températures

Nous venons de voir qu'entre les très basses températures et la température ambiante, différents mécanismes de polarisation coexistent dans le Ta_2O_5 lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Que se passe-t-il aux plus hautes températures ?

Pour les mécanismes de conduction, la température active fortement la densité de courant dans le Ta_2O_5 : la figure 4.16 montre que les courants de fuites augmentent de trois décades entre 25°C et 125°C .

Des études antérieures sur le Ta_2O_5 ont montré qu'un mécanisme de type Poole-Frenkel était à l'origine des courants de fuite aux champs électriques élevés (supérieurs à 2 MV/cm à 25°C) [76, 120] et qu'un mécanisme de type émission thermoionique de Schottky était à l'origine des courants de fuite aux faibles champs électriques [120]. D'autres études at-

tribuent les courants de fuite du Ta_2O_5 à un mécanisme tunnel assisté par des pièges [121]. En fait le Ta_2O_5 est le siège de plusieurs mécanismes de conduction dont certains sont fortement activés en température. Ces mécanismes sont associés aux défauts présents dans le matériau [122]. A haute température (typiquement à 125°C), des phénomènes de piégeage/dépiégeage de charge se produisent au niveau des défauts électriquement actifs et on observe ainsi que les caractéristiques $I(E)$ sont différentes suivant le sens de polarisation (hystérésis du courant : voir figure 4.16).

De la même manière on a aussi observé un hystérésis de la capacité aux hautes températures. Afin de caractériser les non-linéarités en tension aux hautes températures, nous avons appliqué la séquence de test décrite sur la figure 4.17 : on réalise des balayages en champ électrique entre $\pm E_{\text{mes}}$ en partant de 0.

A 125°C la caractéristique $C(E)$ présente un fort hystérésis : deux familles distinctes de

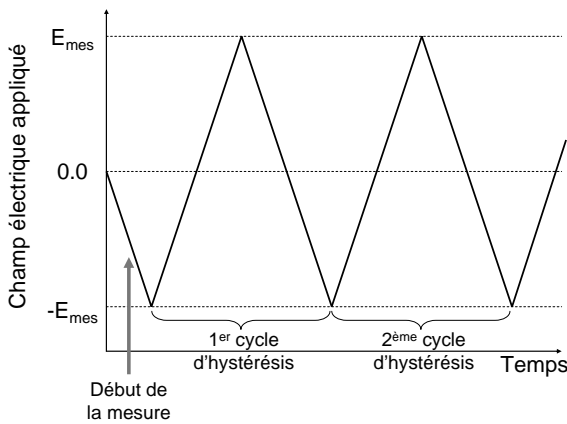


FIG. 4.17 – Séquence de test pour caractériser aux hautes températures les non-linéarités en tension de capacité MIM avec du Ta_2O_5 .

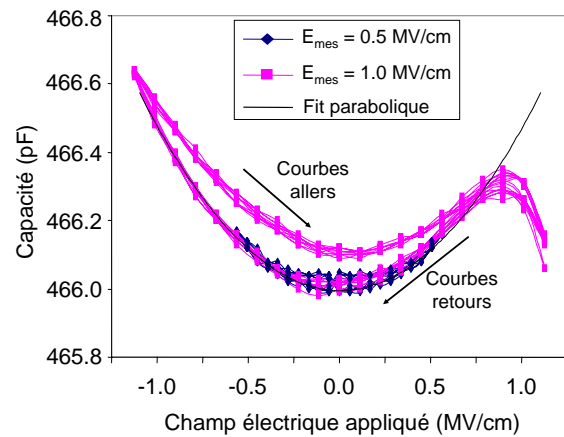


FIG. 4.18 – Cycles d'hystérésis $C(V)$ à 125°C et 10 kHz d'une capacité MIM utilisant 45 nm de Ta_2O_5 déposé par MOCVD.

courbes sont obtenues suivant le sens de polarisation : courbes « allers » et courbes « retours » de la figure 4.18. Nous avons montré que l'amplitude de l'hystérésis est d'autant plus grande que la gamme de tension est élevée : sur la figure 4.18 on a représenté les cas $E_{\text{mes}} = 0.5$ et 1.0 MV/cm . On observe que les courbes « retours » sont identiques quelle que soit la gamme de champ : on peut donc penser que ces courbes caractérisent l'état stable de la $C(E)$ du Ta_2O_5 à haute température.

Les phénomènes d'hystérésis de courant et de capacité reflètent la présence de défauts dans le matériau. En fait suivant les conditions d'élaboration (technique de dépôt, nature des précurseurs, type de traitement après le dépôt...) le matériau présente un hystérésis de capacité plus ou moins important, mais dans tous les cas on peut extraire les paramètres de non-linéarité à partir d'une des courbes « retours » pour des tensions d'extraction correspondant à des champs électriques compris entre $\pm 0.5\text{ MV/cm}$.

Ainsi pour un film de Ta_2O_5 de 45 nm d'épaisseur à 125°C et 10 kHz , le coefficient quadratique du Ta_2O_5 extrait entre $\pm 0.5\text{ MV/cm}$ est :

$$C_2 = 60 \pm 5\text{ ppm/V}^2$$

Notons que l'hystérésis de capacité est dû au parcours « lent » de la gamme de tension : un cycle d'hystérésis $C(E)$ ayant une durée d'environ 10 secondes correspondant à une

fréquence de seulement 0.1 Hz, l'hystérésis de capacité n'est pas problématique pour l'utilisation des capacités MIM intégrées dans les circuits analogiques qui fonctionnent à des fréquences de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz minimum.

1.3 Conclusion

Nous avons vu que le Ta_2O_5 intégré dans des capacités MIM est un matériau inhomogène que l'on peut modéliser sous la forme de trois couches : une couche centrale de Ta_2O_5 stoechiométrique et deux interfaces, qui contribuent peu ou pas à la capacité mesurée.

Nous avons mis en évidence des effets de surface au niveau des électrodes dans les capacités utilisant du Ta_2O_5 déposé par les deux techniques MOCVD et PEALD. De manière surprenante, la différence significative du taux d'impuretés dans les films obtenus par les deux techniques, ne s'observe pas sur les caractéristiques électriques.

Nous avons évalué le coefficient quadratique α de l'oxyde de tantale : il est d'environ $10^{-3} (\text{MVcm})^{-2}$ à 10 kHz et 25°C lorsqu'il est extrait entre $\pm 1 \text{ MV/cm}$. Il est donc positif à température ambiante comme celui de l'alumine et d'autres diélectriques high- κ étudiés dans la littérature (voir figure 10 de l'introduction générale).

Néanmoins, nous avons vu que C_2 (ou α) change de signe aux basses températures et ce quelle que soit la technique dépôt du Ta_2O_5 . Nous pensons que les valeurs négatives de C_2 mesurées aux basses températures caractérisent la présence de dipôles permanents dus à des défauts électriquement actifs dans le Ta_2O_5 .

L'étude à haute température a confirmé la présence de défauts en faisant apparaître un hystérésis de courant et de capacité aux faibles champs électriques.

On retiendra les propriétés diélectriques communes aux deux oxydes métalliques que nous avons étudié jusqu'à présent :

- C_0 augmente linéairement avec la température entre 0 et 500 K.
- $C_2 \times d^2 = \alpha = \text{constante}$ pour des films suffisamment épais.
- $\alpha > 0$ à température ambiante et pour des fréquences inférieures ou égales à 1 MHz.
- l'amplitude du coefficient α est du même ordre de grandeur pour les deux diélectriques Al_2O_3 et Ta_2O_5 .
- α augmente linéairement avec la température entre 0 et 500 K.

Pour avoir des éléments de comparaison, nous allons étudier d'autres matériaux diélectriques : les deux parties suivantes rassemblent les résultats électriques que nous avons obtenus sur des capacités MIM utilisant du nitrure et de l'oxyde de silicium.

2 Étude du nitrure de silicium

Nous commençons par présenter les résultats des mesures réalisées sur des capacités à base de nitrure de silicium Si_3N_4 . Avant cela nous allons rappeler les principales étapes de fabrication de ces capacités et résumer les principales propriétés physico-chimiques du Si_3N_4 .

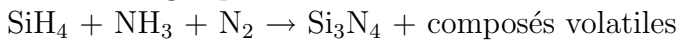
2.1 Procédés et intégration

2.1.1 Élaboration des films de Si_3N_4

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour l'élaboration de films de nitrure de silicium [123]. Elles peuvent être basées sur la croissance (sur silicium pour les procédés FRONT END) ou le dépôt et sont classées en fonction de la température en distinguant les procédés haute température des procédés basse température.

La composition des films dépend en grande partie du procédé choisi. L'utilisation de gaz précurseurs a tendance à incorporer certains éléments tels que l'hydrogène dans la couche formée et ce d'autant plus que la température est faible.

Le nitrure de silicium que nous étudions dans la suite du manuscrit est déposé par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par un plasma : technique dite PECVD. Les gaz réactifs employés pour élaborer nos films de Si_3N_4 sont SiH_4 et NH_3 avec N_2 en gaz porteur :



Le comportement électrique des films est particulièrement influencé par le rapport $[\text{SiH}_4]/[\text{NH}_3]$ puisqu'il va définir la stoechiométrie du diélectrique et par la puissance du plasma. Nos films de nitrure de silicium sont légèrement plus riches en azote que le Si_3N_4 stoechiométrique (ratio $[\text{N}]/[\text{Si}] = 1.45$) afin d'obtenir des films qui fuient peu (en effet plus la concentration en silicium est élevée plus les courants de fuite sont élevées [124]).

Dans notre étude, l'épaisseur des films de Si_3N_4 se situe entre 19 et 45 nm.

2.1.2 Propriétés physico-chimiques du Si_3N_4

Le nitrure de silicium cristallin existe sous deux formes désignées par $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Leur maille élémentaire est hexagonale et la cellule de base tétraédrique. L'atome de silicium tétravalent, est ainsi lié à quatre atomes d'azote en se positionnant sur un site tétraédrique. L'atome d'azote trivalent, est quant à lui dans un environnement trigonal en étant lié à trois atomes de silicium. La différence entre les phases α et β se situe au niveau du réseau cristallin : dans la phase β , la longueur de la liaison Si—N est comprise entre 1.73 et 1.75 Å et l'angle Si—N—Si est compris entre 114.5° et 122.5° et dans la phase α les longueurs et les angles de liaison sont plus distribuées [125]. Le nitrure de silicium que nous étudions est fabriqué à basse température : il est donc amorphe. Dans ce type de films de Si_3N_4 , on distingue deux catégories de défauts : les défauts structuraux et les défauts induits.

Les défauts structuraux sont les liaisons pendantes. Le défaut le plus souvent cité est le centre K : c'est une liaison pendante de silicium où trois atomes d'azote sont liés à un atome de silicium. Il est reconnu pour être responsable du piégeage de charge à la fois dans les films de Si_3N_4 stoechiométriques et dans les films riches en azote [126]. Plus récemment un autre type de liaison pendante a été mis en évidence : les centres N où deux atomes de silicium sont liés à un atome d'azote [123].

Les défauts induits sont dus à des modifications du réseau ou à la présence d'impuretés généralement incorporées pendant le procédé d'élaboration. Par exemple, l'hydrogène est présent en quantité non négligeable (entre 20 et 25% at. [127]) et des liaisons Si—H et N—H peuvent se former dans le matériau.

2.1.3 Électrodes

L'architecture des capacités que nous avons développées est la même que celle décrite par la figure 3.1 du chapitre 3. En revanche, pour notre étude du nitrure de silicium, nous avons utilisé différents matériaux pour fabriquer les couches de « métal inférieur » et de « métal supérieur ». Outre le TiN déposé par PVD, nous avons déposé des couches de TiN par MOCVD ayant subi ou non une densification après dépôt et des couches de TaN déposé par PVD. Nous avons également fabriqué des capacités MIM sans déposer de couche de « métal supérieur », laissant le nitrure de silicium en contact avec l'aluminium, déposé par PVD, du côté de l'électrode supérieure. Le tableau 4.6 rassemble le détail des différentes capacités étudiées.

« Métal inférieur »	Si ₃ N ₄	« Métal supérieur »
TiN (PVD - 20 nm)	19 nm	pas de couche (*)
TiN (PVD - 20 nm)	26 nm	pas de couche (*)
TiN (PVD - 20 nm)	32 nm	pas de couche (*)
TiN (PVD - 20 nm)	45 nm	pas de couche (*)
TiN (CVD - 20 nm) + densification	32 nm	pas de couche (*)
TiN (PVD - 20 nm)	32 nm	TiN (CVD - 30 nm)
TiN (PVD - 20 nm)	32 nm	TiN (CVD - 20 nm) + densification
TiN (PVD - 20 nm)	32 nm	TaN (PVD - 30 nm)
TiN (CVD - 20 nm) + densification	32 nm	TiN (CVD - 20 nm) + densification

(*) pas de « Métal supérieur » : aluminium déposé directement sur Si₃N₄

TAB. 4.6 – Description des différents empilements MIM pour l'étude du nitrure de silicium

2.2 Mesure de capacités

Nous présentons les mesures de capacité dans des capacités MIM utilisant du Si₃N₄ comme diélectrique. Nous allons étudier la capacité et ses non-linéarités en tension en fonction de trois principaux facteurs : nous commencerons par le facteur épaisseur, puis nous présenterons l'influence des électrodes et enfin nous terminerons par l'étude de l'influence de la température. L'effet de la fréquence n'est pas abordé. Toutes les mesures sont réalisées à la même fréquence de 100 kHz.

2.2.1 Effet de l'épaisseur

Nous avons réalisé des mesures de capacités à 100 kHz et 25°C de capacités MIM avec différentes épaisseurs de Si₃N₄. L'électrode inférieure des capacités est du TiN déposé par PVD et l'électrode supérieure est en aluminium.

La figure 4.19 montre que l'inverse de la capacité mesurée à 0 V est proportionnelle à l'épaisseur de Si₃N₄ et qu'il n'y a pas de capacité interfaciale puisque l'extrapolation de $1/C_0$ à épaisseur nulle est égale à zéro. A partir de la figure 4.19, on extrait la constante diélectrique à 0 V, 25°C et 100 kHz du Si₃N₄ : $\epsilon(0) = 6.89$. Cette valeur est en accord avec la littérature : par exemple G. Lavareda a mesuré des constantes diélectriques de films de Si₃N₄ comprises entre 6.71 et 6.95 (pour des ratios [N]/[Si] compris entre 1.25 et 1.75) [127].

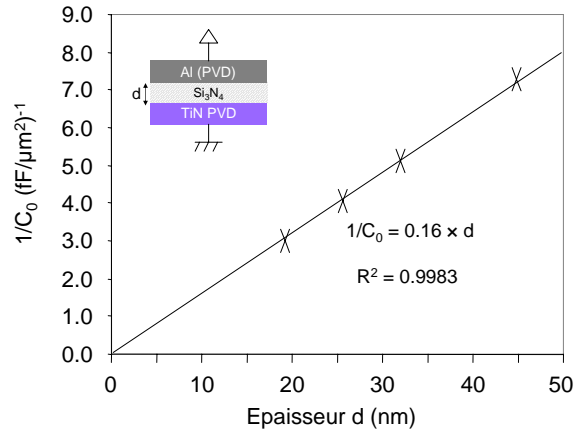


FIG. 4.19 – Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Si_3N_4 déposé. Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.

De plus, la figure 4.20 fait apparaître une dépendance en épaisseur notable des caractéristiques $\Delta C(E)$.

Nous avons extrait le coefficient quadratique C_2 des capacités à 25°C et 100 kHz entre

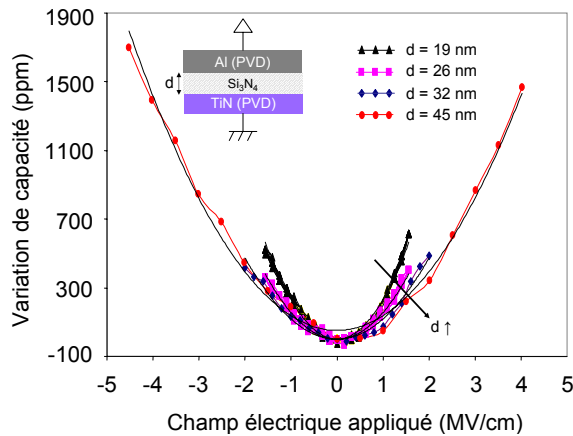


FIG. 4.20 – Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Si_3N_4 . Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.

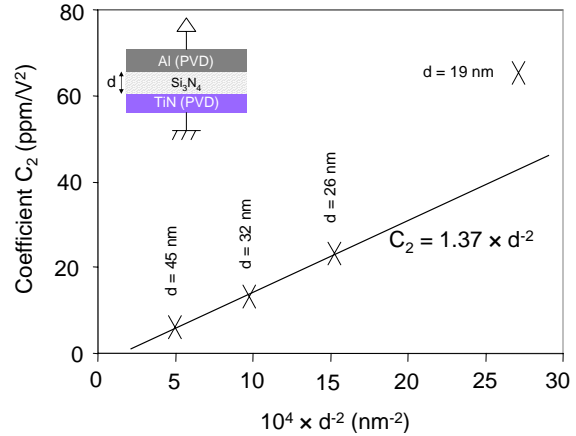


FIG. 4.21 – Coefficient C_2 en fonction de l'épaisseur de Si_3N_4 . Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz, $E_{\text{extract}} = 1.5$ MV/cm.

± 1.5 MV/cm. La figure 4.21 montre que C_2 respecte la loi en $1/d^2$ tant que l'épaisseur de Si_3N_4 n'est pas trop faible : ce comportement est analogue à celui observé dans les capacités utilisant de l'oxyde de tantale et de l'alumine. Il peut être attribué à des effets d'interface trop faibles pour être détectés par des mesures de capacité mais suffisantes par la mesure de C_2 , du fait de ses faibles valeurs.

Pour ces capacités dont l'épaisseur de nitrure de silicium est supérieure ou égale à 26 nm et utilisant de l'aluminium comme électrode supérieure, on extrait le coefficient quadratique α_{Al} à 25°C et 100 kHz :

$$\text{Pour } d \geq 26 \text{ nm, à } 25^\circ\text{C} \text{ et } 100 \text{ kHz : } \alpha_{\text{Al}} = 1.37 \cdot 10^{-4} (\text{MV/cm})^{-2} \quad (4.4)$$

Le nitrure de silicium présente donc des non-linéarités huit fois plus faibles que l'oxyde de tantale et 15 fois plus faibles que l'alumine.

2.2.2 Effet des électrodes

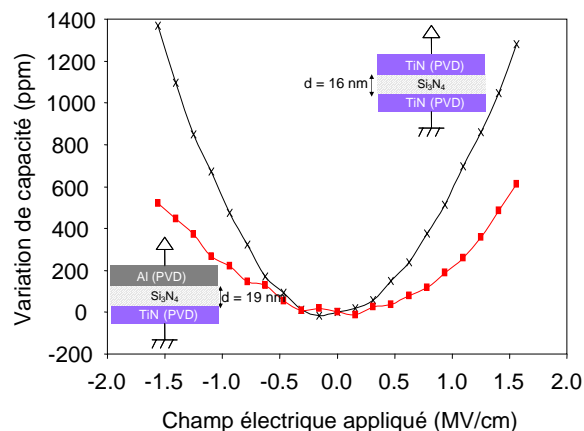


FIG. 4.22 – Caractéristiques $\Delta C(E)$ de capacités MIM avec du Si_3N_4 comme diélectrique et une électrode inférieure en TiN déposé par PVD. Carrés : électrode supérieure en aluminium, croix : électrode supérieure en TiN déposé par PVD. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100\text{ kHz}$.

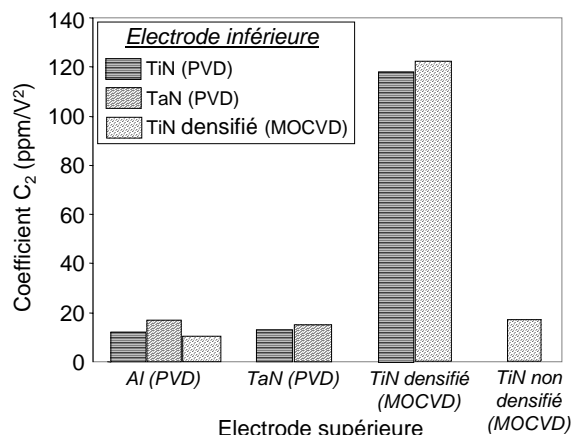


FIG. 4.23 – Coefficient C_2 pour différents couples d'électrodes. L'épaisseur de Si_3N_4 est de 32 nm . $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100\text{ kHz}$, $E_{\text{extract}} = 1.5\text{ MV/cm}$.

Étant données les faibles amplitudes des coefficients quadratiques extraits des mesures précédentes, nous pensons que les électrodes peuvent avoir une influence sur les valeurs de C_2 . Nous avons donc fabriqué des capacités avec différentes électrodes utilisant du nitrure de silicium comme diélectrique. La figure 4.22 montre que les non-linéarités de capacité sont bien plus fortes dans le cas où l'électrode supérieure est du TiN déposé par PVD que dans le cas où elle est en aluminium :

$$\text{Pour } \text{Si}_3\text{N}_4 \text{ fin, à } 25^\circ\text{C} \text{ et } 100\text{ kHz} : \begin{cases} \alpha_{\text{TiN (PVD)}} = 5.86 \cdot 10^{-4} (\text{MV/cm})^{-2} \\ \alpha_{\text{Al}} = 2.31 \cdot 10^{-4} (\text{MV/cm})^{-2} \end{cases} \quad (4.5)$$

Notons que ces valeurs ont été extraites pour des films très minces de Si_3N_4 : 16 et 19 nm d'épaisseur.

En fait les valeurs de C_2 ne dépendent pas tant de la nature des électrodes que de la façon dont on les dépose. En particulier, elles dépendent de la façon dont l'électrode supérieure est déposée, l'électrode inférieure ayant peu d'influence (voir figure 4.23). Le procédé de dépôt du TiN (dans le cas du TiN PVD) ou la densification après dépôt du TiN MOCVD sur le film de nitrure de silicium doit modifier le Si_3N_4 , avec un amplitude telle que l'on ne peut l'observer que par la mesure de C_2 . Notons que nous avons réalisé des caractérisations physico-chimiques² (TEM EELS, SIMS et XRR) pour déceler une quelconque modification du matériau. Aucune de ces caractérisations n'a pu mettre en évidence de différences entre les deux cas (électrode TiN densifié ou non).

²Non présentées dans ce manuscrit.

2.2.3 Effet de la température

2.2.3.a Caractéristiques à 0 V

La figure 4.24 montre que la permittivité du Si_3N_4 a un comportement très différent de celui des deux oxydes métalliques présentés plus haut (Al_2O_3 et Ta_2O_5). Deux régimes apparaissent : un aux basses températures BT et l'autre aux hautes températures HT. Ce comportement atypique du nitrure de silicium avec la température avait déjà été observé pour des films déposés par pulvérisation [89].

Aux hautes températures, la permittivité augmente linéairement avec la température et

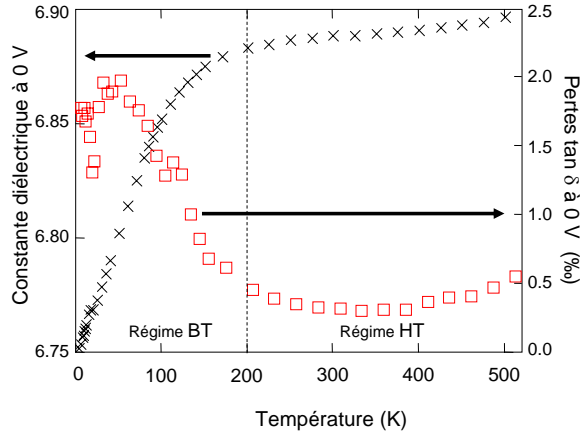


FIG. 4.24 – Caractéristiques $\varepsilon'(T)$ et $\tan\delta(T)$ d'un film de 32 nm de Si_3N_4 . L'électrode inférieure est du TiN déposé par PVD et l'électrode supérieure est en aluminium. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.

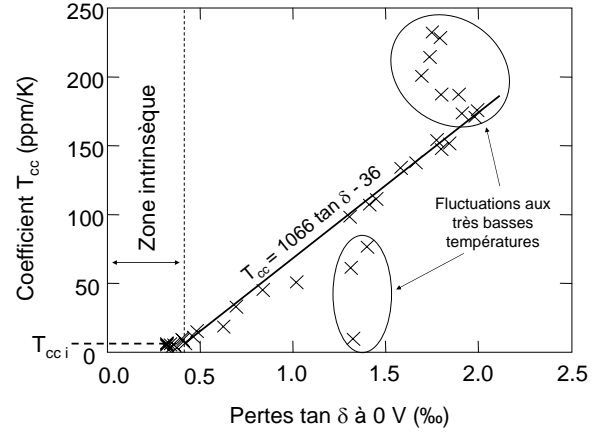


FIG. 4.25 – Représentation de Gevers : T_{cc} en fonction de $\tan\delta$. Les points sont issus des mesures de $\varepsilon'(T)$ et $\tan\delta(T)$ du film de Si_3N_4 de 32 nm d'épaisseur.

on peut modéliser sa dynamique par l'équation (3.6). Le coefficient en température est une constante intrinsèque au nitrure de silicium : on le note $T_{cc\ i}$. Ce régime HT est dit intrinsèque puisque les pertes diélectriques sont très basses pour ces températures. On extrait de la figure 4.24 :

$$T_{cc\ i} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ pour } T \geq 200 \text{ K}$$

A l'opposé, aux basses températures, les pertes diélectriques sont importantes et la permittivité croît très vite avec la température. On définit alors le coefficient en température de la permittivité par la loi de Gevers définie au chapitre précédent (équation (3.7)). Sur la figure 4.25, nous avons représenté les valeurs de T_{cc} en fonction des pertes diélectriques. Cette représentation fait apparaître :

- le régime intrinsèque pour lequel on peut extrapoler T_{cc} pour des pertes diélectriques nulles correspondant à la valeur minimale du coefficient en température du nitrure de silicium :

$$\lim_{\tan\delta \rightarrow 0} T_{cc} = T_{cc\ \min} = T_{cc\ i}$$

On retrouve que cette valeur minimale $T_{cc\ \min}$ est le coefficient en température intrinsèque $T_{cc\ i}$ extrait plus haut.

- le régime extrinsèque linéaire modélisé par le loi de Gevers :

$$T_{cc} = 10^{-6} \times (1066 \tan \delta - 36) \text{ K}^{-1} \quad \text{pour } T < 200 \text{ K}$$

On extrait les deux paramètres de la loi de Gevers, en fixant la permittivité à 0 V du Si_3N_4 à 6.89 :

$$\begin{cases} A = 1.066 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{th} = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{cases} \quad (4.6)$$

Ajoutons quelques mots sur les valeurs des trois paramètres T_{cc} , A et α_{th} que nous venons d'extraire :

- comparativement aux valeurs reportées par P. J. Harrop dans [89], le coefficient en température T_{cc} que nous avons extrait est plus faible ($T_{cc} \text{ Harrop} = 50 \text{ ppm/K}$) : cette différence peut s'expliquer par la différence des techniques de dépôt employées et la différence de composition chimique des films qui induisent des propriétés électriques différentes (en particulier dans [89], la permittivité du film était de seulement 6).
- le coefficient A est quant à lui significativement inférieur à celui reporté par P. J. Harrop dans [89] ($A_{\text{Harrop}} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$).
- la figure 4.26 montre que le coefficient linéaire de dilatation thermique α_{th} du nitrure de silicium amorphe, est supérieur à celui des phases cubique, diamant et β reporté dans la littérature [99, 128, 129], mais reste du même ordre de grandeur.

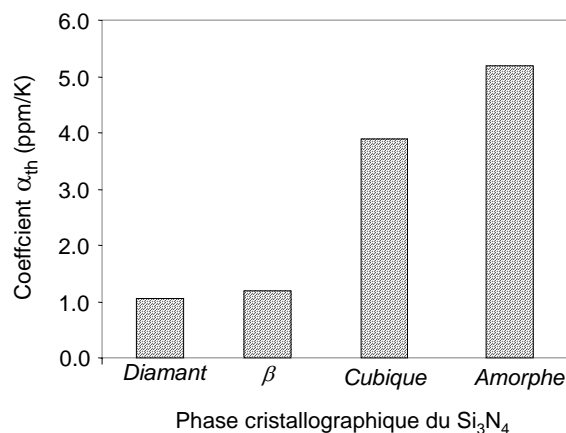


FIG. 4.26 – Coefficient linéaire de dilatation thermique du nitrure de silicium en fonction de sa phase cristallographique. Les données de la phase amorphe sont issues de notre étude.

Notons que la figure 4.25 fait apparaître quelques points distribués aléatoirement : ces points correspondent aux fluctuations de pertes diélectriques aux très basses températures (typiquement inférieures à 30 K).

2.2.3.b Caractéristiques $C(V)$

L'influence de la température sur les non-linéarités en tension a été étudiée sur une capacité avec du Si_3N_4 d'épaisseur 32 nm, utilisant une électrode inférieure en TiN déposé

par PVD et une électrode supérieure en aluminium. Les variations en tension de la capacité sont légèrement activées entre 100 et 500 K alors qu'entre 10 et 100 K, les variations de capacité sont inchangées. En fait, seules les variations de capacité pour les tensions positives sont activées avec la température et non celles pour les tensions négatives (figure 4.27), ce qui s'explique par le fait que les électrodes inférieure et supérieure sont de natures différentes.

L'extraction des coefficients de linéarité a été réalisée entre ± 1.5 MV/cm (± 5 V) et

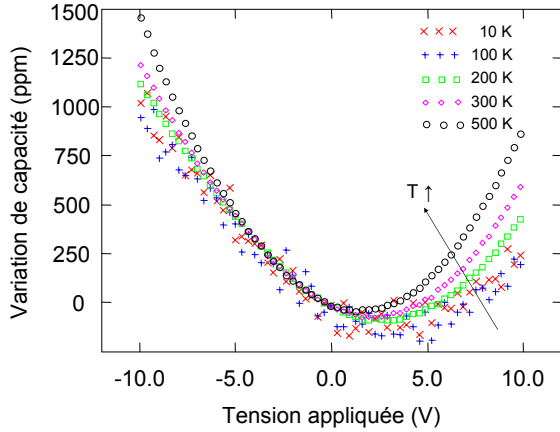


FIG. 4.27 – Caractéristiques $\Delta C(V)$ entre 10 et 500 K d'une capacité avec du Si_3N_4 de 32 nm d'épaisseur. L'électrode inférieure est du TiN déposé par PVD et l'électrode supérieure est en aluminium. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz.

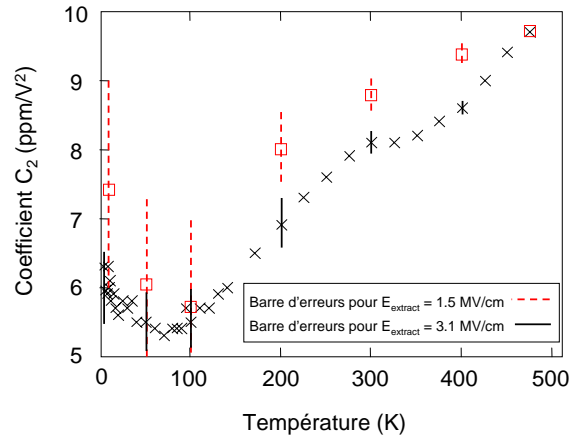


FIG. 4.28 – Coefficient C_2 à 100 kHz d'une capacité Al/ Si_3N_4 (32 nm)/TiN (PVD) en fonction de la température. \square : $E_{\text{extract}} = \pm 1.5$ MV/cm ; \times : $E_{\text{extract}} = \pm 3.1$ MV/cm

± 3.1 MV/cm (± 10 V). En dessous de 100 K, on commet une erreur importante sur l'amplitude de C_2 (figure 4.28). Entre 100 et 500 K, la figure 4.28 montre que C_2 augmente. Néanmoins, cette augmentation est sans commune mesure avec celle observée dans les oxydes d'aluminium ou de tantale. Notons également que l'amplitude du coefficient quadratique dépend sensiblement de E_{extract} comme pour l'alumine et l'oxyde de tantale.

2.3 Conclusion

Le nitrure de silicium présente une constante diélectrique assez faible : elle est d'environ 6.9 mais elle dépend fortement de la température à laquelle on la mesure. En effet, aux basses températures les pertes diélectriques sont importantes ce qui engendre de fortes variations de $\varepsilon'(0)$ avec la température (loi de Gevers).

En revanche, au dessus de 200 K on a bien caractérisé le régime intrinsèque du nitrure de silicium. Il apparaît que ce matériau présente de faibles non-linéarités en tension sauf dans deux cas :

- lorsque l'électrode supérieure est en TiN déposé par CVD et qu'elle a subi une densification
- lorsque l'électrode supérieure est en TiN déposé par PVD

On retiendra également qu'intrinsèquement, l'effet de la température sur les capacités à base de Si_3N_4 est très faible.

En conclusion, les capacités à base Si_3N_4 présentent des caractéristiques très différentes

des deux oxydes métalliques étudiés plus haut. Retenons quand même un point commun avec ces deux diélectriques : le coefficient quadratique est positif. Nous allons maintenant étudier un autre matériau à base de silicium : l'oxyde de silicium.

3 Étude de l'oxyde de silicium

Dans la partie suivante, nous introduisons succinctement les principales caractéristiques électriques de capacités MIM utilisant de l'oxyde de silicium SiO_2 comme diélectrique. La plupart des résultats présentés ci-dessous sont issus d'études antérieures à cette thèse et serviront de référence pour la dernière partie de ce chapitre.

3.1 Élaboration des capacités MIM à base de SiO_2

Les capacités sont constituées d'une électrode inférieure en TiN déposé par PVD et d'une électrode en aluminium (déposé par PVD également). Le diélectrique SiO_2 est déposé par PECVD à 400°C suivant la chimie suivante :



Les films d'oxyde de silicium bruts (avant traitement plasma) obtenus ont une bonne stoechiométrie. Ils présentent quelques impuretés résiduelles ($[\text{H}]=4\%$ at. et $[\text{N}]<1\%$ at.) et contiennent des liaisons Si—OH (4%) et Si—H (0.5%). Après avoir été déposée, la couche diélectrique subit un plasma oxygène-argon.

3.2 Courants de fuite

Parmi tous les diélectriques utilisés en microélectronique, l'oxyde de silicium est sans nul doute le meilleur isolant. Son gap est de 8.9 eV : parmi tous les matériaux étudiés jusqu'ici, il dispose de la plus large bande interdite (voir tableau 4.7).

Les capacités MIM utilisant du SiO_2 comme diélectrique présentent de très faibles cou-

	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	Ta_2O_5
$\varepsilon(0)$ (*)	3.9 - 4.3	6.9	8.6	20 - 22
E_g (eV)	8.9	5.1	8.7	4.4

(*) : à 0 V, 25°C et 100 kHz

TAB. 4.7 – Constante diélectrique et largeur de bande interdite de différents diélectriques.

rants de fuite. En contre-partie elles ont des densités de capacité plus faibles que les capacités MIM utilisant des matériaux high- κ . La figure 4.29 montre par exemple que la densité de courant traversant un film de Si_3N_4 est très supérieure à celle qui traverse un film de SiO_2 pour des champs électriques supérieurs à 3 MV/cm. La figure 4.29 montre également que la capacité avec du SiO_2 comme diélectrique peut être vue comme étant idéale (courants de fuite négligeables) pour des champs électriques compris entre ± 7 MV/cm.

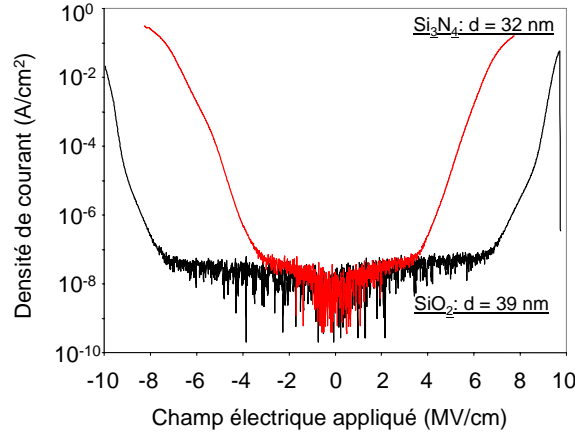


FIG. 4.29 – Caractéristiques $J(E)$ à 25°C de capacités MIM : comparaison entre SiO_2 et Si_3N_4 .

3.3 Non-linéarité en tension

3.3.1 Concavité de la courbe $C(V)$

Les caractéristiques $C(V)$ de capacités MIM d'oxyde de silicium ont des concavités négatives [17, 18] : c'est le seul cas où le coefficient quadratique C_2 est négatif dans des conditions standards de température et de fréquence.

Nous avons réalisé des mesures de capacité entre ± 4 V à 25°C et 100 kHz, sur des capacités MIM avec du SiO_2 de 39 nm d'épaisseur. La mesure à 0 V a permis d'extraire la permittivité à 0 V du diélectrique : elle vaut $\varepsilon(0) = 3.87$. Les coefficients de non-linéarité en tension ont été extraits entre ± 1 MV/cm et sont reportés dans le tableau 4.8 : à titre de comparaison on a aussi reporté ces mêmes coefficients issus des mesures de J. A. Babcock [17] et de S. Van Huilenbroeck [18].

La dernière colonne du tableau 4.8 sert d'élément de comparaison du coefficient quadra-

Données issues de	d	C_1 (ppm/V)	C_2 (ppm/V ²)	$C_2 \times d^2$ (10^{-5} (MV/cm) ⁻²)
... notre étude	39 nm	9	-2	-3
... la réf. [17]	50 nm	-2	-9.1	-23
... la réf. [18]	30 nm	31.8	-20.2	-18

TAB. 4.8 – Coefficients de non-linéarités en tension du SiO_2 extraits entre ± 1 MV/cm, à 25°C et 100 kHz.

tique entre nos mesures et celles issues de la littérature : les produits $C_2 \times d^2$ ne sont pas égaux, ce qui traduit le fait que les matériaux ne sont pas strictement identiques. On peut se demander quelle est l'origine des non-linéarités de permittivité de l'oxyde de silicium. Sont-elles dues au réseau ou alors aux impuretés présentes dans le diélectrique ? Pour répondre à cette question, nous avons comparé les caractéristiques $C(V)$ de films de SiO_2 ayant subi ou non le traitement plasma.

3.3.2 Effet du traitement plasma

3.3.2.a Résultats

La figure 4.30 compare la réponse $\Delta C(E)$ d'une capacité avec du SiO₂ brut à celle d'une capacité avec du SiO₂ ayant subi le traitement plasma oxygène-argon.

L'effet du plasma est très important en termes de non-linéarités en tension : les variations

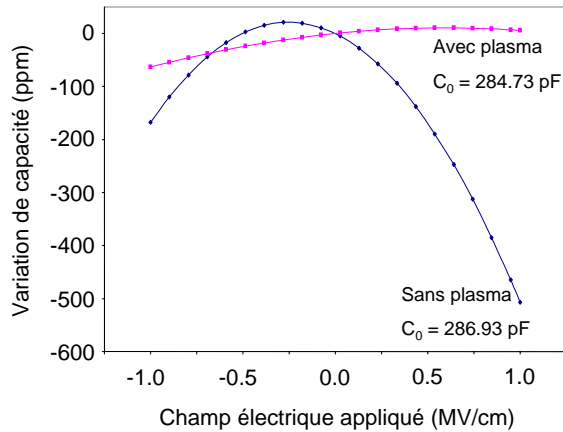


FIG. 4.30 – Caractéristiques $\Delta C(E)$ à 25°C et 100 kHz de capacités MIM utilisant du SiO₂ de 39 nm d'épaisseur comme diélectrique. Dans un cas le SiO₂ n'a pas subi de traitement et dans l'autre le SiO₂ a subi un plasma O₂/Ar.

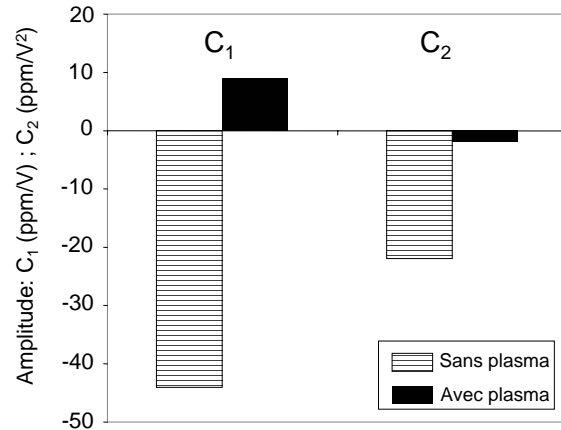


FIG. 4.31 – Coefficients de non-linéarité de capacités MIM avec 39 nm de SiO₂ avec et sans traitement plasma. T = 25°C, f = 100 kHz et E_{extract} = 1 MV/cm.

de capacité sont bien plus faibles après le traitement plasma. La figure 4.31 montre que les coefficients C_1 et C_2 sont fortement diminués (en valeur absolue) : en particulier C_2 passe de -22 à -2 ppm/V². En revanche l'effet du plasma sur la valeur de capacité à 0 V est très faible : le traitement plasma diminue la permittivité à 0 V de moins de 0.8 % (équation (4.7)).

$$\varepsilon(0) = \begin{cases} 3.90 & \text{pour SiO}_2 \text{ sans plasma} \\ 3.87 & \text{pour SiO}_2 \text{ avec plasma} \end{cases} \quad (4.7)$$

3.3.2.b Interprétation

L'oxyde de silicium contient de nombreux défauts dont certains portent un moment dipolaire permanent. En particulier l'incorporation d'eau favorise la formation de liaisons Si—H et Si—OH fortement polaires. D'autres défauts peuvent exister dans les films de SiO₂ : les liaisons pendantes de silicium ou les liaisons Si—Si en sont des exemples.

Le traitement plasma a deux effets principaux :

- l'apport d'oxygène permet de saturer les liaisons pendantes de silicium et de combler les lacunes d'oxygène en surface et les atomes d'oxygène excités O* fortement réactifs peuvent pénétrer dans le volume du film et réparer les liaisons pendantes, les liaisons Si—Si et les liaisons Si—O tendues.
- l'exposition aux rayons UV du plasma permet de réduire le nombre de liaisons Si—H et Si—OH [130].

On peut donc penser que le film de SiO_2 brut contient beaucoup plus de défauts polaires que le film traité par le plasma O_2 -Ar. D'après ce que nous avons vu au premier chapitre, ces espèces polaires contribuent négativement à la valeur du coefficient quadratique C_2 ce qui explique la courbure vers le bas de la caractéristique $C(V)$ des capacités avec du SiO_2 non traité. Le plasma tend à diminuer le nombre de ces dipôles c'est pourquoi on mesure un coefficient C_2 moins négatif. Ces résultats montrent ainsi que la contribution du réseau, intrinsèque au matériau, est négligeable devant celle des impuretés.

3.4 Conclusion

Comme le nitrure de silicium, l'oxyde de silicium présente de très faibles non-linéarités en tension. Dans SiO_2 , la contribution du réseau au coefficient quadratique est faible. Peut-être est-elle nulle ? Cette étude expérimentale ne permet pas de le dire, mais toujours est-il que de nombreux facteurs externes, telles les conditions de dépôt, la nature des électrodes ou l'épaisseur du diélectrique peuvent influencer l'amplitude des non-linéarités de capacité. Enfin, on a noté que le coefficient C_2 des capacités MIM à base de SiO_2 , était négatif. Ce résultat constitue une piste de recherche depuis quelques années pour certains ingénieurs qui travaillent sur l'élaboration d'un autre type de capacités MIM n'utilisant plus un seul, mais plusieurs matériaux différents pour fabriquer la couche diélectrique de la structure Métal-Isolant-Métal. L'intérêt de ces capacités est d'allier forte densité et faibles non-linéarités en tension, en compensant les fortes non-linéarités des matériaux high- κ avec un diélectrique comme SiO_2 .

4 Capacités « multicouches »

Nous terminons ce manuscrit sur l'étude de telles capacités dites « multicouches ». Nous allons d'abord présenter un modèle électrique permettant de calculer les non-linéarités en tension de ces capacités. Nous discuterons, ensuite, de sa validité en le confrontant aux données expérimentales obtenues pour des empilements $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}_3\text{N}_4$.

4.1 Modèle électrique de MIM « multicouches »

Connaissant les paramètres de linéarité C_0 , C_1 et C_2 d'une capacité utilisant un diélectrique donné, il est assez aisé de prévoir ceux d'une capacité utilisant plusieurs diélectriques différents. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter le principe du calcul des paramètres de non-linéarité d'une capacité « bicouche ».

On considère deux diélectriques numérotés 1 et 2 que l'on superpose pour mettre en série les deux capacités utilisant chacun des diélectriques 1 et 2 (voir figure 4.32). On adopte les notations de la figure 4.32 : $\varepsilon_i(0)$ désigne la permittivité à 0 V et α_i et β_i désignent respectivement le coefficient quadratique et le coefficient linéaire du diélectrique i . On appelle C_i la capacité correspondant au diélectrique numéroté i , d'épaisseur d_i . Par définition le développement au second ordre de C_i en fonction du champ électrique E_i s'écrit :

$$C_i(E_i) = \frac{\varepsilon_i(0)}{d_i} \times (\alpha_i E_i^2 + \beta_i E_i + 1) \quad (4.8)$$

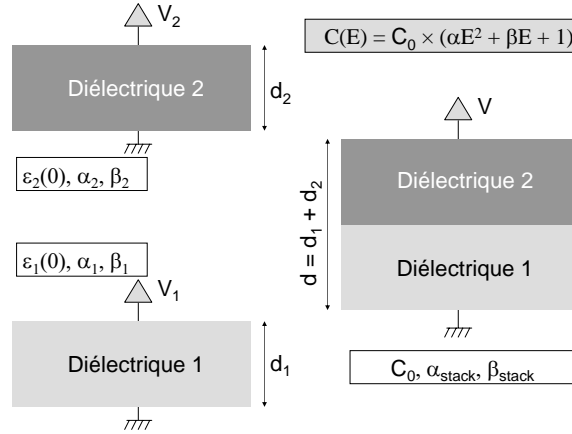


FIG. 4.32 – Modèle de capacité MIM utilisant un diélectrique composé de deux couches différentes.

Les deux capacités 1 et 2 étant montées en série, on exprime la capacité totale C en fonction du champ électrique E appliqué aux bornes de l'empilement bicouche suivant l'équation (4.9) :

$$\frac{1}{C(E)} = \frac{1}{C_1(E_1)} + \frac{1}{C_2(E_2)} \quad (4.9)$$

dans laquelle :

$$E_i = \frac{V_i}{d_i}, \quad i = 1, 2 \quad (4.10)$$

$$E = \frac{V}{d_1 + d_2} \quad (4.11)$$

Pour calculer la capacité totale de l'empilement, il faut exprimer la relation entre le champ électrique appliqué aux bornes de la capacité MIM complète et le champ électrique au sein de chacun des deux diélectriques. Pour cela nous faisons deux suppositions :

- les champs électriques sont uniformes dans chacun des diélectriques 1 et 2
- il n'y a pas de charges aux interfaces

et nous appliquons la loi de continuité de la composante normale du vecteur déplacement à l'interface entre les deux diélectriques :

$$\varepsilon_1 \times \frac{V_1}{d_1} = \varepsilon_2 \times \frac{V_2}{d_2} \quad (4.12)$$

$$V_1 + V_2 = V \quad (4.13)$$

Dans l'équation (4.12), on peut considérer que $\varepsilon_i = \varepsilon_i(0)$ où $i = 1, 2$. Le système d'équations (4.12) permet alors d'exprimer les tensions V_1 et V_2 en fonction de V :

$$V_1 = \frac{\varepsilon_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \times V \quad (4.14)$$

$$V_2 = \frac{\varepsilon_1 d_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \times V \quad (4.15)$$

On réécrit ces équations en terme de champs électriques sous la forme suivante :

$$E_1 = \frac{\varepsilon_2 (d_1 + d_2)}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \times E \quad (4.16)$$

$$E_2 = \frac{\varepsilon_1 (d_1 + d_2)}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \times E \quad (4.17)$$

Il découle de ces dernières équations que le champ électrique dans chacune des couches est proportionnel au champ électrique appliqué aux bornes de la capacité et qu'il est le plus élevé dans la couche dont la permittivité est la plus faible.

A partir de l'équation 4.9 on peut alors calculer la capacité totale C de l'empilement en fonction de la tension ou du champ électrique appliqué, à condition de connaître au préalable les coefficients $C_{0i} = \varepsilon_i(0)/d_i$, $\alpha_i(0)$ et $\beta_i(0)$ de chacun des deux diélectriques.

4.2 Validité du modèle

4.2.1 Modélisation de C_0

Pour évaluer la validité de ce modèle nous avons réalisé différentes « capacités bicouches » utilisant du TiN déposé par PVD en tant qu'électrodes supérieures et inférieures (même architecture que celle décrite sur la figure 3.1). Les résultats présentés ci-dessous concernent des capacités dont les couches diélectriques sont des empilements³ de :

- 16 nm de Si_3N_4 sur 7 nm de Al_2O_3
- 16 nm de Si_3N_4 sur 13 nm de Al_2O_3
- 16 nm de Si_3N_4 sur 20 nm de Al_2O_3
- 30 nm de Ta_2O_5 sur 7 nm de Al_2O_3
- 30 nm de Ta_2O_5 sur 20 nm de Al_2O_3
- 30 nm de Ta_2O_5 sur 16 nm de Si_3N_4

Un modèle « bicouches » ne permet pas de rendre compte des valeurs de capacités mesurées à 0 V de manière très précise puisque nous observons un écart significatif entre les valeurs de C_0 mesurées et calculées (figure 4.33). Il est très probable qu'une couche interfaciale se soit formée entre les deux diélectriques. La prise en compte d'une telle couche permet de bien modéliser C_0 . On déduit de ces calculs la capacité due à cette couche interfaciale : la figure 4.34 montre que la capacité interfaciale ne dépend pas de l'épaisseur des couches. Elle dépend uniquement de la nature des deux diélectriques en contact, ce qui confirme l'hypothèse que la couche d'interface à prendre en compte se situe entre les deux diélectriques. Puisque les trois capacités C_1 , C_2 et C_{inter} sont en série, plus la capacité interfaciale C_{inter} est élevée moins l'interface contribue à la capacité totale : de ce point de vue là, l'interface de l'empilement $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ est la moins critique et celle de l'empilement $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ la plus critique.

A partir des valeurs de capacité d'interface de la figure 4.34, on estime un ordre de grandeur de la constante diélectrique effective des couches interfaciales. Pour cela on fixe l'épaisseur des couches interfaciales à 1.5 nm (valeur représentative de l'épaisseur des interfaces que l'on mesure habituellement) :

$$\varepsilon_{\text{eff}}(0) = \begin{cases} 7 & \text{pour l'empilement } \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \\ 17 & \text{pour l'empilement } \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 \\ 10 & \text{pour l'empilement } \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}_3\text{N}_4 \end{cases} \quad (4.18)$$

Notons que pour chacun des empilements la permittivité effective est bien comprise entre la permittivité des deux diélectriques. Néanmoins elle n'est pas égale à la moyenne

³Quand on écrit « 16 nm de Si_3N_4 sur 7 nm de Al_2O_3 », cela signifie que le diélectrique inférieur est Al_2O_3 d'épaisseur 7 nm et que le diélectrique supérieur est Si_3N_4 d'épaisseur 16 nm. On notera alors : Si_3N_4 16/ Al_2O_3 7.

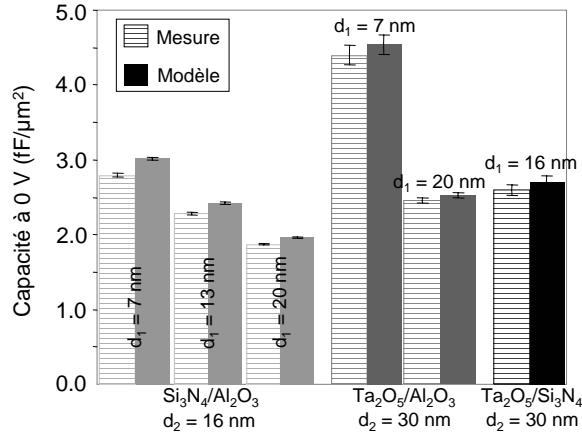


FIG. 4.33 – Capacité à 0 V mesurée (hachures horizontales) et calculée à partir du modèle « bicouches » (couleur). d_1 est l'épaisseur de la couche inférieure, d_2 celle de la couche supérieure.

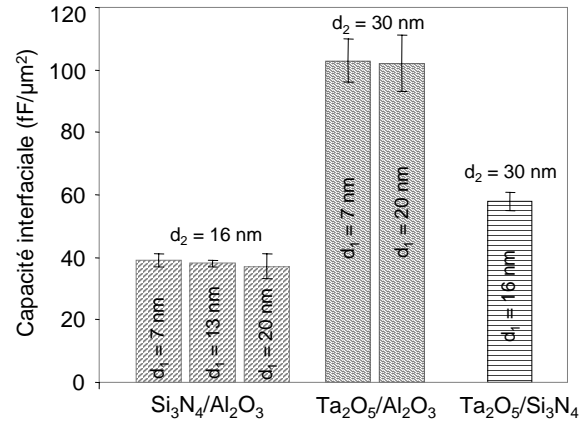


FIG. 4.34 – Capacités interfaciales des différents empilements diélectriques : d_1 est l'épaisseur de la couche inférieure, d_2 celle de la couche supérieure.

des deux permittivités. On sait que plus un atome est volumineux et lourd plus il est polarisable (voir par exemple [89, 42]) : on peut donc penser que dans l'empilement Ta₂O₅/Al₂O₃, l'interface est plus riche en tantale qu'en aluminium puisque sa permittivité effective est élevée, alors que dans l'empilement Ta₂O₅/Si₃N₄, l'interface a une permittivité effective beaucoup plus faible, ce qui signifie que l'interface doit contenir une faible concentration de tantale. Pour l'empilement Si₃N₄/Al₂O₃, il est difficile de faire ce genre de considération puisque les permittivités de Si₃N₄ et Al₂O₃ sont très proches. Notons que ces affirmations sur la composition chimique des interfaces ne peuvent être valables, en toute rigueur, que si les épaisseurs des interfaces sont égales, ce que nous avons supposé.

4.2.2 Modélisation de la $C(V)$

En prenant en compte la capacité interfaciale, dont on suppose l'amplitude indépendante du champ appliqué, la capacité totale est calculée suivant l'équation (4.19) :

$$\frac{1}{C(E)} = \frac{1}{C_1(E_1)} + \frac{1}{C_{\text{inter}}} + \frac{1}{C_2(E_2)} \quad (4.19)$$

Étant donné que les coefficients de non-linéarité dépendent du champ électrique, nous avons calculé l'amplitude du champ électrique E dans chacune des couches Si₃N₄, Al₂O₃ et Ta₂O₅ pour les différentes configurations d'empilement, lorsque l'on soumet les « capacités bicouche » à 1 MV/cm : les calculs montrent que les champs électriques s'étendent entre 0.5 et 2 MV/cm suivant les cas (voir figure 4.35 et tableau 4.9). L'étude que nous avons réalisée jusqu'ici permet de fixer les paramètres d'entrée du modèle C_0 et α pour les trois diélectriques Si₃N₄, Al₂O₃ et Ta₂O₅ pris séparément dans chacune des configurations : ils sont reportés dans le tableau 4.9.

Nous ne donnons pas les valeurs du troisième paramètre d'entrée, β , nécessaire au modèle pour calculer les non-linéarités de capacité. En effet, il apparaît qu'il n'est pas possible de modéliser le décalage en tension ΔC , c'est-à-dire le coefficient β , avec ce modèle électrique :

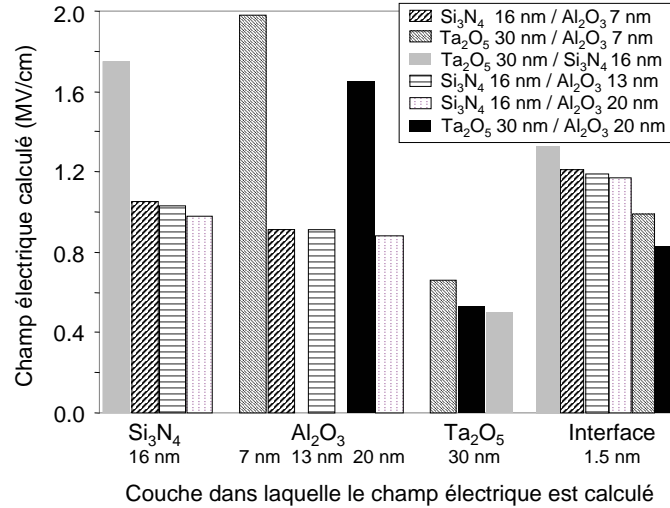


FIG. 4.35 – Répartition du champ électrique dans les différentes couches d'une « capacité bicouche » lorsque la « capacité bicouche » est soumise à un champ de 1 MV/cm. On a supposé que l'épaisseur des interfaces était de 1.5 nm.

Diélectrique	Empilement	E (MV/cm)	C_0 (fF/ μm^2)	α ((MV/cm) $^{-2}$)
Si ₃ N ₄ (1)	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 7	1.05	4.11	5.86 10 ⁻⁴
Si ₃ N ₄ (1)	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 13	1.03	4.11	5.86 10 ⁻⁴
Si ₃ N ₄ (1)	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 20	0.98	4.11	5.86 10 ⁻⁴
Si ₃ N ₄ (2)	Ta ₂ O ₅ 30/Si ₃ N ₄ 16	1.75	4.11	2.31 10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃ (3)	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 7	0.91	11.05	2.40 10 ⁻³
	Ta ₂ O ₅ 30/Al ₂ O ₃ 7	1.98	11.05	2.25 10 ⁻³
	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 13	0.91	5.85	2.20 10 ⁻³
	Si ₃ N ₄ 16/Al ₂ O ₃ 20	0.88	3.75	2.10 10 ⁻³
	Ta ₂ O ₅ 30/Al ₂ O ₃ 20	1.65	3.75	2.05 10 ⁻³
Ta ₂ O ₅ (4)	Ta ₂ O ₅ 30/Si ₃ N ₄ 16	0.50	7.77	1.60 10 ⁻³
	Ta ₂ O ₅ 30/Al ₂ O ₃ 7	0.66	7.77	1.44 10 ⁻³
	Ta ₂ O ₅ 30/Al ₂ O ₃ 20	0.53	7.77	1.57 10 ⁻³

(1) ici on prend $\alpha \approx \alpha_{\text{TiN}}^{1.5\text{MV/cm}}$ (PVD), voir équation (4.5)

(2) ici $\alpha \approx \alpha_{\text{Al}}^{1.5\text{MV/cm}}$, voir équation (4.5)

(3) les valeurs de α sont issues de la figure 3.20

(4) α a été calculé en supposant une relation linéaire entre α et E (voir tableau (4.5)).

TAB. 4.9 – Paramètres d'entrée du modèle électrique de capacités « MIM bicouche » : coefficients C_0 et α à 25°C et 100 kHz des diélectriques Si₃N₄, Al₂O₃ et Ta₂O₅ à considérer dans chacune des configurations.

pour s'en convaincre nous avons traité le cas de l'empilement Si₃N₄ (16 nm)/Al₂O₃ (20 nm) illustré sur la figure 4.36. Les valeurs du paramètre d'entrée β que nous avons introduites pour cette modélisation sont issues des mesures que nous avons réalisées à 25°C et 100 kHz :

$$\begin{cases} \beta_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= -6.4 \cdot 10^{-4} \text{ (MV/cm)}^{-1} \\ \beta_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= -3.2 \cdot 10^{-4} \text{ (MV/cm)}^{-1} \end{cases} \quad (4.20)$$

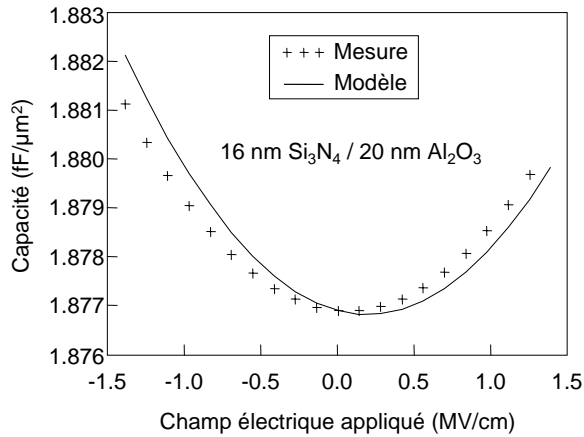


FIG. 4.36 – Caractéristiques $C(E)$ d’une capacité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ mesurée sur une structure « classique » et calculée en prenant en compte la capacité d’interface : le modèle n’est pas valide.

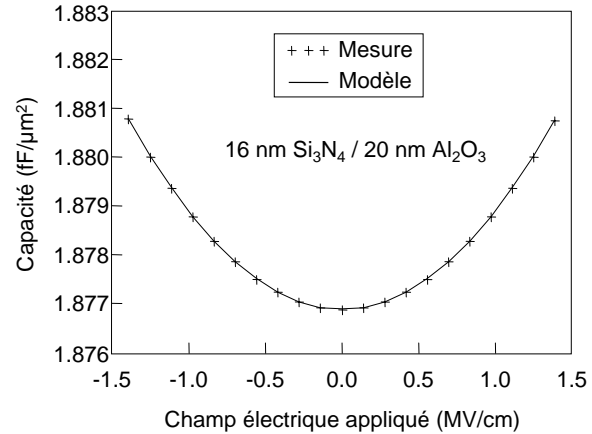


FIG. 4.37 – Caractéristiques $C(E)$ d’une capacité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ mesurée sur une structure « têtes-bêches » et calculée en prenant en compte la capacité d’interface : le modèle est valide.

Ce modèle électrique ne permet pas de calculer le coefficient linéaire β d’un empilement de diélectriques puisque ce coefficient dépend des conditions de dépôt et de la nature des interfaces. Pour s’affranchir du terme linéaire, c’est-à-dire du paramètre β , nous avons réalisé des mesures $C(E)$ sur des structures « têtes-bêches ». La figure 4.37 montre que la caractéristique $C(E)$ est alors parfaitement modélisée.

On vérifie que le modèle est également valide pour les autres empilements : la figure 4.38 montre que les coefficients C_2 calculés dans les six configurations sont en très bon accord avec les coefficients extraits des mesures entre ± 1 MV/cm. Dans la figure 4.38, la constante diélectrique effective est définie par :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{C \cdot (d_1 + d_2)}{\varepsilon_0}$$

4.3 Compensation de non-linéarités – Conclusion

Nous avons vu que les non-linéarités de l’oxyde de silicium sont de signe opposé à celles des matériaux à plus forte permittivité tel Si_3N_4 , Al_2O_3 et Ta_2O_5 . Utiliser de l’oxyde de silicium comme couche inférieure ou supérieure d’une « capacité bicouche » doit donc permettre de diminuer significativement le coefficient C_2 de la capacité. En théorie, il est même possible de l’annuler en choisissant le bon couple d’épaisseurs.

Dans le cas où on utilise de l’alumine ou de l’oxyde de tantale comme matériau high- κ et de l’oxyde de silicium pour compenser les non-linéarités en tension, nous avons calculé l’épaisseur de matériau high- κ à déposer en fonction de l’épaisseur de SiO_2 pour obtenir une densité de capacité à 0 V de $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$: voir figure 4.39. Ici nous avons supposé qu’il n’existe pas de couche d’interface entre les deux diélectriques.

1. Dans le cas de l’empilement $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la compensation totale des non-linéarités en tension ($C_2 = 0$) est théoriquement atteinte pour différents couples d’épaisseurs de Al_2O_3 et de SiO_2 :

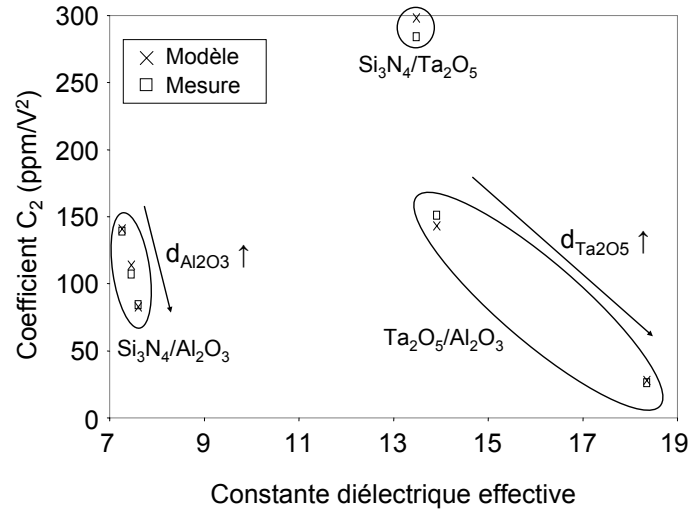


FIG. 4.38 – Coefficients C_2 des différentes configurations de « capacités bicouches » : comparaison entre le modèle et l'expérience. Les données ont été obtenues à 25°C, 100 kHz pour $E_{\text{extract}} = \pm 1$ MV/cm.

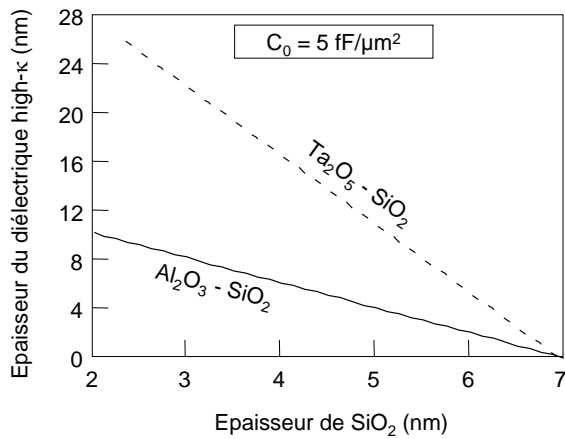


FIG. 4.39 – Épaisseur théorique de matériau high- κ (Al_2O_3 ou Ta_2O_5) à déposer en fonction de l'épaisseur de SiO_2 pour obtenir une capacité « bicouche » de $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$: cas d'empilements Al_2O_3 - SiO_2 et Ta_2O_5 - SiO_2 .

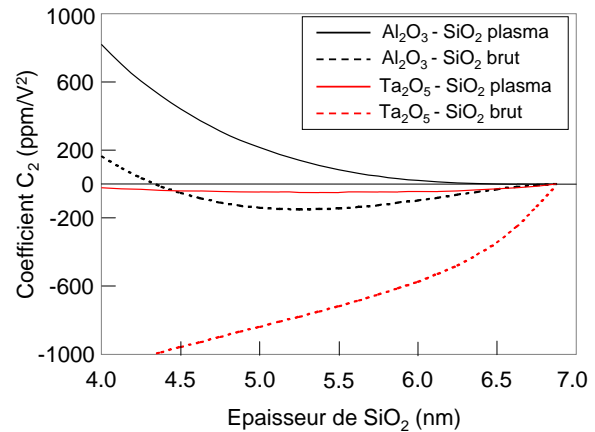


FIG. 4.40 – Coefficient C_2 théorique de capacités Al_2O_3 - SiO_2 et Ta_2O_5 - SiO_2 de $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ en fonction de l'épaisseur de SiO_2 . fréquence = 100 kHz, température = 25°C et $E_{\text{extract}} = 1$ MV/cm.

– si SiO_2 a subi le plasma O_2 -Ar :

$$C_2 = 0 \iff \begin{cases} 65 \text{ \AA} \text{ de } \text{SiO}_2 \\ 13 \text{ \AA} \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 \end{cases} \quad (4.21)$$

– si SiO_2 n'a subi aucun traitement :

$$C_2 = 0 \iff \begin{cases} 43 \text{ \AA} \text{ de } \text{SiO}_2 \\ 55 \text{ \AA} \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 \end{cases} \quad (4.22)$$

On pourrait retenir la seconde solution, qui utilise un film de SiO_2 brut, puisqu'elle paraît techniquement plus réalisable que la première en ce qui concerne le dépôt de

la couche d'alumine.

2. Dans le cas de l'empilement $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, la compensation totale des non-linéarités en tension ($C_2 = 0$) est théoriquement atteignable avec un film de SiO_2 ayant subi le plasma oxygène-argon pour le couple d'épaisseurs suivant :

$$\begin{cases} 36 \text{ \AA} \text{ de SiO}_2 \\ 180 \text{ \AA} \text{ de Ta}_2\text{O}_5 \end{cases} \quad (4.23)$$

La compensation de non-linéarités est donc loin d'être maîtrisée même si des résultats prometteurs ont déjà été obtenus dans des laboratoires universitaires : en effet en 2004, S. J. Kim a fabriqué des capacités de $6 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ avec un coefficient C_2 de seulement $14 \text{ ppm}/\text{V}^2$ avec une structure comportant une couche de SiO_2 de 4 nm d'épaisseur déposée par PECVD sur un film d'oxyde d'hafnium HfO_2 de 12 nm d'épaisseur déposé par ALD [131]. Aux difficultés de déposer de très fines couches de diélectriques (en particulier de SiO_2), s'ajoutent les problèmes de fiabilité. Les tenues en tension de telles capacités « multicouches » sont en général faibles et ne permettent pas de garantir une durée de vie suffisante aux tensions d'alimentation standards (autour de 5 V en général).

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié trois diélectriques très prometteurs pour le développement des futures capacités métal-isolant-métal intégrées dans des CI.

Les principales propriétés diélectriques, notamment l'effet de la température sur la capacité (via le coefficient T_{cc}) et les non-linéarités de capacité en tension (via le coefficient C_2), ont été caractérisées.

Les figures 4.41 et 4.42 rassemblent les résultats électriques des différentes capacités que nous avons élaborées et mesurées. Parmi tous les matériaux étudiés, il paraît clair que l'oxyde de tantale Ta_2O_5 est le seul à pouvoir être utilisé pour élaborer des capacités de densité supérieure ou égale à $5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ et qui présentent des non-linéarités acceptables ($C_2 < 100 \text{ ppm}/\text{V}^2$ typiquement). Rappelons que ce résultat est vrai dans le cas d'une architecture planaire comme celle représentée sur la figure 3.1.

Ajoutons quelques commentaires pour conclure notre étude. Les oxydes métalliques Al_2O_3 et Ta_2O_5 présentent des dépendances en température (figure 4.41) et en champ électrique (figure 4.42) beaucoup plus fortes que les diélectriques à base de silicium SiO_2 et Si_3N_4 . En fait, il apparaît que les différences entre ces deux familles de diélectriques est bien plus marquée en terme de coefficients T_{cc} et de α qu'en terme de constante diélectrique ε : en particulier dans le cas de l'alumine dont la permittivité est très proche de celle du nitrure de silicium, il est intéressant de noter que les coefficients en température T_{cc} et en champ électrique α sont respectivement plus de 20 fois et 10 fois plus forts que ceux du nitrure de silicium.

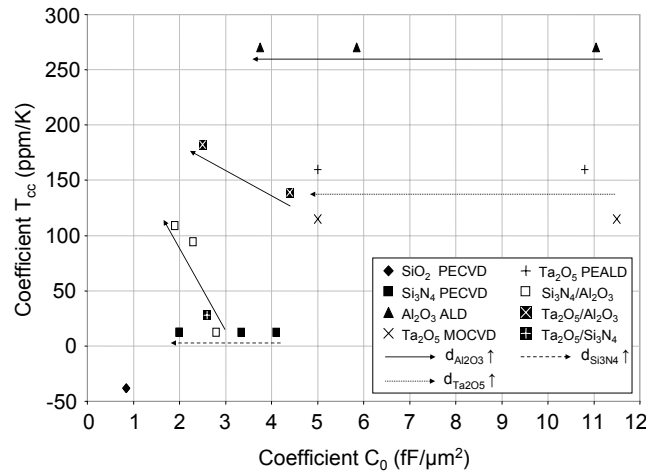


FIG. 4.41 – Coefficients en température T_{cc} des différentes capacités étudiées. Notons que le Ta_2O_5 utilisé dans les capacités « bicouche » est déposé par MOCVD. Le coefficient T_{cc} de SiO_2 est issu de la référence [17].

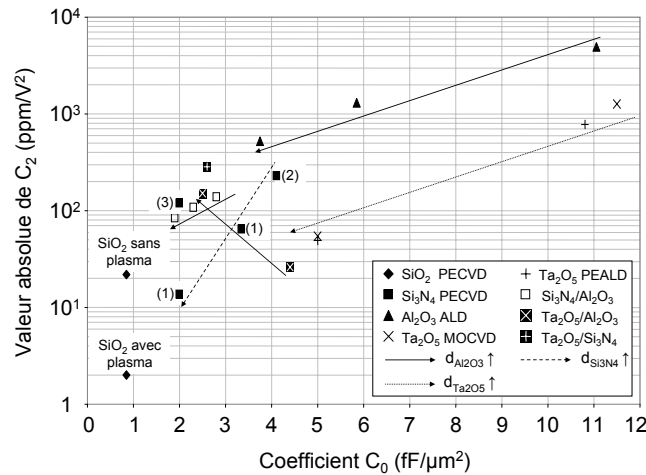


FIG. 4.42 – Coefficient quadratique C_2 des différentes capacités étudiées. Notons que le Ta_2O_5 utilisé dans les capacités « bicouche » est déposé par MOCVD. Pour les capacités avec du Si_3N_4 comme diélectrique, nous avons représenté les différents cas : (1) électrode supérieure : Al, TaN ou TiN CVD ; (2) électrode supérieure : TiN PVD ; (3) électrode supérieure : TiN CVD + densification.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés aux propriétés physiques et électriques de matériaux diélectriques en couches minces, largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés et aux performances électriques de capacités MIM utilisant de tels matériaux. Ce manuscrit a donc été divisé en deux parties qui séparent les deux approches que nous avons adoptées tout au long de ce travail de recherche : une approche plutôt « matériau » et une approche plutôt « dispositif ». Cette distinction purement formelle a été choisie pour permettre de rassembler, de manière cohérente, l'ensemble des résultats de nos travaux. En réalité, pendant ces trois passionnantes années de recherche, nous avons, en permanence, adopté les deux approches en parallèle.

On rappelle que le choix de ce sujet de recherche a été motivé par le perpétuel besoin de réduire la dimension des composants de base des circuits intégrés sur silicium qui impose le développement de nouvelles architectures et l'utilisation de nouveaux matériaux. En particulier, nous nous sommes intéressés aux condensateurs MÉTAL ISOLANT MÉTAL dont il faut sans cesse augmenter la densité surfacique de capacité pour respecter les contraintes d'échelle imposées par la miniaturisation des circuits.

Utilisé comme diélectrique des capacités MIM jusqu'au début des années 2000, l'oxyde de silicium SiO_2 a vite été remplacé par des matériaux à plus forte constante diélectrique comme l'oxynitride de silicium SiON et le nitrure de silicium Si_3N_4 . Mais depuis quelques années, ceux-ci sont progressivement remplacés par des oxydes métalliques, diélectriques présentant des constantes diélectriques encore plus fortes. Néanmoins, l'utilisation de ces diélectriques « innovants » n'est pas sans poser de problèmes de fuites de courant, de fiabilité, de relaxation diélectrique mais aussi de non-linéarités de capacité dues aux tensions appliquées. Ce sont ces non-linéarités en tension qui nous ont principalement intéressées et qui ont fait l'objet central de notre étude.

D'un point de vue théorique comme d'un point de vue expérimental, très peu de recherches sur ce sujet avaient été menées lorsque ce travail de thèse a débuté. En effet, les phénomènes qui nous ont intéressés pendant cette étude sont des phénomènes de très faible amplitude, donc difficiles à caractériser.

Dans la première partie du manuscrit, nous avons donc réalisé un travail de bibliographie pour répertorier l'ensemble des modèles de permittivité disponibles dans la littérature scientifique. Nous avons montré que la plupart d'entre eux prévoient que le terme du second ordre en champ électrique de la permittivité d'un diélectrique est négatif, autrement dit, d'un point de vue « capacité », ils prévoient un coefficient C_2 négatif. Ce résultat va à l'encontre de ce qui a été observé dans la plupart des capacités MIM utilisant des diélectriques amorphes.

Est-ce justement dû au fait que les diélectriques sont amorphes ? Comme il n'a pas été

possible d'élaborer des diélectriques cristallins permettant de répondre à cette question, expérience à l'appui, nous avons décidé de réaliser des simulations *ab initio* pour calculer les propriétés diélectriques de l'oxyde d'aluminium sous sa phase cristalline α . Le choix de ce matériau a été motivé par deux éléments :

- l'oxyde d'aluminium est un oxyde métallique susceptible d'être intégré dans des capacités MIM puisque sa constante diélectrique d'environ 8–9 permettrait d'atteindre des densités de capacité intéressantes.
- la structure de la phase α de l'oxyde d'aluminium est assez simple : seulement 10 atomes (4 O et 6 Al) ont dû être pris en compte pour les simulations, ce qui est relativement peu.

Les simulations *ab initio* ont permis de calculer les éléments du tenseur diélectrique électronique et statique de l'alumine α à 0 K. Elles ont également permis de calculer les permittivités en fonction de la fréquence et la fréquence de réseau de α -Al₂O₃ : $f_R \simeq 5$ THz. Nous avons validé les résultats de ces simulations en les comparant à des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

Grace à ces calculs, nous avons également montré que la dérivée première de la permittivité électronique par rapport au champ électrique est nulle : $\frac{\partial \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}}{\partial E_{\gamma}} = 0$.

Mais notre outil de calcul (le logiciel ABINIT, version 4.6.5) ne nous a pas permis de calculer la dépendance en champ électrique de la permittivité totale. En particulier, dans l'état actuel de son développement ABINIT ne permet pas de calculer les dérivées par rapport au champ électrique de la partie ionique de la permittivité d'un matériau.

La première partie du manuscrit a donc montré que le nombre de propriétés diélectriques disponibles théoriquement est finalement assez limité.

La seconde partie de la thèse a donc eu pour objet de caractériser expérimentalement ces propriétés manquantes. Pour cela, nous avons élaboré des capacités MIM planaires intégrées dans un BACK-END aluminium avec différentes couches diélectriques de permittivités comprises entre 4 et 25 environ. Le premier diélectrique que nous avons choisi de caractériser est l'alumine Al₂O₃. Ce matériau nous a servi de référence pour la suite de l'étude puisque les capacités MIM utilisant l'alumine comme diélectrique présentent une réponse importante en terme de non-linéarités en tension. Outre l'alumine, nous avons aussi étudié trois autres diélectriques : l'oxyde de tantale Ta₂O₅, le nitrure de silicium Si₃N₄ et l'oxyde de silicium SiO₂.

L'étude en température de la capacité à 0 V sur les différentes capacités MIM a montré les principaux points suivants :

- la permittivité des oxydes métalliques Al₂O₃ et Ta₂O₅ augmente linéairement avec la température entre 4 K et 500 K. Ces oxydes métalliques présentent des coefficients en température T_{cc} élevés (entre 100 et 300 ppm/K).
- pour des températures suffisantes ($T \geq 200$ K), la permittivité du nitrure de silicium Si₃N₄ est peu activée avec la température. Néanmoins elle augmente linéairement avec la température et son coefficient T_{cc} est égal à 12 ppm/K.
Aux basses températures ($T \leq 200$ K), les pertes diélectriques dans le nitrure de silicium sont élevées. Ceci est corrélé avec le fait que le coefficient en température T_{cc} de Si₃N₄ présente de fortes valeurs et qu'il suit la loi de Gevers.
- l'oxyde de silicium SiO₂ est un cas particulier : il est le seul diélectrique à présenter une permittivité qui diminue lorsque la température augmente : $T_{cc} = -38$ ppm/K.

En ce qui concerne les non-linéarités de permittivité à proprement dites, on retiendra que les diélectriques que nous avons étudiés ont des permittivités qui varient peu avec le champ

électrique par comparaison à des matériaux à très fortes permittivités comme SrTiO_3 , BaTiO_3 , BaSrTiO_3 ou $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Néanmoins pour certaines applications analogiques, ces variations de permittivité avec le champ électrique ne sont pas négligeables et doivent donc être maîtrisées. Les principaux résultats à retenir de notre étude des non-linéarités de permittivité sont les suivants :

- la permittivité des oxydes métalliques Al_2O_3 et Ta_2O_5 présente de relativement fortes variations avec le champ électrique appliqué. On a défini le coefficient α comme le produit du paramètre C_2 et du carré de l'épaisseur du diélectrique de la capacité. Pour des champs électriques pas trop élevés (typiquement inférieurs au MV/cm), ce coefficient α peut être attribué à des mécanismes de polarisation qui ont lieu dans le volume du diélectrique.
- Pour les deux oxydes métalliques, le coefficient α dépend fortement de la température : il est positif quelle que soit la température dans le cas de Al_2O_3 tandis qu'il est négatif aux basses températures et positif aux hautes températures dans le cas du Ta_2O_5 . Dans les deux cas, α augmente avec la température.
- les variations de permittivité du nitrure de silicium avec le champ électrique sont bien plus faibles que celles des deux oxydes métalliques précédents. Le coefficient α de Si_3N_4 est sensible aux conditions d'élaboration de la capacité MIM et notamment aux conditions d'élaboration de l'électrode supérieure, mais dans tous les cas, il est positif. Cette sensibilité s'explique par le fait que les non-linéarités de permittivité du nitrure de silicium sont très faibles lorsqu'il contient peu de défauts.
- les capacités MIM utilisant de l'oxyde de silicium SiO_2 comme diélectrique représentent un cas particulier puisque ce sont les seules à présenter un coefficient C_2 négatif.

La plupart des résultats expérimentaux exposés dans cette thèse sont originaux et des modèles physiques originaux ont été construits pour comprendre l'origine de ces résultats et notamment pour interpréter le signe du coefficient C_2 .

Nous avons montré que dans les oxydes métalliques, l'origine de l'augmentation de permittivité avec le champ électrique vient de la contribution ionique à la polarisation. En fait, les liaisons Métal — Oxygène fortement polaires sont à l'origine :

- des fortes valeurs de permittivité statique : $\varepsilon^s \gg \varepsilon^\infty$.
- des variations de permittivité avec la température.
- du signe positif du terme du second ordre en champ électrique de la permittivité.

Si à température ambiante le coefficient C_2 des capacités MIM utilisant des oxydes métalliques est positif, le comportement du Ta_2O_5 aux basses températures est atypique : aux basses températures, sa permittivité diminue avec le champ électrique. Cette diminution de permittivité a été attribuée à la présence de défauts qui se comportent comme des dipôles d'orientation.

De l'étude de ces différents diélectriques, nous pourrions retenir que le diélectrique idéal (un diélectrique qui présenterait une forte permittivité et de faibles non-linéarités en tension) n'existe pas. En revanche, en utilisant plusieurs diélectriques différents, nous avons montré qu'il est possible de réduire l'amplitude du coefficient C_2 des capacités. Néanmoins, nous pensons que ces solutions innovantes ne seront pas facilement compatibles avec les contraintes de fiabilité.

Le choix du diélectrique des capacités MIM des futures générations technologiques n'est donc pas évident. Dans ce cas, quelle est la stratégie à adopter ? Peut-être réside-t-elle dans le choix de l'architecture des capacités plus que dans le développement de diélectriques trop « exotiques » ?

Le travail mené durant cette thèse a apporté de nombreuses réponses sur les phénomènes de polarisation électrique qui ont lieu dans les diélectriques utilisés dans des capacités MIM. Cependant, plusieurs études méritent d'être poursuivies. En particulier, le calcul de permittivité par des méthodes *ab initio* est un axe de recherche très intéressant : à l'avenir (plus ou moins proche ?), le coefficient non-linéaire α que nous avons défini dans la seconde partie de ce manuscrit, pourrait être calculé théoriquement en utilisant de nouvelles approches comme celle de la *phase de Berry*, par exemple. D'un point de vue expérimental, d'autres diélectriques, avec des permittivités du même ordre de grandeur que celles des matériaux que nous avons étudiés (typiquement inférieures à 100), pourraient également être comparés. Enfin, durant notre étude nous avons principalement travaillé entre 20 Hz et 1 MHz. Cette étroite gamme de fréquences ne permet pas de sonder tous les types de polarisation. Il serait donc particulièrement intéressant d'étendre la gamme de fréquences pour poursuivre l'étude en fréquence des non-linéarités de permittivité.

Bibliographie

- [1] www.intel.com, sept. 2006.
- [2] R. Chau, B. Doyle, M. Doczy, S. Datta, S. Hareland, B. Jin, J. Kavalieros, and M. Metz. Silicon nano-transistors and breaking the 10 nm physical gate length barrier. In *Conference Digest of the 61st Device Research Conference*, pages 123–126, 2003.
- [3] G. E. Moore. Trends in silicon device technology. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, page 12, 1968.
- [4] G. E. Moore. Progress in digital integrated electronics. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, page 11, 1975.
- [5] R. K. Ulrich and L. W. Schaper. *Integrated passive component technology*. Rapport interne, IEEE press, 2003.
- [6] J. W. Fattaruso, M. De Wit, G. Warwar, K. S. Tan, and R. K. Hester. The effect of dielectric relaxation on charge-redistribution A/D converters. *IEEE Journal of Solid-State-Circuits*, 25(6) :1550, 1990.
- [7] J. L. McCreary and P. R. Gray. All MOS charge distribution Analog-to-Digital Conversion techniques – Part I. *IEEE Journal of Solid-State-Circuits*, 10(6) :371–379, 1975.
- [8] K.-L. Lee and R. G. Meyer. Low-distortion switched-capacitor filter design techniques. *IEEE Journal of Solid-State-Circuits*, 20(6) :1103–1113, 1985.
- [9] A. Kar-Roy, C. Hu, C. A. Compton, P. Kempf, G. Jolly, P. N. Sherman, J. Zheng, Z. Zhang, and A. Yin. High density Metal Insulator Metal capacitors using PECVD nitride for mixed signal and RF circuits. In *Proceedings of the International Interconnect Technology Conference*, pages 245–247, 1999.
- [10] M. Armacost, A. Augustin, P. Felsner, Y. Feng, G. Friese, J. Heidenreich, G. Hueckel, O. Prigge, and K. Stein. A high reliability metal insulator metal capacitor for 0.18 μm copper technology. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 157–160, 2000.
- [11] R. Liu, C.-Y. Lin, E. Harris, S. Merchant, S. W. Downey, G. Weber, N. A. Ciampa, T. Wai, W. Y. C. Lai, M. D. Morris, J. E. Bower, J. F. Miner, J. Frackoviak, W. Mansfield, D. Barr, R. Keller, Chang Chong-Ping, Pai Chien-Shing, S. N. Rogers, and R. Gregor. Single mask metal-insulator-metal (MIM) capacitor with damascene metallization for sub-0.18 μm mixed mode signal and system-on-a-chip (SoC). In *Proceedings of the International Interconnect Technology Conference*, pages 111–113, 2000.
- [12] C. H. Ng, K. W. Chew, J. X. Li, T. T. Tjoa, L. N. Goh, and S. F. Chu. Characterization and comparison of two metal-insulator-metal capacitor schemes in 0.13 μm copper dual damascene metallization process for mixed-mode and RF applications.

- In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 241–244, 2002.
- [13] M. Thomas. Nouvelles architectures de capacité métal-isolant-métal à haute densité intégrant du cuivre. Rapport de Master, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [14] P. Zurcher, P. Alluri, P. Chu, A. Duvallet, C. Happ, R. Henderson, J. Mendonca, M. Kim, M. Petras, M. Raymond, T. remmel, D. Roberts, B. Steimle, J. Stipanuk, S. Straub, T. Sparks, M. Tarabbia, H. Thibieroz, and M. Miller. Integration of thin MIM capacitors and resistors into copper metallization based RF-CMOS and Bi-CMOS technologies. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 153–156, 2000.
- [15] C. C. Lin, H. M. Hsu, Y. H. Chen, T. Shih, S. M. Jang, C. H. Yu, and M. S. Liang. A full Cu damascene metallization process for sub-0.18 μm RF CMOS SoC Q inductor and MIM capacitor application at 2.4 GHz and 5.3 GHz. In *Proceedings of the International Interconnect Technology Conference*, pages 113–115, 2001.
- [16] S. Crémer, C. Richard, D. Benoit, C. Besset, J.-P. Manceau, A. Farcy, C. Perrot, S. Bruyère, N. Segura, M. Marin, S. Bécu, S. Boret, M. Thomas, S. Guillaumet, and A. Bonnard. High performance 3D damascene MIM capacitors integrated in copper Back-End. A paraître dans *Proceedings of the Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting*, 2006.
- [17] J. A. Babcock, S. G. Balster, A. Pinto, C. Dirnecker, P. Steinmann, R. Jumpertz, and B. El-Kareh. Analog characteristics of metal-insulator-metal capacitors using PECVD nitride dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, 22(5) :230–232, 2001.
- [18] S. Van Huilenbroeck, S. Decoutere, R. Venegas, S. Jenei, and G. Winderickx. Investigation of PECVD dielectrics for nondispersive Metal-Insulator-Metal capacitors. *IEEE Electron Device Letters*, 23(7) :191–193, 2002.
- [19] K.-H. Allers, P. Brenner, and M. Schrenk. Dielectric reliability and material properties of Al_2O_3 in Metal Insulator Metal capacitors (MIMCAP) for RF Bipolar technologies in comparison to SiO_2 , Si_3N_4 and Ta_2O_5 . In *Proceedings of the Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting*, pages 35 – 38, 2003.
- [20] H. Hu, C. Zhu, Y. F. Lu, M. F. Li, B. J. Cho, and W. K. Choi. A high performance MIM capacitor using HfO_2 dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*, 23(9) :514–516, 2002.
- [21] C. Zhu, H. Hu, X. Yu, S. J. Kim, A. Chin, M. F. Li, B. J. Cho, and D. L. Kwong. Voltage and temperature dependence of capacitance of high- κ HfO_2 MIM capacitors : A unified understanding and prediction. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, 2003.
- [22] S. J. Kim, B. J. Cho, M.-F. Li, C. Zhu, A. Chin, and D.-L. Kwong. HfO_2 and lanthanide-doped HfO_2 MIM capacitors for RF/mixed IC applications. In *Proceedings of the Conference on Very Large Scale Integration*, pages 77 – 78, 2003.
- [23] M. Gros-Jean, S. Crémer, C. Besset, and O. Salicio. High linear Ta_2O_5 MIM capacitors embedded in Al-interconnected BiCMOS technology. In *Proceedings of the Workshop On Dielectrics In Microelectronics*, pages 73 – 76, 2002.
- [24] C. Durand, C. Vallée, V. Loup, O. Salicio, C. Dubourdiou, S. Blonkowski, M. Bonvalot, P. Hollinger, and O. Joubert. Metal-insulator-metal capacitors using Y_2O_3

- dielectric grown by pulsed-injection plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22(3) :655–660, 2004.
- [25] C. Durand, C. Vallée, C. Dubourdieu, M. Kahn, M. Derivaz, S. Blonkowski, D. Jablabert, P. Hollinger, Q. Fang, and I. W. Boyd. Electrical property improvements of yttrium oxide-based metal-insulator-metal capacitors. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24(3) :459–466, 2006.
- [26] S.-Y. Lee, H. Kim, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, and J.-S. Byun. Atomic layer deposition of ZrO_2 on W for metal-insulator-metal capacitor application. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2874–2876, 2003.
- [27] Y. H. Lee, K. K. Chan, and M. J. Brady. Plasma enhanced chemical vapor deposition of TiO_2 in microwave-radio frequency hybrid plasma reactor. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(3) :596–601, 1995.
- [28] J. Guilan. *Étude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3/SrTiO_3$ déposées par pulvérisation par faisceaux d'ions*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2005.
- [29] R. Mahnkopf, K. H. Allers, M. Armacost, A. Augustin, J. Barth, G. Brase, R. Busch, and B. Chen. System on a chip technology platform for 0.18 μm digital, mixed signal & eDRAM application. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, page 846, 1999.
- [30] S. J. Won, W. D. Kim, C. Y. Yoo, S. T. Kim, Y. W. Park, J. T. Moon, and M. Y. Lee. Conformal cvd-ruthenium process for MIM capacitor in giga-bit DRAMs. *Journal of the Electrochemical Society*, 303 :108–113, 2002.
- [31] S. Jung, J. G. Lee, and J. Kim. The asymmetric behaviors of PZT thin film capacitors with different top electrode metals. *Journal of the Korean Physical Society*, 32 :1710, 1998.
- [32] N. Gaillard, L. Pinzelli, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy. In situ electric field simulation in metal-insulator-metal capacitors. *Applied Physics Letters*, 89(1), 2006.
- [33] Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, G. Palasantzas, and J. Th. M. Hosson. Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film. *Physical Review B*, 60(12) :9157–9164, 1999.
- [34] J. Curie. Recherches sur la conductibilité des corps cristallins. *Annales de chimie et de physique*, I(17) :385, 1889.
- [35] E. von Schweidler. Studien über die anomalien im verhalten der dielectrika. *Annalen der Physik*, (24) :711, 1907.
- [36] H. Reisinger, G. Steinlesberger, S. Jakschik, M. Gutsche, M. Leonhard, U. Schröder, H. Seidl, and D. Schumann. A comparative study of dielectric relaxation losses in alternative dielectrics. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 267 – 270, 2001.
- [37] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*, volume 1. Hermann, Paris, 1997.
- [38] J. J. O'Dwyer. *The theory of electrical conduction and breakdown in solids dielectrics*. Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [39] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic processes in crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.

- [40] M. Lenzlinger and E. H. Snow. Fowler-nordheim tunneling into thermally grown SiO_2 . *Journal of Applied Physics*, 40(1) :278–283, 1969.
- [41] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Physical Review*, 54 :647–648, 1938.
- [42] A. R. von Hippel. *Dielectrics and Waves*. John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [43] C. J. F. Böttcher. *Theory of electric polarization*, volume 2. Amsterdam, New York, 1978.
- [44] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, 1983.
- [45] R. Coelho and B. Aladenize. *Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants*. Hermès, Paris, 1993.
- [46] N. Hill, W. A. Vaughan, A. H. Price, and M. Davies. *Dielectric properties and molecular behaviour*. Van Nostrand Reinhold, New-York, 1969.
- [47] J. R. Mac Donald. Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Physical Review*, 92(1) :4–17, 1954.
- [48] S. Blonkowski, M. Regache, and A. Halimaoui. Non-linear dielectric properties of metal–amorphous-tantalum pentoxide–metal structures. *Journal of non-crystalline solids*, 303 :108–113, 2002.
- [49] B. Matthias and A. von Hippel. Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystals. *Physical Review*, 73(11) :1378–1384, 1948.
- [50] H. Uwe, H. B. Lyons, and H. L. Carter. Ferroelectric microregions and Raman scattering in KTaO_3 . *Physical Review B*, 33 :6436, 1986.
- [51] C. Ang and Z. Yu. DC electric-field dependence of the dielectric constant in polar dielectrics : multipolarization mechanism model. *Physical Review B*, 69(174109), 2004.
- [52] P. Debye. *Physik Z.*, 13 :97, 1912.
- [53] M. P. Langevin. *J. Physique*, 4 :678, 1905.
- [54] A. Piekara and S. Kielich. Theory of orientational effects and related phenomena in dielectric liquids. *The journal of chemical physics*, 29(6) :1297–1305, 1958.
- [55] M. Born and J. R. Oppenheimer. Studien über die anomalien im verhalten der dielektrika. *Annalen der Physik*, (84), 1927.
- [56] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24(89), 1928.
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :864–871, 1964.
- [58] W. Kohn and J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :1133, 1965.
- [59] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review B*, 58(18) :1861–1864, 1987.
- [60] X. Gonze. Adiabatic density-functional perturbation theory. *Physical Review A*, 52(2) :1096–1114, 1995.
- [61] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16) :10355–10368, 1995.

- [62] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related properties of extended systems from density-functional perturbation theory. *Review of Modern Physics*, 73(2) :515–562, 2001.
- [63] A. dal Corso and F. Mauri. Wannier and bloch orbital computation of the non-linear susceptibility. *Physical Review B*, 50(8) :5756–5759, 1994.
- [64] A. dal Corso, F. Mauri, and A. Rubio. Density-functional theory of the non-linear optical susceptibility : Application to cubic semiconductors. *Physical Review B*, 53(23) :15638–15642, 1996.
- [65] www.abinit.org, sept. 2006.
- [66] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(15) :1993–2006, 1991.
- [67] R. Heid, D. Strauch, and K.-P. Bohnen. *Ab initio* lattice dynamics of sapphire. *Physical Review B*, 61(13) :8625–8627, 2000.
- [68] A. S. Barker. Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum. *Physical Review*, 132(4) :1474–1481, 1963.
- [69] www.impex-hightech.de/Saphirre.html, sept. 2006.
- [70] G. Deinzer and D. Strauch. Raman tensor calculated from the $2n+1$ theorem in density-functional theory. *Physical Review B*, 66(100301), 2002.
- [71] M. Lazzeri and F. Mauri. First-principles calculation of vibrational Raman spectra in large systems : signature of small rings in crystalline SiO₂. *Physical Review Letters*, 90(036401), 2003.
- [72] M. Veithen, X. Gonze, and P. Ghosez. Nonlinear optical susceptibilities, raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 93(18), 2004.
- [73] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47(3) :1651–1654, 1993.
- [74] R. Resta. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics ; the geometric phase approach. *Review of Modern Physics*, 66(3) :899–915, 1994.
- [75] T. Suntola and M. Simpson. *Atomic Layer Epitaxy*. Blackie, New York, 1990.
- [76] E. Deloffre. *Fabrication et caractérisation physico-chimique et électrique d'empilements TiN/Ta₂O₅/TiN. Application aux capacités MIM pour les circuits intégrés analogiques et radiofréquence*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [77] H. P. Pinto, R. M. Nieminen, and S. D. Elliott. *Ab initio* study of γ -Al₂O₃ surfaces. *Physical Review B*, 70(125402), 2004.
- [78] G. Gutiérrez and B. Johansson. Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al₂O₃. *Physical Review B*, 65(104202), 2002.
- [79] S. M. El-Mashri, R. G. Jones, and A. J. Forty. An electron-yield EXAFS study of anodic-oxide and hydrated-oxide films on pure aluminium. *Philos. Mag. A*, 48(5) :665–683, 1983.
- [80] A. J. Bourdillon, S. M. El-Mashriand, and A. J. Forty. Application of TEM extended electron energy loss fine structure to the study of aluminium oxide films. *Philos. Mag. A*, 49(3) :341–352, 1984.

- [81] T. W. Hickmott. Polarization and fowler-nordheim tunneling in anodized Al-Al₂O₃-Au diodes. *Journal of Applied Physics*, 87(11) :7903–7912, 2000.
- [82] T. W. Hickmott. Temperature-dependent fowler-nordheim tunneling and a compensation effect in anodized Al-Al₂O₃-Au diodes. *Journal of Applied Physics*, 97(104505), 2005.
- [83] J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, T. N. Adam, G. Q. I. Rau, J. O. Olowolafe, and J. S. Suehle. Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 47(1) :121–127, 2000.
- [84] N. Gaillard, D. Mariolle, F. Bertin, M. Gros-Jean, M. Proust, A. Bsiesy, A. Bajolet, and S. Chhun. Characterization of Electrical and Crystallographic Properties of Metal Layers at Deca-Nanometer Scale using Kelvin Probe Force Microscope. *Microelectronics Engineering*, 2006.
- [85] A. Kerber, E. Cartier, R. Degraeve, P. J. Roussel, L. Pantasino, T. Kauerauf, G. Groeseneken, H. E. Maes, and U. Schwalke. Charge trapping and dielectric reliability of SiO₂-Al₂O₃ gate stacks with TiN electrodes. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 50(5) :1261–1269, 2003.
- [86] A. Bajolet. *Intégration de capacités MIM tridimensionnelles de 35 nF/mm² et au-delà dans des technologies CMOS et BiCMOS*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [87] C. Besset, S. Bruyère, S. Blonkowski, S. Crémer, and E. Vincent. MIM capacitance variation under electrical stress. *Microelectronics Reliability*, 43(8) :1237–1240, 2003.
- [88] A. G. Cockbain and P. J. Harrop. The temperature coefficient of capacitance. *Brit. J. Appl. Phys.*, 1(2) :1109–1115, 1968.
- [89] P. J. Harrop. *Dielectrics*. Butterworths, Londres, 1972.
- [90] A. J. Bosman and E. E. Havinga. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Physical Review*, 129(4) :1593–1600, 1963.
- [91] F. Ninio. Field dependence of the electric susceptibility of ionic crystals. *Physical Review*, 126(3) :962–965, 1962.
- [92] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, P. Chu, D. Taylor, and S. Gillespie. Oxygen vacancy mobility determined from current measurements in thin BaSrTiO₃films. *Applied Physics Letters*, 73(2) :175–177, 1998.
- [93] A. K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press Ltd, Londres, 1983.
- [94] C. G. Garton. *Trans. Frad. Soc.*, 42 :56, 1946.
- [95] M. Gevers. Rapport interne, Philips Res.Report, 1946.
- [96] S. Bécu, S. Crémer, O. Noblanc, J.-L. Autran, and P. Delpech. Characterization and modeling of Al₂O₃ MIM capacitors : temperature and electrical field effects. In *Proceedings of the 35th European Solid-State Device Research Conference*, pages 265 – 268, 2005.
- [97] R. D. Shannon. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 73(1) :348–366, 1993.
- [98] N. W. Grimes and Robin W. Grimes. Dielectric polarizability of ions and the corresponding effective number of electrons. *J. Phys. Condens. Matter*, 10 :3029–3034, 1998.

- [99] J. Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Ståhl, J. M. Recio, P. Mori-Sanchez, S. Carlson, M. Mezouar, E. Dooryhee, A. Fitch, and D. J. Frost. Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride. *Physical Review B*, 65(161202), 2002.
- [100] S. Bécu, S. Crémer, and J.-L. Autran. Microscopic model for dielectric constant in metal-insulator-metal capacitors with high-permittivity metallic oxides. *Applied Physics Letters*, 88(1), 2006.
- [101] J. W. McPherson. Determination of the nature of the molecular bonding in silica from time-dependent dielectric breakdown data. *Journal of Applied Physics*, 95(12) :8101–8109, 2004.
- [102] Y.-C. Yeo, P. Ranade, T.-J. King, and C. Hu. Effects of the high- κ gate dielectric materials on metal and silicon gate workfunctions. *IEEE Electron Device Letters*, 23(6) :342–344, 2002.
- [103] J. W. McPherson, J.-Y. Kim, A. Shanware, and H. Mogul. Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials. *Journal of Applied Physics*, 82(13) :2121–2123, 2003.
- [104] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, and J. Rodriguez. Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 50(8) :1771–1778, 2003.
- [105] M. Kobayashi and H. Terui. Refractive index and attenuation characteristics of SiO₂-Ta₂O₅ optical waveguide film. *Applied optics*, 22(19) :3121–3125, 1983.
- [106] C. Chanelière. *Réalisation et analyse-caractérisation de dispositifs MOS à diélectrique de grille en Ta₂O₅*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.
- [107] S. O. Kim and H. J. Kim. Fabrication of n-metal-oxide semiconductor field effect transistor with Ta₂O₅ gate oxide prepared by plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12(5) :3006–3009, 1994.
- [108] D. Park, Y. C. King, Q. Lu, T. J. King, C. Hu, A. Kalnitsky, S. P. Tay, and C. C. Cheng. Transistors characteristics with Ta₂O₅ gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 19(11) :441–443, 1998.
- [109] R. B. van Dover, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer, G. B. Alers, and D. J. Werder. Advanced dielectrics for gate oxide, DRAM and rf capacitors. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 823 – 826, 1998.
- [110] H. Kimura, J. Mizuki, S. Kamiyama, and H. Suzuki. Extended X-Ray absorption fine structure analysis of the difference in local structure of tantalum oxide capacitor films produced by various annealing methods. *Applied Physics Letters*, 66(17) :2209–2211, 1995.
- [111] R. Ramprasad. First principles study of oxygen vacancy defects in tantalum pentoxide. *Journal of Applied Physics*, 94(9) :5609–5612, 2003.
- [112] Y. Pauleau. *Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase vapeur*. Hermès - Lavoisier, Paris, 2004.
- [113] H. Y. Ku and F. G. Ullman. Capacitance in thin dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, 35(2) :265–267, 1964.
- [114] C. A. Mead. Anomalous capacitance of thin dielectric structures. *Physical Review Letters*, 6(10) :545–546, 1961.

- [115] C. T. Black and J. J. Welser. Electric-field penetration into metals : consequences for high-dielectric-constant capacitors. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 46(4) :776–780, 1999.
- [116] M. S. Tsai, S. C. Sun, and T.-Y. Tseng. Effect of bottom electrode materials on the electrical and reliability characteristics of BaSrTiO₃ capacitors. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 46(9) :1829–1838, 1999.
- [117] J.-P. Manceau, S. Bruyère, S. Jeannot, A. Sylvestre, and P. Gonon. Leakage current variation with time in Ta₂O₅ MIM and MIS capacitors. A paraître dans *Integrated Reliability Workshop Final Report*, 2006.
- [118] E. Deloffre, L. Montès, G. Guibaudo, S. Bruyère, S. Blonkowski, S. Bécu, M. Gros-Jean, and S. Crémer. Electrical properties in low temperature range (5 K - 300 K) of tantalum oxide dielectric MIM capacitors. *Microelectronics Reliability*, 45(5–6) :925–928, 2005.
- [119] C. Besset, S. Bruyère, F. Monsieur, S. Boret, E. Deloffre, and E. Vincent. Stability of capacitance voltage linearity for high- κ MIM capacitor. In *Proceedings of the Reliability Physics Symposium*, pages 586 – 587, 2005.
- [120] F.-C. Chiu, J.-J. Wang, J. Ya min Lee, and S. C. Wu. Leakage currents in amorphous Ta₂O₅ thin films. *Journal of Applied Physics*, 81(10) :6911–6915, 1997.
- [121] T. Remmel, R. Ramprasad, and J. Walls. Leakage behavior and reliability assessment of tantalum oxide dielectric MIM capacitors. In *Proceedings of the Reliability Physics Symposium*, pages 277 – 281, 2003.
- [122] R. M. Fleming, D. V. Lang, C. D. W. Jones, M. L. Steigerwald, D. W. Murphy, G. B. ALers, Y.-H. Wong, R. B. van Dover, J. R. Kwo, and A. M. Sergent. Defect dominated charge transport in amorphous Ta₂O₅ thin films. *Journal of Applied Physics*, 88(2) :850–862, 2000.
- [123] G. Barbottin and A. Vapaille. *Instabilities in Silicon Devices : New insulators, Devices and Radiation effects*, volume 2. North Holland, Amsterdam, 1989.
- [124] M. Tanaka, S. Saida, Y. Mitani, I. Mizushima, and Y. Tsunashima. Highly reliable MONOS devices with optimized silicon nitride film having deuterium terminated charge traps. In *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting*, pages 237 – 240, 2002.
- [125] S. Y. Ren and W. Y. Ching. Electronic structures of β - and α -silicon nitride. *Physical Review B*, 23(10) :5454–5463, 1981.
- [126] W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E. H. Pointexter, and P. J. Mc Whorter. Electron paramagnetic resonance investigation of charge trapping centers in amorphous silicon nitride films. *Journal of Applied Physics*, 74(6) :4034–4046, 1993.
- [127] G. Lavareda, C. Nunes de Carvalho, A. Amaral, E. Fortunato, A. R. Ramos, and M. F. da Silva. Dependence of TFT performance on the dielectric characteristics. *Thin Solid Films*, 427 :71–76, 2003.
- [128] I. C. Huseby, G. A. Slack, and R. H. Arendt. Thermal expansion of CdAl₂O₄, β -Si₃N₄ and other phenacite-type compounds. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60(9) :919, 1981.
- [129] G. A. Slack and S. F. Bartram. Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal of Applied Physics*, 46(1) :89–98, 1975.

- [130] E. G. Parada, P. Gonzalez, J. Serra, B. Leon, M. Pérez-Amor, J. Flicstein, R. A. B. Devine, J. Dieleman, K. P. Biermann, and P. Hess. Improvement of silicon oxide properties by ultraviolet excimer lamp annealing. *Applied Surface Science*, 86(1–4) :294–298, 1995.
- [131] S. J. Kim, B. J. Cho, M.-F. Li, S.-J. Ding, C. Zhu, M. B. Yu, B. Narayanan, A. Chin, and D.-L. Kwong. Improvement of voltage linearity in high- κ MIM capacitors using HfO₂-SiO₂ stacked dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 25(8) :538–540, 2004.

Table des figures

1	Évolution du nombre de transistors intégrés dans les processeurs fabriqués par le groupe INTEL® (d'après [1]).	3
2	Noeud technologique et longueur de grille physique d'un transistor MOS (d'après [2]).	3
3	Variations de capacité avec la tension appliquée : la caractéristique $C(V)$ est classiquement parabolique.	5
4	Distortion de signal due aux non-linéarités en tension des capacités intégrées dans un CI.	6
5	Intégrateur inverseur en capacités commutées.	7
6	Distortion harmonique d'ordre 3 calculées pour $C_2 = 10$ et 100 ppm/V ² en fonction de la tension d'entrée. L'influence de la tension de sortie est également mise en évidence : les calculs ont été réalisés pour $V_{out} = 0.05$, 0.25 et 2 V.	9
7	Vue en coupe d'un circuit intégré.	9
8	Capacité MIM planaire dans un BEOL aluminium.	10
9	Architecture damascène d'un BEOL cuivre appliquée à la capacité MIM.	10
10	Évolution des non-linéarités en tension en fonction du produit $C_0 \cdot V_{max}$. Certaines données sont issues de notre étude et d'autres de la littérature. Pour certains matériaux de la littérature, les tensions d'utilisation V_{max} ne sont pas spécifiées. Pour ceux-là nous avons donc estimé un ordre de grandeur de $C_0 \cdot V_{max}$ et introduit des barres d'erreur.	13
1.1	Mise en évidence des courants qui traversent un diélectrique lorsqu'il est soumis à un échelon de tension.	18
1.2	Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction par effet tunnel direct. E_g est la largeur de la bande interdite, E_F et Φ_M sont respectivement les niveaux de Fermi et les travaux de sortie des électrodes. V est la tension aux bornes du diélectrique.	20
1.3	Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction par émission thermoionique ou Schottky. L'abaissement de la barrière dû au champ électrique est mis en évidence.	21
1.4	Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction de type Fowler-Nordheim.	22
1.5	Diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une conduction de Poole-Frenkel.	23
1.6	Représentation schématique de la polarisation dans un diélectrique. E_a désigne le champ électrique appliqué aux bornes du condensateur.	23
1.7	Variations en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.	25

1.8	Différence entre le champ électrique macroscopique et champ électrique local : principalement au niveau des atomes la différence entre les deux champs peut parfois être très importante.	26
1.9	Modèle de Clausius-Mosotti-Lorentz : la méthode classique consiste d'abord à sommer individuellement sur un petit nombre d'atomes voisins intérieurs à une cavité sphérique imaginaire : ceci définit le champ \mathbf{E}_{int} . Les atomes extérieurs à cette cavité peuvent être traités comme un diélectrique polarisé uniformément.	27
1.10	Formation d'un « dipôle macroscopique » due à la migration d'espèces chargées dans le diélectrique soumis à un champ électrique extérieur. A gauche : pas de champ électrique appliqué; au centre : état du système juste après l'application du champ électrique; à droite : état d'équilibre après l'application du champ électrique. ρ est la densité de charges.	28
1.11	Variations de permittivité en fonction du champ électrique appliqué prévues par le modèle de polarisation de charge d'espace à 300 K. Les fréquences sont comprises entre 10 kHz et 1 MHz.	30
1.12	Évolution de la densité de porteurs libres (losanges ouverts) et des variations de permittivité $\Delta\varepsilon$ à 1 MV/cm et 100 kHz (carrés noirs) en fonction de la température.	30
1.13	Illustration de la notion de domaines ferroélectriques.	31
1.14	Modèle du double-puits : énergie potentielle d'un dipôle permanent en fonction de son orientation par rapport à la direction du champ électrique appliqué.	33
1.15	Caractéristiques typiques $P(E)$ (tirets) et $\varepsilon(E)$ (trait plein) d'un matériau polaire.	35
1.16	Caractéristiques $1/\varepsilon(0)$ en fonction de la température selon les trois modèles de polarisation dipolaire.	35
1.17	Électronégativité de Pauling de quelques éléments du tableau périodique.	36
1.18	Fraction de caractère ionique de différentes liaisons.	37
2.1	Énergie totale d'une cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie de <i>cutoff</i>	44
2.2	Énergie totale d'une cellule élémentaire rhomboédrique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de : à gauche, la longueur de la maille; à droite, l'angle entre les axes de la maille.	45
2.3	Tenseur diélectrique électronique calculé à la fréquence de $6.6 \cdot 10^{16}$ Hz en fonction de \mathcal{E}_{cut} . A gauche : ε_{xx}^∞ ; à droite : ε_{zz}^∞	46
2.4	Tenseur diélectrique statique ($f = 0$ Hz) en fonction de \mathcal{E}_{cut} . A gauche : ε_{xx}^s ; à droite : ε_{zz}^s	47
2.5	Dépendance en fréquence des éléments diagonaux du tenseur diélectrique de l'alumine α	48
1	Grandeurs délivrées par un capacimètre HP4284 en mode série.	54
2	Grandeurs délivrées par un capacimètre HP4284 en mode parallèle.	54
3	Schéma électrique équivalent d'une capacité MIM.	55
4	Impédances parasites à corriger pour la mesure $C(V)$	56
5	Mise en évidence de l'erreur commise sur la mesure (C,G) en fonction du champ électrique continu appliqué. Cas d'une capacité avec 30 nm de Ta_2O_5 à température ambiante. La fréquence de mesure est de 100 kHz.	57

3.1	Coupe d'une structure MIM.	60
3.2	Schéma de principe de la technique ALD [76].	61
3.3	Distribution des nombres de coordination de Al et O dans une couche d'Al ₂ O ₃ amorphe de moyenne densité (d'après [78]).	63
3.4	Courants traversant une couche d'alumine de 7 nm d'épaisseur mesurés à plusieurs tensions différentes. Les mesures ont été réalisées à 25°C sur une capacité de 0.588 mm ²	64
3.5	Courants de polarisation et de dépolarisation traversant une couche d'alumine de 20 nm d'épaisseur. Les mesures ont été réalisées à 25°C sur une capacité de 0.588 mm ²	64
3.6	Caractéristiques J(V) mesurées pour différents temps de polarisation, à 25°C. La courbe en pointillés est l'extrapolation du courant de conduction en régime établi. L'épaisseur d'alumine est de 7 nm.	65
3.7	Caractéristiques J-E mesurées à 25°C pour trois épaisseurs différentes d'alumine : 7 nm (croix), 13 nm (carrés) et 20 nm (cercles). La vitesse de balayage est d'environ 0.4 V/s.	65
3.8	Caractéristiques J(E) à 25°C, 125°C et 200°C. La vitesse de balayage est d'environ 0.4 V/s. L'épaisseur d'alumine est de 7 nm.	66
3.9	Caractéristiques J(E) à 25°C : expérience (symboles : voir figure 3.7) versus modèle de Fowler-Nordheim (traits pleins).	66
3.10	C ₀ en fonction de l'inverse de l'épaisseur d'alumine. Les trois mesures ont été réalisées en un même site de la plaque. T = 25°C, f = 100 kHz.	67
3.11	Variations relatives de capacité mesurées pour trois épaisseurs d'alumine (7, 13 et 20 nm), en fonction de la tension appliquée. T = 25°C, f = 100 kHz.	67
3.12	Schéma électrique de la structure de test « capacités têtes-bêches ».	68
3.13	Variations relatives de capacité mesurées sur la structure « têtes-bêches » en fonction du champ électrique appliqué. T = 25°C, f = 100 kHz.	68
3.14	Coefficient C ₂ à 25°C et 100 kHz en fonction de d ⁻² . Les coefficients ont été extraits entre ± 0.8 MV/cm.	68
3.15	Distributions cumulées du paramètre β extrait entre ± 0.8 MV/cm à 25°C et 100 kHz.	68
3.16	Caractéristiques C(V) à 25°C et 100 kHz avant et après l'application du courant constant (J = 5 · 10 ⁻⁴ A/cm ²). L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.	69
3.17	Variation relative de la capacité à 0 V en fonction de la charge injectée à 25°C et 100 kHz. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.	69
3.18	Décentrage de la caractéristique C(V) de l'alumine en fonction de la charge injectée. d = 15 nm, T = 25°C et f = 100 kHz.	70
3.19	Densité de charge piégée à 25°C dans un film d'alumine de 15 nm d'épaisseur en fonction de la charge injectée.	70
3.20	Paramètre α extrait du modèle parabolique en fonction de E _{extract} . T = 25°C et f = 100 kHz.	71
3.21	Caractéristiques ΔC(V) pour V _{mes} = 0.5 V (++) et 3.0 V (××). En trait plein : modèle pour V _{mes} = 0.5 V ; en tirets modèle pour V _{mes} = 3.0 V.	71
3.22	Paramètre α à 25°C et 100 kHz en fonction de E _{mes} . L'extraction a été réalisée pour E _{extract} = 0.7 MV/cm.	71

3.23	Amplitude des termes d'ordre 1, 2, 3 et 4 en fonction du champ électrique. Les paramètres α , α' , β et β' ont été extraits pour $V_{\text{extract}} = 4 \text{ V}$. $d = 7 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100 \text{ kHz}$	72
3.24	Coefficient quadratique α à 25°C et 100 kHz en fonction de l'épaisseur d'alumine. Pour $d = 7 \text{ nm}$: $V_{\text{extract}} = 4 \text{ V}$; pour $d = 13 \text{ nm}$: $V_{\text{extract}} = 7 \text{ V}$; pour $d = 20 \text{ nm}$: $V_{\text{extract}} = 13 \text{ V}$	72
3.25	Effet de l'épaisseur d sur le paramètre α' . Les $C(V)$ ont été réalisées à 25°C et 100 kHz en 11 sites différents, pour $V_{\text{mes}} = 4.0 \text{ V}$ pour $d = 7 \text{ nm}$, 7.0 V pour $d = 13 \text{ nm}$ et 13.0 V pour $d = 20 \text{ nm}$	73
3.26	Paramètre α en fonction de V_{extract} . Comparaison des extractions issues des modèles d'ordre 2 et 4 dans le cas $d = 7 \text{ nm}$. $T = 25^\circ\text{C}$ et $f = 100 \text{ kHz}$	73
3.27	Capacité à 0 V mesurée entre 4.2 et 500 K . L'épaisseur d'alumine est de 15 nm	73
3.28	Constante diélectrique de l'alumine entre 4.2 et 100 K , extraite des mesures de capacité à 0 V	73
3.29	Caractéristiques $\Delta C(V)$ pour différentes températures. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz	76
3.30	Caractéristiques $G(V)$ pour différentes températures. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz	76
3.31	Coefficient C_1 extrait entre $\pm 5 \text{ V}$ en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm	76
3.32	Coefficient C_2 extrait entre $\pm 5 \text{ V}$ en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm	76
3.33	Décalage en tension des caractéristiques $C(V)$ en fonction de la température. La fréquence de mesure a été fixée à 100 kHz	77
3.34	Caractéristiques $C(V)$ entre 400 et 500 K . La fréquence de mesure est de 100 kHz . En passant de 400 à 500 K , le décentrage des courbes est atténué.	77
3.35	Conductance mesurée à 0 V en fonction de la température. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz	77
3.36	Coefficient G_2 en fonction de la température extrait entre $\pm 5 \text{ V}$. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm et la fréquence de mesure est de 100 kHz	77
3.37	Partie réelle de la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence.	78
3.38	Facteur de dissipation en fonction de la fréquence.	78
3.39	Variations de capacité mesurées entre $\pm 5 \text{ V}$ à différentes fréquences. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm . La température est de 25°C	79
3.40	Spectres en fréquence des paramètres C_0 et C_2 normalisés par rapport à 100 kHz . Les paramètres sont extraits des mesures de la figure 3.39.	79
3.41	Schéma d'une particule polaire polarisable soumise à un champ électrique extérieur E . L'axe de plus grande polarisabilité est orienté suivant z	81
3.42	Comparaison entre les courbes $C_0(T)$ expérimentale et théorique suivant le modèle dipolaire avec $\gamma = 10^{-32} \text{ C.m.K}^{-1}$, $N = 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $\bar{\alpha} = 8 \cdot 10^{-39} \text{ m}^3$. Les valeurs expérimentales ont été mesurées à 100 kHz . L'épaisseur d'alumine est de 15 nm	83
3.43	Coefficient C_2 suivant le modèle dipolaire calculé à 300 K en fonction de l'anisotropie de polarisabilité $\Delta\alpha$	84
3.44	Coefficient C_2 en fonction de la température suivant le modèle dipolaire. On a fixé $\Delta\alpha = 10^{-38} \text{ m}^3$	84

3.45	Comparaison entre les courbes $C_2(T)$ expérimentale et théorique suivant le modèle dipolaire. Les paramètres sont les mêmes que ceux de la figure 3.42 et $\Delta\alpha = (3.54 T + 9) \times 10^{-41}$. Les valeurs expérimentales ont été mesurées à 100 kHz. L'épaisseur d'alumine est de 15 nm.	85
3.46	Le matériau est modélisé par des tétraèdres AlO_4 qui ne peuvent prendre que deux positions/configurations par rapport aux électrodes. Les chiffres 1 et 2 désignent chacune de ces configurations.	87
3.47	(a) A l'équilibre, la répartition des ions impose une polarisation nulle au tétraèdre. (b) Le champ électrique rompt cet équilibre et le déplacement du cation Al central induit une polarisation du tétraèdre. Cas des tétraèdres en configuration 1.	88
3.48	(a) A l'équilibre, la répartition des ions impose une polarisation nulle au tétraèdre. (b) Le champ électrique rompt cet équilibre et le déplacement du cation Al central induit une polarisation du tétraèdre. Cas des tétraèdres en configuration 2.	88
3.49	Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen pour différentes valeurs de l'exposant attractif m. L'exposant répulsif est fixé à n=1. Les unités des deux axes sont arbitraires.	89
3.50	Potentiel interatomique de Mie-Grüneisen pour différentes valeurs de l'exposant répulsif n. L'exposant attractif est fixé à m=9. Les unités des deux axes sont arbitraires.	89
3.51	Convention de signes : Lorsque l'aluminium se rapproche du sommet du tétraèdre en configuration 1, la liaison Al—O _{sum} est étirée : $x_1^{sum} > 0$. Parallèlement, l'aluminium s'éloigne du sommet du tétraèdre en configuration 2 et la liaison Al—O _{sum} est contractée : $x_2^{sum} < 0$	90
3.52	Coupe d'un tétraèdre en configuration 1 suivant le plan (x,y). M désigne l'ion métallique aluminium. L'ion O ₄ n'est pas représenté.	91
3.53	Projection des ions O _{2,3,4} et Al d'un tétraèdre en configuration 1 suivant le plan (y,z). H désigne la projection sur ce plan de l'ion aluminium.	91
3.54	Énergie de cohésion d'un tétraèdre AlO_4 en configuration 1 en fonction de l'élongation de la liaison Al—O _{sum} pour deux valeurs extrêmes de l'exposant m. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant n à 1.	91
3.55	Distribution des amplitudes d'élongation pour deux valeurs extrêmes de l'exposant m, sans champ électrique appliqué. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant n à 1. T=298 K.	91
3.56	Énergie de cohésion d'un tétraèdre AlO_4 en configuration 1 en fonction de l'élongation de la liaison Al—O _{sum} pour deux valeurs extrêmes de l'exposant n. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant m à 9.	92
3.57	Distribution des amplitudes d'élongation pour deux valeurs extrêmes de l'exposant n, sans champ électrique appliqué. L'énergie de liaison à l'équilibre a été fixée à 1.5 eV et l'exposant m à 9. T=298 K.	92
3.58	Distribution des amplitudes d'élongation. A gauche : configuration 1 ; à droite : configuration 2. Les tirets représentent les calculs à champ local nul et les traits pleins sous un champ local de 5 MV/cm. On a fixé ϕ_0 à 1.5 eV, \overline{CN}_O à 2.8 et T à 298 K.	94

3.59	Constante diélectrique totale en fonction de l'énergie de liaison, pour différentes valeurs de m et n . Le calcul a été réalisé à champ local nul suivant le modèle ionique.	97
3.60	Coefficient en température T_{cc} en fonction de l'énergie de liaison, pour différentes valeurs de m et n . Le calcul a été réalisé entre 300 et 400 K suivant le modèle ionique.	97
3.61	Variation relative de permittivité en fonction du champ électrique local, pour différentes valeurs de m et n	97
3.62	Coefficient quadratique α en fonction de la température. α a été extrait directement des calculs en fonction du champ local entre ± 1 MV/cm. . .	97
3.63	Constante diélectrique totale à champ électrique nul en fonction de la température. Le calcul a été réalisé suivant le modèle ionique pour différentes valeurs de m et n	98
3.64	Caractéristiques $\varepsilon(E_a)$ mesurées à 10^3 Hz ($\times\times$), 10^4 Hz ($++$) et 10^5 Hz ($\square\square$) entre 100 et 300 K. Les traits pleins représentent les caractéristiques calculées suivant le modèle ionique à 100, 200 et 300 K.	98
3.65	Représentation de l'environnement local des ions Al^{3+} et O^{2-} qui tient compte de l'orientation aléatoire des cellules élémentaires. Les angles θ représentent l'orientation de l'axe des cellules par rapport au champ électrique.	99
4.1	Schéma de principe de la technique CVD.	105
4.2	Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Ta_2O_5 déposé. L'épaisseur considérée est l'épaisseur totale des trois couches, mesurée par XRR. Conditions de mesure : $T = 25^\circ C$, $f = 10$ kHz.	107
4.3	Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Ta_2O_5 déposé. Comparaison des caractéristiques suivant l'épaisseur de couche considérée. Conditions de mesure : $T = 25^\circ C$, $f = 10$ kHz.	107
4.4	Suivant le métal utilisé comme électrode, la pénétration de charges dans le métal peut créer une capacité C_{elec} en série avec la capacité C_{diel} indépendante de l'épaisseur d du diélectrique. L'extrapolation à $d = 0$ de l'inverse de la capacité mesurée n'est alors pas nulle.	109
4.5	Mise en évidence des couches interfaciales dans une structure MIM avec du Ta_2O_5 comme diélectrique. Schéma électrique équivalent : les capacités d'interface C_{inf} et C_{sup} sont en série avec la capacité C_{bulk} due au volume du diélectrique.	109
4.6	Densité de courant mesurée à $25^\circ C$ en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par MOCVD.	109
4.7	Densité de courant mesurée à $25^\circ C$ en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par PEALD.	109
4.8	Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. $T = 25^\circ C$, $f = 10$ kHz.	110
4.9	Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Ta_2O_5 déposé par PEALD. $T = 25^\circ C$, $f = 10$ kHz.	110
4.10	Coefficients C_1 extraits entre ± 0.5 MV/cm et ± 1.0 MV/cm en fonction de l'épaisseur d de Ta_2O_5 . Dans le cas MOCVD : $d=d_{bulk}$ et dans le cas PEALD : $d=d_{totale}$	111

4.11	Coefficients C_2 extraits entre ± 0.5 MV/cm et ± 1.0 MV/cm en fonction de l'épaisseur d de Ta_2O_5 : à gauche $d=d_{\text{totale}}$ (cas MOCVD et PEALD) ; à droite $d=d_{\text{bulk}}$ (cas MOCVD uniquement)	111
4.12	Variations en tension de la partie réelle de la permittivité d'un film de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. L'épaisseur totale du diélectrique est de 46 nm. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz, entre 5 et 300 K (d'après [76]).	113
4.13	Variations en tension de la partie imaginaire de la permittivité d'un film de Ta_2O_5 déposé par MOCVD. L'épaisseur totale du diélectrique est de 46 nm. $f = 100$ kHz, entre 5 et 300 K	113
4.14	Coefficient quadratique C_2 du Ta_2O_5 en fonction de la température. Les coefficients ont été extraits entre $\pm V_{\text{extract}}$ pour $V_{\text{extract}} = 2.6$ et 4.0 V pour le Ta_2O_5 MOCVD et $V_{\text{extract}} = 5.0$ V pour le Ta_2O_5 PEALD.	115
4.15	Évolution en température de la capacité à 0 V. Les mesures ont été réalisées à 10 kHz sur des capacités à base de Ta_2O_5 MOCVD et PEALD de 20 et 45 nm d'épaisseur.	115
4.16	Cycles d'hystérésis $J(E)$ à 125°C d'une capacité MIM utilisant 45 nm de Ta_2O_5 déposé par MOCVD : chaque cycle est réalisé suivant le balayage suivant : $0 \rightarrow +1$ MV/cm $\rightarrow -1$ MV/cm $\rightarrow 0$. Par comparaison la caractéristique $J(E)$ à 25°C est également représentée (un seul sens de balayage).	115
4.17	Séquence de test pour caractériser aux hautes températures les non-linéarités en tension de capacité MIM avec du Ta_2O_5	116
4.18	Cycles d'hystérésis $C(V)$ à 125°C et 10 kHz d'une capacité MIM utilisant 45 nm de Ta_2O_5 déposé par MOCVD.	116
4.19	Inverse de la capacité mesurée à 0 V en fonction de l'épaisseur de Si_3N_4 déposé. Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.	120
4.20	Variations de capacité en fonction du champ électrique appliqué pour différentes épaisseurs de Si_3N_4 . Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.	120
4.21	Coefficient C_2 en fonction de l'épaisseur de Si_3N_4 . Conditions de mesure : $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz, $E_{\text{extract}} = 1.5$ MV/cm.	120
4.22	Caractéristiques $\Delta C(E)$ de capacités MIM avec du Si_3N_4 comme diélectrique et une électrode inférieure en TiN déposé par PVD. Carrés : électrode supérieure en aluminium, croix : électrode supérieure en TiN déposé par PVD. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.	121
4.23	Coefficient C_2 pour différents couples d'électrodes. L'épaisseur de Si_3N_4 est de 32 nm. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz, $E_{\text{extract}} = 1.5$ MV/cm.	121
4.24	Caractéristiques $\varepsilon'(T)$ et $\tan \delta(T)$ d'un film de 32 nm de Si_3N_4 . L'électrode inférieure est du TiN déposé par PVD et l'électrode supérieure est en aluminium. $T = 25^\circ\text{C}$, $f = 100$ kHz.	122
4.25	Représentation de Gevers : T_{cc} en fonction de $\tan \delta$. Les points sont issus des mesures de $\varepsilon'(T)$ et $\tan \delta(T)$ du film de Si_3N_4 de 32 nm d'épaisseur.	122
4.26	Coefficient linéaire de dilatation thermique du nitrure de silicium en fonction de sa phase cristallographique. Les données de la phase amorphe sont issues de notre étude.	123
4.27	Caractéristiques $\Delta C(V)$ entre 10 et 500 K d'une capacité avec du Si_3N_4 de 32 nm d'épaisseur. L'électrode inférieure est du TiN déposé par PVD et l'électrode supérieure est en aluminium. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz.	124

4.28	Coefficient C_2 à 100 kHz d'une capacité Al/Si ₃ N ₄ (32 nm)/TiN (PVD) en fonction de la température. □ : $E_{\text{extract}} = \pm 1.5$ MV/cm ; × : $E_{\text{extract}} = \pm 3.1$ MV/cm	124
4.29	Caractéristiques $J(E)$ à 25°C de capacités MIM : comparaison entre SiO ₂ et Si ₃ N ₄	126
4.30	Caractéristiques $\Delta C(E)$ à 25°C et 100 kHz de capacités MIM utilisant du SiO ₂ de 39 nm d'épaisseur comme diélectrique. Dans un cas le SiO ₂ n'a pas subi de traitement et dans l'autre le SiO ₂ a subi un plasma O ₂ /Ar.	127
4.31	Coefficients de non-linéarité de capacités MIM avec 39 nm de SiO ₂ avec et sans traitement plasma. T = 25°C, f = 100 kHz et $E_{\text{extract}} = 1$ MV/cm.	127
4.32	Modèle de capacité MIM utilisant un diélectrique composé de deux couches différentes.	129
4.33	Capacité à 0 V mesurée (hachures horizontales) et calculée à partir du modèle « bicouches » (couleur). d_1 est l'épaisseur de la couche inférieure, d_2 celle de la couche supérieure.	131
4.34	Capacités interfaciales des différents empilements diélectriques : d_1 est l'épaisseur de la couche inférieure, d_2 celle de la couche supérieure.	131
4.35	Répartition du champ électrique dans les différentes couches d'une « capacité bicouche » lorsque la « capacité bicouche » est soumise à un champ de 1 MV/cm. On a supposé que l'épaisseur des interfaces était de 1.5 nm.	132
4.36	Caractéristiques $C(E)$ d'une capacité Si ₃ N ₄ /Al ₂ O ₃ mesurée sur une structure « classique » et calculée en prenant en compte la capacité d'interface : le modèle n'est pas valide.	133
4.37	Caractéristiques $C(E)$ d'une capacité Si ₃ N ₄ /Al ₂ O ₃ mesurée sur une structure « têtes-bêches » et calculée en prenant en compte la capacité d'interface : le modèle est valide.	133
4.38	Coefficients C_2 des différentes configurations de « capacités bicouches » : comparaison entre le modèle et l'expérience. Les données ont été obtenues à 25°C, 100 kHz pour $E_{\text{extract}} = \pm 1$ MV/cm.	134
4.39	Épaisseur théorique de matériau high- κ (Al ₂ O ₃ ou Ta ₂ O ₅) à déposer en fonction de l'épaisseur de SiO ₂ pour obtenir une capacité « bicouche » de 5 fF/ μm^2 : cas d'empilements Al ₂ O ₃ -SiO ₂ et Ta ₂ O ₅ -SiO ₂	134
4.40	Coefficient C_2 théorique de capacités Al ₂ O ₃ -SiO ₂ et Ta ₂ O ₅ -SiO ₂ de 5 fF/ μm^2 en fonction de l'épaisseur de SiO ₂ . fréquence = 100 kHz, température = 25°C et $E_{\text{extract}} = 1$ MV/cm.	134
4.41	Coefficients en température T_{cc} des différentes capacités étudiées. Notons que le Ta ₂ O ₅ utilisé dans les capacités « bicouche » est déposé par MOCVD. Le coefficient T_{cc} de SiO ₂ est issu de la référence [17].	136
4.42	Coefficient quadratique C_2 des différentes capacités étudiées. Notons que le Ta ₂ O ₅ utilisé dans les capacités « bicouche » est déposé par MOCVD. Pour les capacités avec du Si ₃ N ₄ comme diélectrique, nous avons représenté les différents cas : (1) électrode supérieure : Al, TaN ou TiN CVD ; (2) électrode supérieure : TiN PVD ; (3) électrode supérieure : TiN CVD + densification.	136

Liste des tableaux

1	Exemple de spécifications à 25°C de capacités MIM utilisées dans un CAN.	9
2	Propriétés physiques de quelques diélectriques : permittivité relative ϵ , largeur de bande interdite E_g et champ de claquage E_{BD}	12
3	Propriétés électriques de quelques métaux potentiellement utilisables comme électrodes de capacités MIM.	12
1.1	Cristaux ferroélectriques de phase perovskite, et leur température de Curie (d'après [44]).	32
2.1	Coordonnées réduites des atomes de la cellule élémentaire rhomboédrique de α -Al ₂ O ₃	45
2.2	Éléments diagonaux du tenseur diélectrique électronique de l'alumine α calculés pour différents échantillonnages en points « k ».	46
2.3	Éléments diagonaux du tenseur diélectrique statique de l'alumine α calculés pour différents échantillonnages en points « k ».	48
2.4	Durées des calculs de permittivité statique avec le logiciel ABINIT.	50
1	Surfaces minimales de capacités nécessaires pour mesurer les non-linéarités de capacités pour un champ électrique de 1 MV/cm.	57
3.1	Propriétés d'une couche de 200 Å de TiN pour différentes conditions de dépôt	61
3.2	Propriétés structurales des différentes phases cristallines de l'alumine [78] .	62
3.3	Propriétés structurales de l'alumine amorphe pour trois valeurs différentes de densité (d'après [78])	62
3.4	Paramètres de linéarité avant et après stress à $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm ²	70
3.5	Coefficient en température de l'alumine suivant le niveau de pertes.	74
3.6	Comparaison des principales propriétés fréquentielles de la permittivité de diélectriques intégrés dans des capacités MIM	78
3.7	Paramètres du modèle ionique.	96
4.1	Effet du traitement après dépôt du diélectrique sur les propriétés structurales du Ta ₂ O ₅ (d'après [110]).	105
4.2	Principaux contaminants présents dans les films de Ta ₂ O ₅ déposés par MOCVD [76].	106
4.3	Composition d'une couche de Ta ₂ O ₅ déposée par PEALD (d'après [76]). . .	107
4.4	Épaisseurs mesurées par XRR des trois couches qui constituent les films de Ta ₂ O ₅ déposés par MOCVD. Les épaisseurs sont exprimées en nanomètres.	108
4.5	Coefficient quadratique α du Ta ₂ O ₅ extrait à 25°C et 10 kHz (valable pour $d \geq 24$ nm). Les coefficients sont exprimés en (MV/cm) ⁻²	112
4.6	Description des différents empilements MIM pour l'étude du nitrure de silicium	119
4.7	Constante diélectrique et largeur de bande interdite de différents diélectriques.	125

- 4.8 Coefficients de non-linéarités en tension du SiO_2 extraits entre $\pm 1 \text{ MV/cm}$, à 25°C et 100 kHz 126
- 4.9 Paramètres d'entrée du modèle électrique de capacités « MIM bicouche » : coefficients C_0 et α à 25°C et 100 kHz des diélectriques Si_3N_4 , Al_2O_3 et Ta_2O_5 à considérer dans chacune des configurations. 132

**PUBLICATIONS DANS DES REVUES
AVEC COMITÉ DE LECTURE
&
CONFÉRENCES INTERNATIONALES**

1. S. Bécu, S. Crémer and J.-L. Autran. Microscopic model for dielectric constant in metal-insulator-metal capacitors with high-permittivity metallic oxides. *Applied Physics Letters*, 88(1), 2006.
2. S. Bécu, S. Crémer, O. Noblanc, J.-L. Autran and P. Delpech. Characterization and modeling of Al₂O₃ MIM capacitors : Temperature and Electrical Field effects. In *Proceedings of the 35th European Solid-State Device Research Conference*, pages 265–268, 2005.
3. S. Bécu, S. Crémer, and J.-L. Autran. Capacitance non-linearity study in Al₂O₃ MIM capacitors using an ionic polarization model. A paraître dans *Microelectronics Engineering*.
4. E. Deloffre, L. Montès, G. Guibaudo, S. Bruyère, S. Blonkowski, S. Bécu, M. Gros-Jean, S. Crémer. Electrical properties in low temperature range (5 K–300 K) of tantalum oxide dielectric MIM capacitors. *Microelectronics Reliability*, 45(5–6) :925–928, 2005.
5. S. Crémer, C. Richard, D. Benoît, C. Besset, J.-P. Manceau, A. Farcy, C. Perrot, S. Bruyère, N. Segura, M. Marin, S. Bécu, S. Boret, M. Thomas, S. Guillaumet, A. Bonnard. High performances 3D damascene MIM capacitors integrated in copper back-end. A paraître dans *Proceedings of the Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting*, 2006.

ÉTUDE DES NON-LINÉARITÉS DE PERMITTIVITÉ DE DIÉLECTRIQUES UTILISÉS EN MICROÉLECTRONIQUE. APPLICATION AUX CAPACITÉS MIM.

Le besoin grandissant de fabriquer des circuits aux fonctions de plus en plus nombreuses nécessite de développer des dispositifs électroniques nouveaux. Les condensateurs METAL-ISOLANT-METAL (MIM) intégrés dans les interconnexions des circuits font partie de ces dispositifs. La course à la réduction de surface de substrat occupée impose de réduire les dimensions de ces condensateurs MIM et d'augmenter leur densité surfacique de capacité.

Pour atteindre cette performance il est nécessaire d'utiliser des diélectriques à plus forte permittivité que SiO_2 . Les oxydes métalliques Al_2O_3 , HfO_2 et Ta_2O_5 font partie des candidats intéressants pour remplir ce rôle de diélectrique à forte permittivité. Néanmoins l'utilisation de tels matériaux ne va pas sans poser de problèmes de courants de fuite, de relaxation diélectrique et de non-linéarités en tension. Du fait de leurs faibles amplitudes, les non-linéarités de capacité en fonction de la tension sont des phénomènes peu étudiés et donc mal compris. Pour certaines applications spécifiques il est nécessaire de contrôler et de limiter ces non-linéarités. Cela nécessite d'abord d'étudier en profondeur leurs caractéristiques et notamment leurs origines physiques.

Après des rappels généraux sur la physique des diélectriques, ce manuscrit de thèse présente une étude *ab initio* des propriétés diélectriques du cristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui permet d'extraire le tenseur diélectrique entre 0 et 10^{16} Hz et qui montre que la contribution électronique à la permittivité ne dépend pas du champ électrique. Cette première partie, théorique, est suivie d'une étude exhaustive de capacités MIM à base d'alumine amorphe dont on tire les principales caractéristiques des non-linéarités de capacité en fonction du champ électrique appliqué. Nous proposons ensuite deux modèles physiques (un qui repose sur la polarisation dipolaire et un qui repose sur la polarisation ionique) afin d'interpréter les caractéristiques $C(V,T)$. La dernière partie de ce manuscrit de thèse propose de comparer les caractéristiques électriques des capacités à base d'alumine à celles de capacités utilisant d'autres diélectriques, en particulier le Ta_2O_5 , le Si_3N_4 et le SiO_2 . La fin de cette partie est consacrée à l'étude de capacités « multicouches » pour lesquelles on propose un modèle simple pour prévoir les non-linéarités de capacité en fonction de la tension appliquée.

Ainsi ce travail de recherche fournit une vue générale des propriétés diélectriques de matériaux diélectriques utilisés en microélectronique tant d'un point de vue théorique que d'un point de vue expérimental.

Mots clés : diélectrique, polarisation, non-linéarité, permittivité, capacité MIM, Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 , caractéristiques $C(V)$.

STUDY OF PERMITTIVITY NON-LINEARITIES IN DIELECTRICS USED IN MICROELECTRONICS. APPLICATION FOR MIM CAPACITORS.

In order to fabricate ICs with more and more functions it is necessary to develop new electronic devices. METAL-INSULATOR-METAL (MIM) capacitors integrated in the ICs interconnections are some of these new devices. ICs down-scaling imposes to reduce MIM capacitors dimensions and to increase surfacic capacitance. For that using dielectrics with higher dielectric constant than SiO_2 is necessary. Metallic oxides such as Al_2O_3 , Ta_2O_5 and HfO_2 are good candidates as dielectrics of MIM capacitors. Nevertheless with these new dielectrics some new problems such as leakage currents, dielectric relaxation or voltage non-linearity appear. For some specific applications, voltage non-linearity must be controlled and limited. For that, a precise study of voltage non-linearity properties must be performed.

After a general overview of the main physical properties of dielectrics, we present an *ab initio* study of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from which the dielectric tensor is extracted between 0 and 10^{16} Hz. Then we present an exhaustive study of Al_2O_3 MIM capacitors (fabrication, physical and electrical characterizations). We then expose two physical models to explain both electric field and temperature effects on Al_2O_3 dielectric properties. The last part of this PhD dissertation aims at comparing Al_2O_3 MIM capacitors electrical characteristics with other MIM capacitors using Ta_2O_5 , Si_3N_4 and SiO_2 dielectrics. The end of this last part concerns MIM capacitors with stacked dielectrics ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). Thus this research provides a general overview of dielectric properties of dielectrics used in microelectronics with both a theoretical and an experimental point of view.

Keywords : dielectric, polarization, non-linearity, permittivity, MIM capacitor, Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 , C-V characteristics.