



**HAL**  
open science

# Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités : simulation Monte-Carlo cinétique

Guillaume Mazaleyrat

## ► To cite this version:

Guillaume Mazaleyrat. Modélisation multi échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités : simulation Monte-Carlo cinétique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00011574

**HAL Id: tel-00011574**

**<https://theses.hal.science/tel-00011574>**

Submitted on 9 Feb 2006

**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.

# **THÈSE**

**Préparée au  
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Système du CNRS**

**En vue de l'obtention du  
Doctorat de l'Université Paul Sabatier Toulouse III**

**Spécialité:  
Physique de la matière  
Microélectronique**

**par  
Guillaume MAZALEYRAT**

**MODÉLISATION MULTI ÉCHELLES DE  
LA CROISSANCE DES OXYDES À  
FORTES PERMITTIVITÉS:  
SIMULATION MONTE-CARLO  
CINÉTIQUE.**

**Directeurs de thèse:  
Mehdi DJAFARI ROUHANI  
Alain ESTEVE**



INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
I. CADRE DE L'ÉTUDE.....	11
1) Problématique générale.....	13
a) Technologie silicium.....	13
b) Miniaturisation concertée: « scaling ».....	14
c) Problèmes: courant de fuite et contrôle de l'épaisseur d'oxyde grille .....	15
d) Une solution: les oxydes à fortes permittivités.....	18
2) Les oxydes à fortes permittivités et leur intégration dans la microélectronique.....	19
a) Permittivité et décalages de bandes.....	19
b) Stabilité thermodynamique sur le silicium et qualité de l'interface.....	22
c) Morphologie de l'oxyde.....	23
d) Faisabilité industrielle: choix de l'électrode de grille, compatibilité, fiabilité.....	23
e) Récapitulatif.....	25
3) Méthodes de croissances.....	26
a) Épitaxie par jet moléculaire.....	26
b) Méthodes de dépôt par vapeur physique.....	27
c) Méthodes de dépôt par vapeur chimique.....	28
d) Comparatif.....	29
4) Choix des oxydes étudiés et de la méthode de croissance associée.....	29
a) ZrO <sub>2</sub> .....	30
b) HfO <sub>2</sub> .....	33
c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
d) Procédé « Atomic Layer Deposition », dépôt de monocouches atomiques.....	36
e) Bilan.....	40
5) Conclusion.....	40
II. MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE.....	43
1) Méthodes quantiques.....	45
a) Une théorie quantique, différentes approches.....	45
b) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	46
c) Supercellules et fonctionnelles utilisées.....	46
d) Mécanismes réactionnels élémentaires et énergies d'activation.....	48
e) Bilan.....	50
2) Méthodes mésoscopiques.....	50
a) Dynamique moléculaire.....	51
b) Méthodes heuristiques stochastiques: généralités sur les techniques Monte-Carlo.....	51
c) Monte-Carlo Metropolis.....	54
d) Monte-Carlo cinétique.....	55
e) Bilan.....	56
3) Simulations macroscopiques.....	57
a) Généralités.....	57
b) Contributions.....	57
4) Méthodes de caractérisation et données expérimentales disponibles.....	58
a) Méthodes optiques.....	58

b)Microscopies.....	59
c)Analyses par rayons X.....	60
d)Analyses par faisceaux d'ions.....	61
e)Récapitulatif.....	62
5)Stratégie multi échelles.....	63
III. ALGORITHME MONTE-CARLO CINÉTIQUE BASÉ SUR RÉSEAU.....	67
1)Choix méthodologique.....	69
a)Monte-Carlo cinétique en temps continu.....	69
b)Intégration au sein d'une approche multi échelles.....	69
c)Choix d'échelle.....	70
2)Modélisation de la configuration atomistique.....	70
a)Étude cristallographique.....	70
b)Cellule élémentaire bidimensionnelle.....	73
c)Traitement de la configuration atomistique.....	76
d)Gestion du voisinage.....	78
e)Modélisation du substrat.....	81
f)Bilan.....	85
3)Dynamique temporelle.....	87
a)Mécanismes et événements: définitions.....	87
b)Acceptance en temps continu.....	87
c)Temps d'occurrences et calendrier d'événements.....	90
d)Bilan: cycle Monte-Carlo, cycle ALD.....	92
4)Optimisations algorithmiques et autres fonctionnalités.....	94
a)Filtrage « à la demande » et assistance au développement.....	94
b)Évitement des « allers-retours ».....	98
c)Évaluation des performances du logiciel.....	100
d)Restriction stérique liée au précurseur métallique utilisé.....	101
e)Bilan.....	102
5)Mécanismes réactionnels élémentaires intégrés.....	102
a)Adsorption d'un précurseur métallique.....	104
b)Désorption d'un précurseur métallique.....	105
c)Chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand.....	106
d)Recombinaison d'un ligand sur un précurseur métallique.....	107
e)Désorption définitive d'un ligand de précurseur métallique.....	108
f)Adsorption d'un précurseur oxydant.....	108
g)Désorption d'un précurseur oxydant.....	109
h)Hydrolyse d'un groupement métallique.....	110
i)Nomenclature et variances des mécanismes de densification.....	111
j)Densification simple inter couche brin-agrégat.....	112
k)Densification simple intra couche brin-agrégat.....	115
l)Densification double intra couche brin-brin.....	116
m)Densification double par pontage sur agrégat.....	118
n)Densification triple par pontage sur brin.....	119
o)Densification quadruple par pontage mutuel.....	120
p)Ouverture d'un pont siloxane.....	121

q) Bilan.....	122
6) Cas de l'alumine: modélisation de la configuration atomistique.....	123
a) Étude cristallographique.....	123
b) Cellule élémentaire bidimensionnelle.....	125
c) Traitement de la configuration atomistique.....	127
d) Gestion du voisinage.....	128
e) Modélisation du substrat.....	128
f) Bilan.....	129
7) Cas de l'alumine: mécanismes réactionnels élémentaires intégrés.....	129
a) Adsorption d'un précurseur métallique.....	130
b) Désorption d'un précurseur métallique.....	131
c) Chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand.....	131
d) Adsorption d'un précurseur oxydant.....	132
e) Désorption d'un précurseur oxydant.....	133
f) Hydrolyse d'un groupement métallique.....	133
g) Pontage covalent sur brin.....	134
h) Bilan.....	134
8) Architecture logicielle.....	135
a) Vue d'ensemble.....	135
b) Fichiers d'entrée: paramètres, énergies d'activation et configuration initiale.....	137
c) Fichiers de sortie: journaux, représentations graphiques et histoire de l'évolution du système.....	138
9) Conclusion.....	141
IV. EXPLOITATION, VALIDATION, RÉSULTATS.....	143
1) Module d'analyse.....	145
a) Principe de fonctionnement.....	145
b) Navigation dans l'historique des événements.....	148
c) Création de fichiers « hors simulation ».....	151
d) Fonctions d'analyse.....	153
e) Exemple d'utilisation avancée.....	153
2) Tests préliminaires.....	157
a) Influence de la fréquence de tentative.....	158
b) Option de restriction stérique du précurseur métallique.....	160
c) Évaluation des différentes méthodes de filtrage.....	162
d) Évitement des « allers-retours ».....	163
e) Bilan.....	165
3) Premiers instants de croissance.....	165
a) Préparation du substrat: influence sur le taux de couverture.....	166
b) Étalonnage des énergies de premières densifications.....	168
c) Couverture en fonction de la température de dépôt.....	169
d) Saturation de surface.....	171
e) Bilan.....	172
4) Cinétique de croissance.....	173
a) Régime transitoire.....	173
b) Régime permanent.....	179

c) Bilan.....	182
5) Synthèses des résultats: acquis et perspectives.....	183
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	185
BIBLIOGRAPHIE.....	189

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Voici plus d'un demi siècle que le transistor à effet champ a été inventé. De cette innovation première est née une nouvelle industrie qui n'a cessé de se développer grâce à de nombreuses avancées technologiques telles que le procédé CMOS (« Complementary Metal Oxide Semiconductor ») en 1963. L'intégration de multiples briques élémentaires, qu'elles soient des transistors ou des condensateurs, avec des densités surfaciques toujours plus grandes a conduit à un incontestable succès, tant sur le plan économique que scientifique. Les systèmes électroniques à base de semi-conducteurs sont chaque jour plus performants, miniaturisés et abordables.

D'aucuns n'hésitent pas à parler d'un « âge du silicium » comparable aux autres grandes périodes de l'évolution humaine. C'est en effet majoritairement cet élément qui est utilisé, grâce à son abondance naturelle, sa facilité d'exploitation et ses propriétés physiques et chimiques singulières. Combiné à son oxyde  $\text{SiO}_2$ , il a longtemps offert des possibilités remarquables qui sont à l'origine du formidable développement de l'industrie microélectronique. Dans le cas du transistor CMOS, c'est aujourd'hui encore une fine couche de silice qui joue le rôle de diélectrique de grille. En outre, ce couple s'est toujours très bien prêté à une exploitation de masse. En respectant des règles empiriques de « miniaturisation concertée » ou « scaling », il a été possible de perfectionner régulièrement les microsystèmes tout en diminuant leurs coûts de production.

La miniaturisation a souvent rencontré des difficultés techniques qu'elle a toujours surmontées. Mais le défi qui nous intéresse ici est redouté depuis longtemps: on ne pourra pas éternellement diminuer les dimensions du transistor, et en particulier l'épaisseur de l'oxyde de grille qui atteindra très bientôt quelques monocouches atomiques. Poussée dans ses derniers retranchements, la technologie Si/ $\text{SiO}_2$  montre alors ses limites: un courant de fuite indésirable traverse la grille, des problèmes d'uniformité et de reproductibilité se posent. Tout ceci compromet le fonctionnement du dispositif final.

De multiples pistes sont actuellement explorées afin d'assurer la relève: technologies « silicium contraint » et « silicium sur isolant », transistor à un électron, processeur moléculaire, préparation d'états intriqués ouvrant la voie de la théorie quantique de l'information... Les premières solutions évoquées sont utilisées actuellement mais montrent déjà leurs limites. Les dernières ne sont que balbutiantes et nécessiteront sans doute des années de recherches avant d'être opérationnelles, sans autre garantie. Mais une autre solution, à la fois plus durable et plus accessible, semble s'imposer: le recours à un diélectrique de grille présentant une plus forte permittivité que  $\text{SiO}_2$ . En effet, à capacité constante, une épaisseur moins faible suffirait, limitant ainsi les courants de fuite tout en rendant la fabrication moins hasardeuse.

Mais le poids de l'histoire se fait sentir. Le développement de l'industrie microélectronique, presque

unilatéralement tourné vers le silicium, a conféré aux scientifiques et technologues une expertise, certes importante, mais concentrée verticalement, au point qu'un « simple » changement de matériau met au grand jour leur ignorance dès qu'ils envisagent de quitter un temps soit peu la route du « tout silicium ». Les multiples qualités du silicium étaient-elles une chance ou, plus prosaïquement, un heureux mais temporaire hasard, annonciateur de défis majeurs inévitables?

En effet, dans l'optique d'une intégration à court ou moyen terme, le nouveau matériau doit être choisi avec soin. Si l'on veut profiter de l'immense savoir-faire accumulé, il doit être compatible avec les procédés et matériaux existants. En plus d'une permittivité suffisante, il doit présenter une large bande interdite, un bon décalage de bandes avec le silicium ainsi qu'une bonne interface avec un minimum de défauts, une morphologie limitant sa conductivité électrique et la diffusivité d'éventuels dopants, une bonne tolérance aux conditions thermodynamiques des procédés de la filière CMOS... En outre, il nous faudra trouver un procédé d'élaboration compatible et efficace, adapté à une exploitation industrielle. Toutes ces exigences accentuent encore le manque d'expertise dont souffre la communauté scientifique. C'est pourquoi de nombreux efforts sont consentis pour préparer ce qui sera peut-être une révolution de la microélectronique.

Dans cette colossale entreprise, la simulation peut jouer un rôle crucial: elle est reconnue pour éviter la multiplication des tests réels et des prototypes, souvent coûteux et nécessitant de longs délais de développement. Au-delà, elle peut revêtir de nombreux aspects et contribuer à la résolution d'un problème donné à différents niveaux, différentes échelles. Cette idée a largement inspiré le travail présenté dans ce mémoire avec l'ambition d'ouvrir la voie à une nouvelle génération d'outils de simulation, s'appuyant sur des contributions allant de l'échelle atomique au continuum. La « modélisation multi échelles » peut donner un grand nombre d'informations, microscopiques ou macroscopiques, en se basant sur les mécanismes réactionnels élémentaires régissant la transformation de la matière.

Nos travaux s'inscrivent dans le cadre du projet « Hike » du 5<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche et Développement de l'Union Européenne, combinant études quantiques, simulation mésoscopiques et macroscopiques, allant de l'échelle de la molécule à celle du réacteur. Notre contribution se situe au coeur de ce réseau et constitue un lien prépondérant entre les différents partenaires: Tyndall National Institute (anciennement NMRC) Irlande, Infineon Allemagne, Motorola-Freescale Allemagne, LAAS-CNRS France, University College London Angleterre. Notre choix algorithmique a été fait en accord avec l'environnement méthodologique: le logiciel devra puiser dans les résultats d'études DFT les mécanismes réactionnels élémentaires qu'il mettra en scène à échelle mésoscopique afin d'obtenir des configurations atomistiques aptes à être confrontées aux techniques d'échelles supérieures. La modélisation à l'échelle atomique d'un processus hors équilibre telle la croissance d'un matériau nous a amené à adopter une méthode Monte-Carlo cinétique, représentant de façon réaliste l'évolution d'un tel système ouvert.

Ce mémoire compte quatre chapitres, allant des études préalables à la réalisation et l'exploitation d'une plate-forme de simulation multi échelles, basée sur un algorithme Monte-Carlo original.

Le premier chapitre, après un bref rappel du contexte historique et de la problématique, dresse un inventaire des critères de choix d'un matériau à forte permittivité. Quelles propriétés physiques doit-il présenter? Est-il possible de l'associer au silicium? Offre-t-il les qualités de fiabilité et de compatibilité indispensables à une exploitation industrielle? Quelle méthode d'élaboration choisir? Cette étude préalable permettra d'identifier les matériaux les plus prometteurs parmi tous les candidats envisagés, ainsi que la technique de fabrication la plus adaptée.

Ensuite, le deuxième chapitre envisage les différentes approches possibles pour l'étude de la croissance du matériau choisi, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, en accordant une large place aux méthodes de simulation: méthodes quantiques, mésoscopiques et macroscopiques. Les techniques expérimentales susceptibles d'aiguiller notre démarche sont également mentionnées.

Le troisième chapitre constitue le cœur de ce mémoire. Il décrit en détail la conception et la réalisation de la plate-forme de simulation « Hikad », et en particulier l'algorithme Monte-Carlo cinétique en temps continu basé sur réseau: la modélisation de la configuration atomistique, la dynamique temporelle et les mécanismes réactionnels élémentaires. Deux versions du simulateur ont été développées: une pour un matériau de type  $\text{MeO}_2$  et l'autre pour une structure spinelle  $\text{Me}_2\text{O}_3$  (Me étant un élément métallique). La méthode étant fortement générique, de nombreux paragraphes sont communs aux deux versions.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre traite de l'exploitation d'une version préliminaire du simulateur, grâce à une interface d'analyse dédiée. Des tests algorithmiques ont permis d'évaluer la pertinence et les performances de la méthode. Ce sont ensuite les tout premiers instants de la croissance d'oxyde d'hafnium qui permettront de valider et d'étalonner le logiciel, grâce aux données expérimentales disponibles. La cinétique de croissance a également fait l'objet d'une étude détaillée, tant en régime initial qu'en régime permanent.



## I. CADRE DE L'ÉTUDE

*Ce premier chapitre pose le contexte de l'étude: la technologie silicium, son évolution, ses limites, puis une des solutions proposées au problème désormais récurrent des courants de fuite, les oxydes à fortes permittivité. Au delà de cette idée, nous étudierons sa faisabilité: comment choisir parmi tous les matériaux candidats ? comment réussir leur intégration optimale dans l'existant, sans « repartir de zéro » ? La technique d'élaboration a son influence également, non seulement sur le plan pratique mais aussi sur le matériau déposé. C'est pourquoi nous terminerons ce travail préliminaire par le choix des oxydes les plus prometteurs mais également du procédé de fabrication le plus adapté.*



## 1) Problématique générale

*Les contraintes économiques et technologiques, ainsi que le poids de l'histoire, ont conduit au règne du seul silicium: nombre des objets qui nous entourent y trouvent leurs origines. C'est une « miniaturisation concertée » des briques élémentaires connues depuis longtemps (transistors, condensateurs...) qui a permis un formidable développement tant économique que technologique. Régulièrement, de nouveaux obstacles apparaissent et celui qui nous intéresse, le courant de fuite, ne pourra bientôt plus trouver d'autre solutions que le recours à des oxydes alternatifs.*

### a) Technologie silicium

Un pan entier de l'économie mondiale repose sur l'industrie microélectronique. Ce secteur industrielle n'a cessé de se développer depuis sa naissance, il y a près de 50 ans. Les prémices de cette révolution furent l'invention du transistor par J. Bardeen, W.H. Brattain et W.B. Shockley en 1947 (récompensée en 1956 par le prix Nobel) et de la technologie MOS puis CMOS (« Complementary Metal Oxide Semiconductor ») par F. Wanlass en 1963 [wikipedia.org]. Depuis, la brique élémentaire des microprocesseurs qui nous entourent actuellement est restée le transistor et voilà bientôt 30 ans que la technologie CMOS règne dans les circuits intégrés. Concernant la matière première, le silicium et son oxyde restent depuis les débuts les matériaux les plus utilisés en microélectronique. On pourrait donc définir la microélectronique comme l'art d'intégrer un maximum de transistors MOSFET (« MOS Field Effect Transistor ») sur du silicium. Cette définition, assez abrupte, n'est pas si éloignée de la réalité. En effet, en utilisant le transistor comme « simple robinet à courant électrique », on peut réaliser des fonctions logiques plus ou moins complexes. Six transistors suffisent pour réaliser une porte « NON-ET », fonction logique élémentaire. Les microprocesseurs récents équipant les ordinateurs communs comptent actuellement plus de 100 millions de transistors [intel.com].

Une autre famille de composants constitutifs des systèmes microélectroniques est celle des capacités. Celles-ci sont utilisées en particulier pour réaliser des mémoires RAM (Random Access Memory) et sont actuellement elles aussi fabriquées essentiellement selon la technologie MOS. Là aussi, afin d'obtenir des modules de mémoire plus performants, d'importants efforts ont été apportés à leur intégration en grand nombre sur un espace réduit.

Que ce soit pour les transistors ou pour les capacités, l'idée de réunir ces constituants élémentaires en très grand nombre a permis de fabriquer des microsystèmes toujours plus raffinés, performants voire intelligents. Mais au delà de la réalisation de fonctions complexes, on peut en outre miniaturiser les composants de base. En effet, plutôt que d'augmenter leur nombre, il a été préféré d'augmenter leur densité. La miniaturisation apporte ainsi un gain de valeur ajoutée: elle est à l'origine du formidable développement économique de l'industrie microélectronique et de la démocratisation des produits qui en sont issus grâce à la production de masse. D'un point de vue pratique, elle a également permis de réaliser des microsystèmes plus petits, nomades voire autonomes. Enfin, ce mode de fabrication, systématique et intégré, contribue à la fiabilité des dispositifs réalisés.

## b) Miniaturisation concertée: « scaling »

Les évidentes considérations économiques et leur retombées pratiques ne sont pas les seules raisons qui ont poussé à la miniaturisation des transistors et des capacité MOS. Tout d'abord, on pourrait penser qu'une simple réduction de toutes ses dimensions d'un même facteur  $\alpha$  suffit pour miniaturiser un transistor. Mais une étude plus poussée fait apparaître des règles précises de miniaturisation, permettant de réduire les dimensions du composant tout en conservant un fonctionnement satisfaisant. Mieux, la miniaturisation a pour conséquence d'augmenter ses performances pour peu que l'on respecte ces règles. Concrètement, cela se traduit par une baisse du temps de commutation dans le cas du MOSFET par exemple: ceci explique pourquoi la miniaturisation permet la montée en fréquence régulière des microprocesseurs. L'art de miniaturiser un composant microélectronique tout en conservant son mode de fonctionnement est connu sous le terme anglais « scaling », que l'on peut traduire par miniaturisation concertée. Ceci fut introduit par Dennard en 1974 [Dennard]. Il existe plusieurs méthodes, aucune n'étant absolue. A titre d'exemple, le tableau de la figure 1 montre trois méthodes de miniaturisation concertée pour le MOSFET, de la plus simple à la plus raffinée [Frank].

<i>Paramètre physique</i>	<i>Champ constant</i>	<i>Facteur de champ</i>	<i>Facteur sélectif</i>
Longueur du canal	$1/\alpha$	$1/\alpha$	$1/\alpha_d$
Largeur du canal	$1/\alpha$	$1/\alpha$	$1/\alpha_w$
Épaisseur de l'oxyde de grille	$1/\alpha$	$1/\alpha$	$1/\alpha_d$
Champ électrique	1	$\epsilon$	$\epsilon$
Tension	$1/\alpha$	$\epsilon/\alpha$	$\epsilon/\alpha_d$
Courant (transistor passant)	$1/\alpha$	$\epsilon/\alpha$	$\epsilon/\alpha_w$
Dopage	$\alpha$	$\epsilon.\alpha$	$\epsilon.\alpha_d$
Superficie	$1/\alpha^2$	$1/\alpha^2$	$1/\alpha_w^2$
Capacité	$1/\alpha$	$1/\alpha$	$1/\alpha_w$
Commutation grille	$1/\alpha$	$1/\alpha$	$1/\alpha_d$
Puissance dissipée	$1/\alpha^2$	$\epsilon^2/\alpha^2$	$\epsilon^2/\alpha_w\alpha_d$
Puissance dissipée surfacique	1	$\epsilon^2$	$\epsilon^2.\alpha_w/\alpha_d$

Figure 1: Trois méthodes de miniaturisation concertée du MOSFET;  $\alpha$  est le facteur d'espace,  $\epsilon$  le facteur de champ électrique; dans le cas sélectif,  $\alpha_d$  concerne aux dimensions verticales et la longueur du canal et  $\alpha_w$  s'applique à la largeur du dispositif et à ses connexions électriques [Frank].

En 1965, constatant déjà la croissance exponentielle du nombre de transistors par circuit intégré, celui qui allait devenir le cofondateur d'Intel émit la célèbre conjecture connue sous le nom de « loi » de Moore [Moore]. Sa version actualisée en 1975 prédit que le nombre de transistors par puce, et donc sa complexité, doit doubler tous les 18 mois. Ce qui est plus une série d'objectifs brillamment atteints qu'une véritable loi est illustré sur la figure 2 [intel.com].

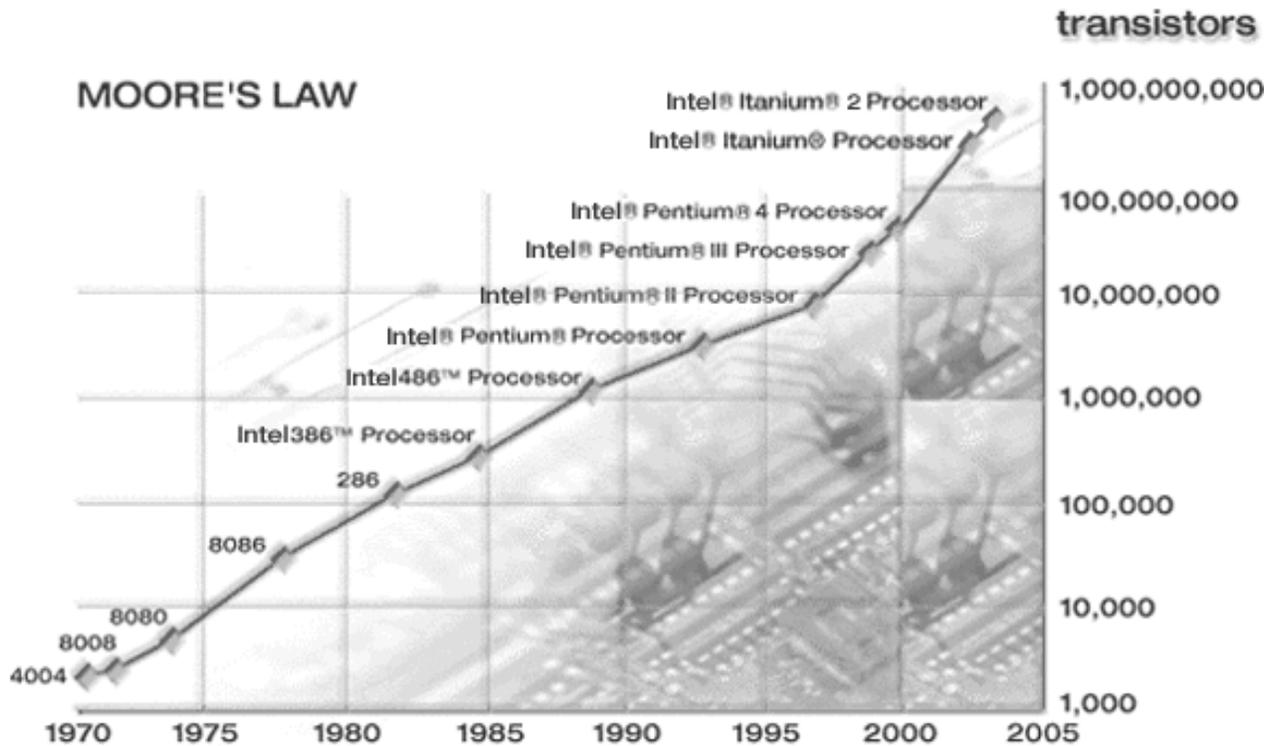


Figure 2: La « Loi » de Moore [intel.com].

### c) Problèmes: courant de fuite et contrôle de l'épaisseur d'oxyde grille

Régulièrement au cours de l'histoire de la microélectronique, les méthodes de « scaling » furent modifiées, améliorées, réinventées afin de repousser sans cesse les limites de la miniaturisation. Et jusqu'à nos jours, la « loi » de Moore a été satisfaite, quoique dernièrement, il semble que la période de doublement du nombre de transistors par circuit augmente légèrement. Le tableau de la figure 3 illustre cette évolution, d'après les données de l'« International Technology Roadmap for Semiconductors » [public.itrs.net]. La finesse de gravure est souvent citée pour qualifier les générations technologiques. Dans le cas du transistor MOSFET, elle correspond à la longueur du canal et donne une idée de la taille du transistor. Mais ce qui nous intéresse ici est l'épaisseur de l'oxyde de grille. En effet, si l'on souhaite poursuivre la miniaturisation à la même allure, on constate qu'il faudra très bientôt passer sous la barre du nanomètre. Il ne s'agit pas seulement d'un pallier symbolique puisqu'il apparaît un problème majeur, annoncé et redouté depuis longtemps.

<i>Année</i>	<i>Finesse de gravure</i>	<i>Épaisseur de l'oxyde de grille</i>
1997	250 nm	4 – 5 nm
1999	180 nm	3 - 4 nm
2001	150 nm	2 - 3 nm
2002	130 nm	2 - 3 nm
2004	90 nm	< 1.5 nm
2007	65 nm	< 0.9 nm
2010	45 nm	< 0.7 nm

Figure 3: Évolution passée et future du MOSFET, d'après [public.itrs.net].

La technologie a atteint l'échelle atomique. La matière manifeste sa nature granulaire: comme le montre la figure 4, 1 nm correspond environ à 5 monocouches de  $\text{SiO}_2$  [Muller].

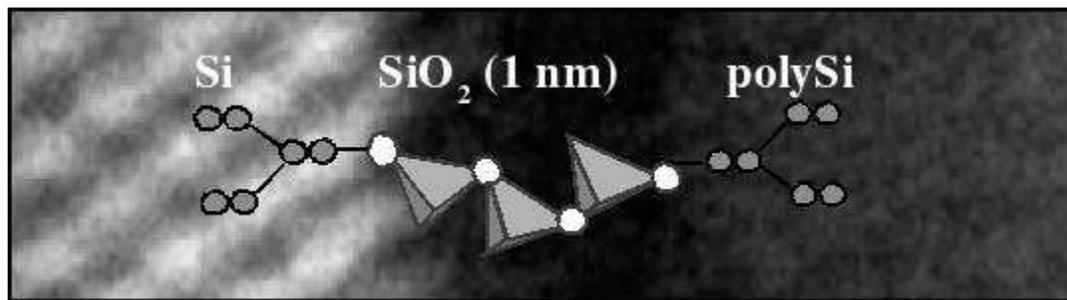


Figure 4: Grille MOSFET fictive qui utiliserait un film de silice de 1nm, d'après [Muler].

Et l'on comprend aisément que l'on ne pourra pas aller beaucoup plus loin. Concrètement, cela se traduit par un problème de reproductibilité et de contrôle de l'épaisseur de l'oxyde: les procédés industriels actuels ne permettent pas une telle précision et la diffusion des dopants dans l'oxyde devient problématique.

De plus, lorsque l'oxyde devient aussi fin, le courant de fuite à travers la grille du transistor augmente exponentiellement: une contribution quantique s'ajoute au courant de fuite classique jusqu'ici maîtrisé.

Au mieux, cela se traduit par une augmentation de la puissance dissipée sous forme de chaleur au niveau du composant: les microprocesseurs récents, en technologie 90 nm, dissipent quelques 150 W sur une surface de l'ordre du centimètre carré. Il en résulte une nécessité de refroidissement de nos ordinateurs, ce qui les rend parfois très bruyants. Le figure 5 montre l'évolution du courant de fuite à travers la grille en silice d'un MOSFET en fonction de la tension appliquée à l'oxyde et de son épaisseur [Almeida].

Au pire, un courant de fuite excessif peut rendre le dispositif instable ou tout simplement inopérant: à titre d'exemple, il est envisagé une perte d'effet transistor du fait de l'indiscernabilité des états passant (on) et bloqué (off) pour des finesses de gravure inférieures à 70 nm (figure 6).

Enfin, même s'il est possible de fabriquer des dispositifs fonctionnant de façon satisfaisante malgré un fort courant de fuite, se pose la question de la fiabilité. La durée de vie du circuit est compromise par des fuites excessives conduisant, selon divers processus, à un claquage prématuré du diélectrique.

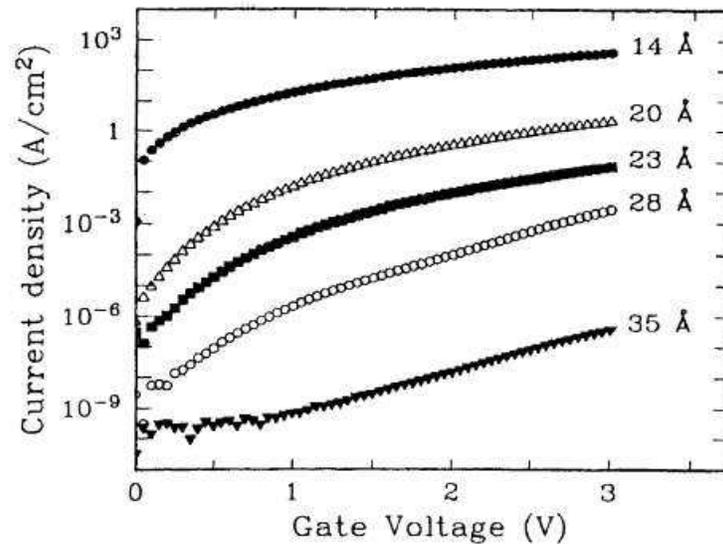


Figure 5: évolution du courant de fuite en fonction de la tension de grille, pour différentes épaisseurs d'oxyde [Almeida].

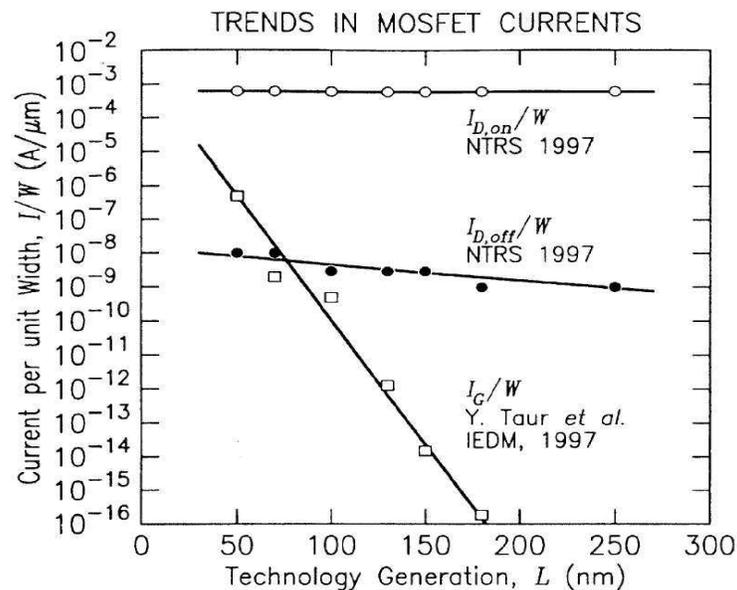


Figure 6: évolution des courants de grille et courants de drain (par unité de longueur de canal  $W$ ) pour les états ON et OFF en fonction de la finesse de gravure, d'après [Massoud].

### d) Une solution: les oxydes à fortes permittivités

De nombreuses pistes sont explorées actuellement afin de poursuivre l'amélioration des circuits intégrés. Toutes ne reposent pas sur la miniaturisation concertée des dispositifs élémentaires. Citons en particulier les transistors moléculaires ou encore l'élaboration de dispositifs reposant sur la théorie quantique de l'information. Ces derniers champs d'investigations impliquent une rupture technologique radicale, ce qui repousse d'autant leur faisabilité industrielle. La piste explorée dans les travaux présentés ici a pour but de repousser encore les limites de la miniaturisation par une modification *a priori* mineure, afin d'élaborer un procédé de fabrication industriel à court ou moyen terme.

En effet, les limites exposées précédemment proviennent de la très faible épaisseur de l'oxyde de silicium utilisé comme diélectrique. Cette couche ultra mince n'est autre qu'un condensateur dont la capacité vaut:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e}$$

où: -  $\epsilon_r$  est la permittivité relative (également appelée constante diélectrique) de l'oxyde  
 -  $\epsilon_0$  est la permittivité absolue du vide  
 - S est la superficie de la couche d'oxyde (directement reliée aux dimension de la grille)  
 - e est l'épaisseur de la couche oxyde.

Les règles de « scaling » ont régulièrement réduit S et e sans changer de diélectrique: aujourd'hui encore, c'est l'oxyde de silicium. Si l'on considère les règles données en exemple sur la figure 1, on constate que les technologues ont toujours essayé de miniaturiser tout en gardant une capacité constante, ce qui se traduit par un fonctionnement analogue au niveau du dispositif. Désormais, la réduction de l'épaisseur d'oxyde semble compromise mais il reste un paramètre qui n'a pour l'instant jamais été utilisé: la permittivité de l'oxyde.

On peut envisager d'utiliser un oxyde qui aurait une permittivité plus grande que la silice. Ainsi, pour obtenir la même capacité, il faudrait une couche d'oxyde « high-k » plus épaisse, donc plus facilement réalisable et *a priori* moins perméable aux courants de fuite. De plus, l'utilisation de tels oxydes permettrait par la suite de prolonger la route de la miniaturisation.

Afin de comparer les oxydes « high-k » à la silice, il peut être utile d'introduire « l'épaisseur équivalente d'oxyde ». C'est l'épaisseur de silice qu'il faudrait pour obtenir une capacité surfacique équivalente à celle obtenue avec un oxyde à forte permittivité. Si l'on note EOT (pour « Equivalent Oxide Thickness ») cette quantité,  $\epsilon_{r, \text{SiO}_2}$  et  $\epsilon_{r, \text{HK}}$  les constantes diélectriques de la silice et du nouvel oxyde:

$$C = \frac{\epsilon_{r, \text{SiO}_2} \epsilon_0 S}{e_{\text{SiO}_2}} = \frac{\epsilon_{r, \text{HK}} \epsilon_0 S}{e_{\text{HK}}}$$

$$\text{donc: } EOT = e_{\text{SiO}_2} = \frac{\epsilon_{r, \text{SiO}_2}}{\epsilon_{r, \text{HK}}} e_{\text{HK}}$$

L'épaisseur équivalente d'oxyde permet donc une traduction des performances d'un dispositif utilisant un oxyde alternatif en le ramenant à une épaisseur de silice (éventuellement irréaliste).

De prime abord, l'idée est séduisante: un « simple » changement d'oxyde de grille donne une nouvelle jeunesse à la microélectronique en ouvrant un nouveau champ à la miniaturisation et en suggérant même des applications « faibles consommation ». Bien entendu, ce qui est une véritable révolution technologique apporte son lot de défis à relever: quel oxyde choisir ? comment le fabriquer ? comment l'intégrer dans la technologie existante ?

## **2) Les oxydes à fortes permittivités et leur intégration dans la microélectronique**

*L'oxyde de silicium, même poussé dans ses derniers retranchements, fait l'amalgame d'une foule de qualités et place la barre très haut pour les nouveaux oxydes candidats. Nous allons ici faire l'inventaire des conditions requises pour leur bonne intégration dans la microélectronique.*

### **a) Permittivité et décalages de bandes**

Tout d'abord, l'oxyde doit avoir une permittivité relative suffisante, c'est-à-dire supérieure à celle de la silice qui vaut 3,9. Plus cette permittivité sera grande, plus la marge permise pour la miniaturisation sera importante. Il faut également garder à l'esprit qu'elle dépend de la structure cristallographique locale de l'oxyde ou encore qu'elle peut dépendre de la forme macroscopique du matériau (massif ou en couche fine). De même, la dépendance en fréquence de la permittivité doit être prise en compte: les applications CMOS se situent dans la gamme allant de 100 MHz à 10 GHz [Kasap]. L'étude de l'origine microscopique de cette dépendance dépasse le cadre du travail présenté.

A court terme, on peut se contenter des permittivités atteintes par les oxydes de silicium nitrurés (entre 3,9 et 7,8). D'ailleurs, ceci est considéré actuellement comme une solution transitoire avant l'introduction d'oxydes radicalement nouveaux [Gusev] (figure 7).

Mais restreindre les critères de sélection à la seule permittivité ne suffit pas: sachant que le problème majeur concerne le courant de fuite, il est crucial de connaître son origine fondamentale.

Non seulement le courant de fuite augmente exponentiellement avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde mais en outre il dépend des décalages de bandes entre le diélectrique et le silicium. La figure 8 représente un diagramme de bande d'une jonction idéale métal-isolant-semiconducteur. Le cas représenté est celui où le métal est un semiconducteur dopé p. Nous négligeons pour l'instant les effets de charges fixes et de mise à l'équilibre. Le métal peut être considéré comme la future électrode d'un MOSFET, l'isolant sera l'oxyde à forte permittivité et le semiconducteur sera le canal du transistor.

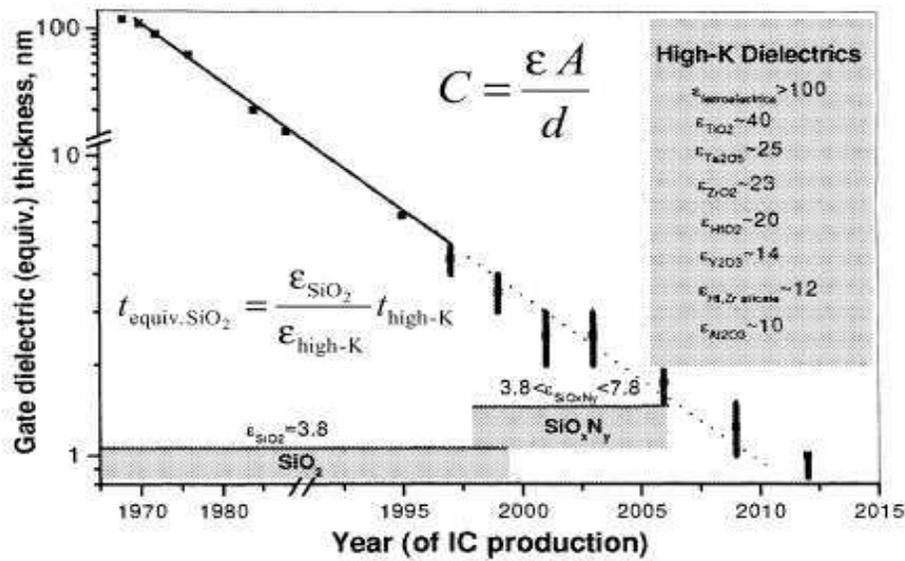


Figure 7: continuation de la « loi » de Moore et solutions retenues dans le passé et envisagées dans le futur concernant l'oxyde de grille, d'après [Gusev].

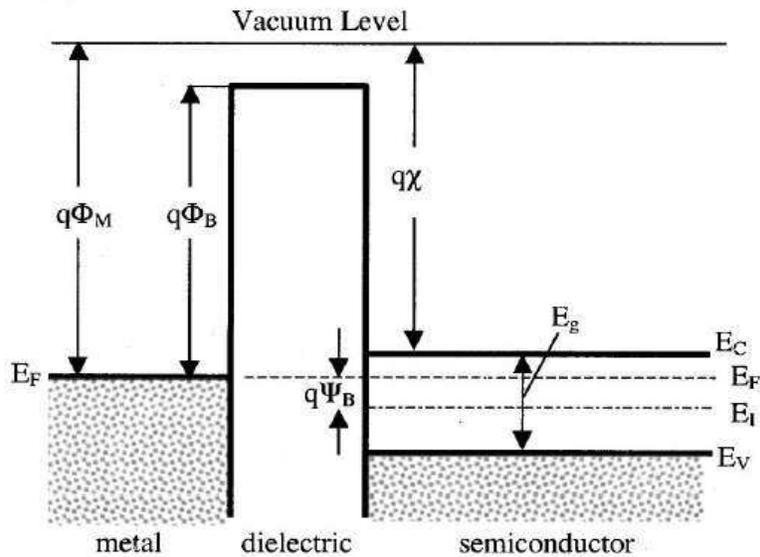


Figure 8: diagramme de bandes plates pour une double jonction métal (semiconducteur dopé p ici)-diélectrique-semiconducteur [Sze].

Ce qui nous intéresse ici, outre l'épaisseur du diélectrique, est la barrière de potentiel  $\Phi_B$ . En effet, d'après [Sze], la contribution quantique par effet tunnel à la densité de courant de fuite peut s'écrire:

$$J_{\text{tunnel}} = \frac{A}{e^2_{\text{diel}}} \exp\left(-2 e_{\text{diel}} \sqrt{\frac{2 m^* q_e}{\hbar^2} \left(\Phi_B - \frac{V_{\text{diel}}}{2}\right)}\right)$$

- où:
- A est une constante
  - $e_{\text{diel}}$  est l'épaisseur du diélectrique
  - $m^*$  est la masse effective du porteur de charge  $q_e$
  - $V_{\text{diel}}$  est la différence de potentiel appliquée au diélectrique

Ceci montre la dépendance exponentielle du courant tunnel avec l'épaisseur d'oxyde d'une part et la barrière  $\Phi_B$  d'autre part. Choisir un oxyde en considérant sa seule permittivité afin d'augmenter son épaisseur ne garantira pas pour autant la limitation du courant de fuite: il faudra porter une attention particulière à sa structure de bandes afin d'optimiser la barrière tunnel.

Ajoutons que d'autres contributions peuvent augmenter le courant de fuite à travers la grille. Pour des couches d'oxyde présentant une forte densité de défauts qui se comportent comme des niveaux d'énergie « pièges » au sein de la bande interdite du diélectrique, le transport électronique suivra les mécanismes de Frenkel-Poole (dépendance exponentielle en  $\Phi_B$  également) et de conduction par sauts (« hopping », indépendant de  $\Phi_B$ ) [Wilk].

Ce critère de décalage de bandes (« band offset »), que l'on peut arbitrairement fixer à 1 eV [Wilk], peut alors disqualifier bon nombre d'oxydes qui auraient semblé de bons candidats si l'on s'était restreint à un simple examen de leurs permittivités. La figure 9, d'après [Robertson1-2], rapporte schématiquement les décalages de bandes calculés par rapport à la bande interdite du silicium pour différents oxydes candidats. Notons qu'il est nécessaire d'avoir une barrière suffisante tant pour les électrons que pour les trous pour une intégration de type CMOS.

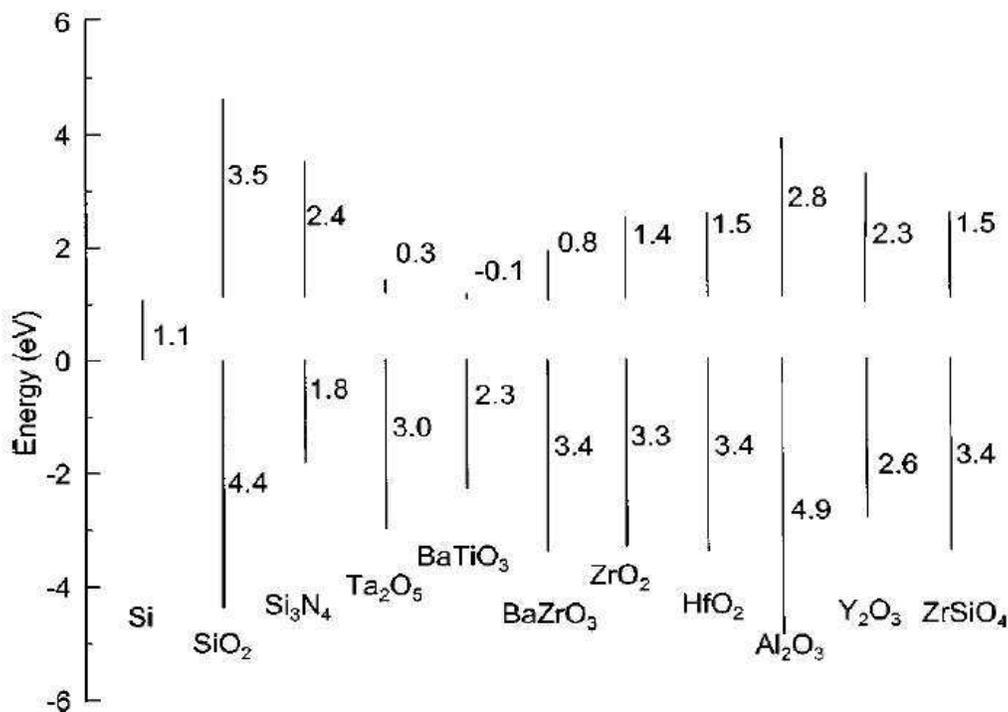


Figure 9: décalages de bandes calculés pour plusieurs oxydes à fortes permittivité candidats, d'après [Robertson2].

La confrontation entre calculs et mesures devra se faire avec précaution: en effet, dans ce schéma, les effets d'interfaces qui peuvent affecter ces valeurs, n'interviennent pas puisque ces calculs concernent chaque oxyde considéré seul. Ceci soulève un nouvel aspect du problème et nous amènera à une étude thermodynamique plus poussée.

Enfin, mentionnons que la relation existant entre permittivité et décalage de bande n'a rien d'évident. Pire, on observe généralement qu'une augmentation de permittivité conduit à un décalage moins favorable. Ceci conduira à des compromis inévitables: plutôt que d'essayer de remplacer  $\text{SiO}_2$  par un oxyde de permittivité aussi grande que possible, il faudra pragmatiquement essayer de trouver celui qui permettra à l'application envisagée un fonctionnement optimal c'est-à-dire alliant performances, stabilité et fiabilité.

### **b) Stabilité thermodynamique sur le silicium et qualité de l'interface**

L'interface oxyde-silicium joue un rôle d'autant plus important lorsqu'on s'intéresse à des couches ultra minces, en particulier en ce qui concerne les propriétés électriques. Et la plupart des oxydes alternatifs envisagés sont thermodynamiquement instables sur le silicium et forment une interface non-souhaitée avec laquelle il faudra composer. Il est donc décisif de bien connaître ce phénomène afin de minimiser ces effets néfastes.

Une première approche consiste à étudier, lorsqu'ils existent, les diagrammes de phases ternaires silicium-métal-oxygène. On constate que la plupart du temps l'hypothétique composé ternaire, souhaité comme interface idéale, tend à donner d'une part  $\text{SiO}_2$  et d'autre part un oxyde binaire. La formation d'une couche de silice interfaciale paraît donc inévitable. Or cette épaisseur viendra directement s'ajouter à l'EOT et amputera d'autant le gain apporté par l'utilisation d'un oxyde « high-k ». Il est malgré tout possible de contourner ce problème en formant des phases métastables telles des silicates (en particulier à base de zirconium ou d'hafnium). Il s'ensuit une perte de permittivité par rapport à l'oxyde pur, mais cela peut constituer une solution transitoire acceptable. Il faut aussi veiller à ce que ces phases ne soient pas détruites par les températures atteintes dans les procédés CMOS.

La qualité de l'interface se mesure par la densité surfacique d'états d'interface. Et c'est une qualité remarquable de l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  qui, avec une densité de  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ , dépasse d'un à deux ordre de grandeur les meilleurs candidats. Qui plus est, de par leur nature ionique, les oxydes « high-k » induisent aussi beaucoup plus de charges fixes d'interface que  $\text{SiO}_2$ , ce qui altère la caractéristique tension-capacité de la future jonction [Nicollian].

Une corrélation entre coordinance des atomes à l'interface et densité de défauts a été montrée empiriquement et peut aider au choix de l'oxyde [Lucovsky]. De même, il est souhaitable d'éviter les liaisons silicium-métal, augmentant le courant de fuite. Ces problèmes peuvent être résolus par l'emploi de composés pseudo binaires: l'ajout d'un troisième élément peut augmenter la stabilité et limiter la coordination à l'interface [Wilk].

La diffusion d'oxygène ionique devient problématique dans certains oxydes ( $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ). Si l'oxygène diffuse trop facilement dans l'oxyde, il peut migrer jusqu'à l'interface et augmenter de façon indésirable l'épaisseur de la couche de  $SiO_2$ . Ce phénomène, parfois appelé « recroissance de silice interfaciale », prend toute son ampleur lors des phases de recuit thermique, en particulier sous oxygène. De même, les recuits sous atmosphère réductrice, communément employés en technologie CMOS, doivent également être anticipés: un diélectrique trop sensible à ce genre de traitement devrait être disqualifié.

### c) Morphologie de l'oxyde

La plupart des oxydes candidats sont de nature polycristalline ou monocristalline alors qu'il serait préférable de les obtenir sous forme amorphe afin de limiter la conduction liée aux joints de grains. Toutefois, ceci ne peut les disqualifier immédiatement étant donné que l'on peut s'attendre à ce que la cristallisation soit fortement affectée par la nature ultra fine des couches que l'on souhaite fabriquer ainsi que par leur méthode d'élaboration. Les conditions thermodynamiques des divers traitements auxquels seront soumis ces matériaux influenceront également sur leur nature cristallographique finale et doivent être prises en considération.

Les phases polycristallines, même si elles sont pressenties comme problématiques du point de vue du courant de fuite, peuvent être envisagées sereinement si l'on parvient à fabriquer une interface amorphe qui limiterait ce courant. La silice interfaciale pourrait jouer ce rôle mais rappelons qu'en contrepartie elle viendrait augmenter directement l'épaisseur équivalente d'oxyde, ce qui limite d'autant le champ libre à la miniaturisation. A ce sujet, les cas de  $ZrO_2$  et  $HfO_2$  illustrent bien cette solution et le compromis associé ([Houssa] et [Perkins]).

La distribution de taille de grain et autres désaccords de maille auxquels on peut s'attendre affectent aussi la permittivité, ce qui peut mener à un problème de reproductibilité. Tout ceci pousse à chercher des moyens permettant d'obtenir des phases amorphes: par exemple, il a été montré par [Dover] que le dopage de couches  $TiO_x$  avec des lanthanides conduit à une phase amorphe, présentant de bonnes propriétés, tant concernant la permittivité que le courant de fuite. Malheureusement, des problèmes de stabilité sur silicium viennent entacher ce résultat qui reste malgré tout un exemple applicable à d'autres oxydes.

L'utilisation de diélectriques monocristallins peut sembler une bonne solution: limitation des joints de grains et excellente interface. Mais les coins des marches monoatomiques présentes sur les plaques de silicium communément utilisées sont autant d'éventuels sites de germination, générateurs de défauts par désaccord de maille. De plus, de telles couches, comparées à un oxyde amorphe, peuvent présenter une anisotropie indésirable. Enfin, les méthodes épitaxiales, seules capables de former des couches monocristallines, ne sont pas adaptées à une exploitation industrielle [I-2-d] [I-3].

### d) Faisabilité industrielle: choix de l'électrode de grille, compatibilité, fiabilité

Même si une étude exhaustive des critères d'intégration sort du cadre de ce travail, une approche sérieuse ne peut éluder les aspects industriels. En effet, il ne s'agit pas seulement d'optimiser un procédé existant. Il faut avant tout l'identifier, en fixant plusieurs critères parmi lesquels celui concernant la faisabilité industrielle occupe une place particulièrement importante. Comment marier un nouvel oxyde

aux matériaux actuellement ou éventuellement utilisés ? Est-il utilisable dans les conditions des procédés industriels ? Le produit manufacturé présentera-t-il une fiabilité suffisante ? Les réponses à ces questions permettront d'identifier, parmi toutes les solutions envisagées, lesquelles sont économiquement viables, si elles existent.

Un premier point concerne le choix de l'électrode de grille pour la fabrication de transistors à effet de champ. Le poids du passé se fait sentir et, de prime abord, il serait souhaitable de pouvoir utiliser une grille à base de silicium tant l'expertise acquise au cours du temps est grande: le savoir-faire actuel permet d'ajuster finement, par dopage d'une électrode en polysilicium, la tension de seuil du transistor, qu'il soit de type pMOS ou nMOS. De plus, les procédés associés sont parfaitement maîtrisés par les industriels. Mais, le problème de stabilité de la plupart des oxydes candidats sur le silicium se pose à nouveau: nous l'avons évoqué pour l'interface oxyde-canal et nous le retrouvons à l'interface électrode-oxyde. C'est en particulier la diffusion des dopants de l'électrode vers l'oxyde qui pose problème en modifiant entre autres la tension de seuil et la caractéristique capacité-tension [Park1] [Lee1]. Tout ceci conduit à un fonctionnement indésirable du dispositif [Sze]. En s'inspirant de ce qui a été proposé à l'interface oxyde-canal, il est possible d'utiliser la silice au niveau de l'interface électrode-oxyde. Bien-sûr, cette nouvelle couche, si fine soit elle, augmente à nouveau l'épaisseur équivalente d'oxyde. De plus, on ne peut dans ce cas la fabriquer par oxydation thermique du silicium. On peut malgré tout la déposer par CVD mais sa qualité électrique est moindre [Kizilyalli]. En tout état de cause, même si ce genre de solutions utilisant une électrode en polysilicium peut suffire dans un premier temps, les limitations engendrées sur l'épaisseur équivalente d'oxyde conduisent naturellement à envisager à terme une électrode métallique. Les grilles métalliques, certes mal maîtrisées car peu connues, présentent l'avantage d'éliminer le recours aux dopants, ce qui lève le problème de leur diffusion. D'un point de vue industriel, leur utilisation réduirait le budget thermique en supprimant l'étape d'activation de ces mêmes dopants. Par contre, le seul moyen d'ajuster la tension de seuil du transistor est le choix du métal. On peut donc utiliser soit un métal unique dont le niveau de Fermi se situerait au milieu de la bande interdite du silicium, soit utiliser deux métaux dont les deux niveaux de Fermi se situeraient respectivement légèrement au-dessus de la bande de valence du silicium et légèrement au-dessous de la bande de conduction du silicium. La figure 10 illustre ces deux cas.

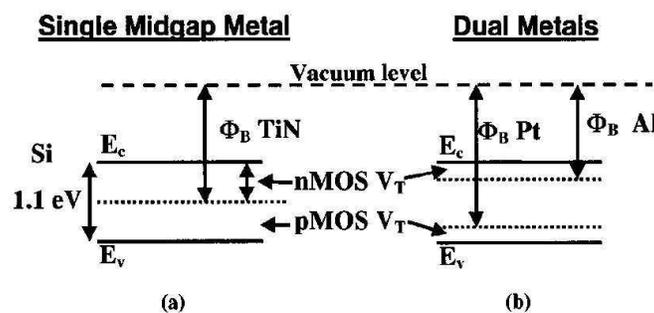


Figure 10: diagrammes de bandes montrant la tension de seuil obtenue pour des transistors complémentaires nMOS et pMOS en utilisant une électrode composée d'un seul métal (a) ou de deux métaux (b) [Wilk].

Dans le premier cas, en utilisant par exemple une électrode TiN, on obtient deux tensions de seuil de l'ordre de 0,5 V. Cette valeur n'est pas ajustable car découlant de la largeur intrinsèque de la bande

interdite du silicium. Or, pour les technologies sub-0,100 $\mu\text{m}$ , les règles de miniaturisation concertée requièrent des tensions d'alimentation inférieures à 1 V, ce qui rend cette première solution irrecevable. Dans le second cas, on utilise un métal pour le pMOS et un métal différent pour le nMOS. Ainsi, un choix judicieux permet d'ajuster les deux tensions de seuil afin de satisfaire aux règles de « scaling ». Dans le cas représenté, l'utilisation de platine d'une part et d'aluminium d'autre part permet de fixer les deux tensions à environ 0,2 V. Il faut toutefois mentionner que ce n'est qu'un schéma de principe, les électrodes utilisées s'avérant de mauvais candidats (problèmes d'interfaces, d'adhérence, de prix...). L'énumération des électrodes envisagées sort de notre propos et le choix n'est pas encore clair: les électrodes basées sur silicium ne sont envisageables qu'à court voire très court terme alors que les électrodes métalliques semblent plus prometteuses même si l'expertise actuelle dans ce domaine nécessite encore une importante exploration.

Une autre étude préalable consiste à choisir un oxyde compatible avec les procédés industriels: cela concerne tant le procédé de fabrication de l'oxyde lui-même que tous les autres procédés qu'il subira une fois déposé. Le choix de la méthode de croissance fera l'objet d'une discussion approfondie [I-3]. Celle-ci devra s'intégrer efficacement à l'ensemble de l'élaboration du dispositif, sans incompatibilité majeure, en tenant compte du coût financier engendré. Par ailleurs, l'oxyde déposé devra résister à tous les autres traitements appliqués au reste du dispositif: il faudra porter une attention particulière aux recuits thermiques, activation des dopants éventuels. Les dépôts de matériaux étant obtenus par essence hors équilibre, on peut en effet raisonnablement s'attendre à une altération – dans le bon ou le mauvais sens – de ses propriétés au cours de la fabrication du transistor.

Enfin, réaliser industriellement des dispositifs intégrant des oxydes « high-k » ne servirait à rien si on devait constater ensuite que ces microsystemes ont une durée de vie insuffisante ou que leur niveau de performance est aléatoire. Il faut donc s'assurer, par le choix de l'oxyde et le choix du procédé, que le produit final sera suffisamment fiable. Cela implique des études poussées sur les propriétés des oxydes candidats, la stabilité des couches, leurs faiblesses intrinsèques ou induites. Ce travail titanesque reste en grande partie incomplet.

## e) Récapitulatif

Résumons ici les différents critères de sélection d'un oxyde alternatif en vue d'une intégration en microélectronique. Par volonté de généralité, ces critères ne sont pas toujours chiffrés car ils dépendraient alors de l'application projetée.

- permittivité suffisante
- décalage de bande suffisant afin de réduire le courant de fuite
- densité de charges fixes tendant vers celle de  $\text{SiO}_2$  ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )
- densité d'états d'interface tendant vers celle de  $\text{SiO}_2$  ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ )
- diffusivité offerte aux dopants aussi faible que possible
- limitation de la recroissance de silice interfaciale
- structure cristalline limitant les joints de grains
- existence d'une solution pour l'électrode de grille
- compatibilité du procédé de dépôt de l'oxyde [I-3]
- compatibilité avec les autres procédés industriels (en particulier CMOS)
- reproductibilité

- fiabilité

Les critères liés à la méthode de dépôt n'apparaissent pas explicitement ici. Le choix du procédé a lui aussi une grande importance et fait l'objet d'une discussion détaillée dans la suite.

Les conditions requises sont donc nombreuses, souvent drastiques, voire contradictoires. Elles feront l'objet de compromis qui différeront suivant le dispositif final que l'on souhaite concevoir. A la lumière de cet inventaire, on pourrait conclure que l'unique défaut de la silice est sa désormais trop faible permittivité.

### 3) Méthodes de croissances

Avant de choisir un ou plusieurs diélectriques parmi les nombreux candidats, il convient de s'intéresser aux différentes méthodes de fabrication aujourd'hui disponibles. Chacune ayant ses avantages et ses inconvénients, il faudra tenir compte du contexte et garder à l'esprit le but de ce travail: mieux comprendre les mécanismes de croissance des oxydes alternatifs afin de répondre aux besoins de l'industrie microélectronique à court et moyen terme. Le procédé de croissance retenu devra donc être applicable au(x) meilleur(s) oxyde(s) candidat(s) tout en répondant aux exigences d'une exploitation industrielle prochaine.

#### a) Épitaxie par jet moléculaire

Les méthodes épitaxiales et plus particulièrement l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) sont les plus aptes à déposer des couches monocristallines, avec un excellent contrôle d'épaisseur. On peut a priori déposer n'importe quel matériau pourvu que l'on dispose des sources atomiques ou moléculaires requises. Par définition, cette technique évite toute interaction entre précurseurs ailleurs que sur le substrat. De plus, elle autorise une caractérisation et donc un contrôle de l'épaisseur en temps réel, en utilisant par exemple une technique RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction). C'est donc un moyen prospectif très efficace puisqu'il a permis par exemple la fabrication d'un transistor présentant une épaisseur équivalente d'oxyde de 1 nm, correspondant à une épaisseur réelle de 11 nm de  $\text{SrTiO}_3$  [Eisenbeiser] (figure 11).

Ce transistor a fait preuve de performances exceptionnelles, ce qui confirme l'intérêt des matériaux « high-k ». Cela met aussi en évidence la formation inévitable d'une interface de type  $\text{SiO}_x$ : dans le cas présenté ici, 7 Å de pseudo-silice s'ajoute à l'épaisseur équivalente d'oxyde.

Mais la qualité des couches obtenues se paie par une mise en oeuvre très contraignante: l'établissement d'un vide très poussé (de l'ordre de 10-12 bar) est très coûteux en temps et en équipement. De plus, cette technique est lente (1 monocouche par seconde) comparée aux autres et se prête mal aux procédés de masse. Tout ceci rend l'EJM peu adaptée au dépôt industriel d'oxydes « high-k ». Enfin, la qualité du cristal déposé dépend de celle du substrat. Ainsi, les marches présentes irrémédiablement sur les plaques de silicium pseudo-(1 1 1) utilisées dans l'industrie sont autant de générateurs de défauts indésirables tels les joints de grains, contribuant au courant de fuite à travers le futur diélectrique de grille. On comprend ainsi que le gain apporté par cette technique peut s'avérer beaucoup moins important que ce qu'on était en droit d'espérer et l'on ne peut en l'état la choisir dans une démarche industrielle.

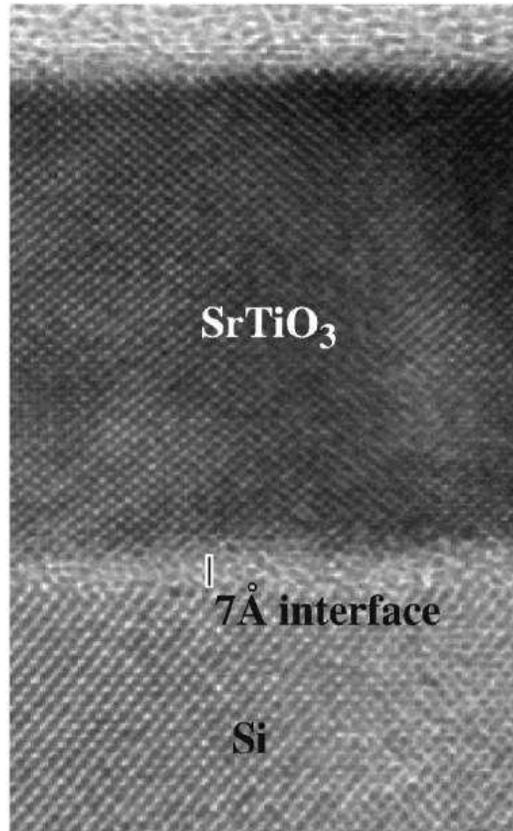


Figure 11: Grille  $\text{SrTiO}_3$  de 10 nm déposée par EJM [Eisenbeiser].

## b) Méthodes de dépôt par vapeur physique

Les méthodes de dépôt par vapeur physique (ou PVD) se distinguent de l'EJM si l'on considère le libre parcours moyen des éléments que l'on souhaite déposer. En effet, la croissance ne se fait pas ici sous ultra vide mais sous des pressions de l'ordre de  $10^{-5}$  bar. Ceci rend la PVD plus adaptée à une utilisation systématique sans bénéficier de l'excellente précision propre aux méthodes épitaxiales. L'idée de base reste la même: produire des espèces instables qui se condenseront spontanément sur toute surface rencontrée: le substrat mais aussi les parois du réacteur. Les précurseurs sont produits en phase gazeuse par divers moyens physiques, ce qui explique le nom de la méthode. Citons entre autres l'évaporation (par chauffage ou faisceau d'électrons) et la pulvérisation (par bombardement par des particules de haute énergie) d'une source de précurseurs. Il existe beaucoup de variantes améliorant ces deux techniques mais nous ne les décrirons pas toutes ici.

Dans les deux cas le vide poussé permet d'obtenir des couches d'une grande pureté, sans toutefois atteindre les performances de l'EJM. De plus, il est possible d'utiliser des substrats plus grands tout en gardant une bonne uniformité. L'évaporation permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus importantes que par pulvérisation. Par contre, du fait des différences de vitesses d'évaporation entre les divers précurseurs, il est plus difficile de contrôler la composition des couches, alors que la technique de

pulvérisation tend à produire des flux de composés plus durables et ajustables par le choix de la source. Dans le cas d'une évaporation par faisceau d'électrons, le rayonnement X généré peut endommager la couche. En ce qui concerne la pulvérisation, les ions fortement énergétiques utilisés pour irradier la source peuvent aussi dégrader le dépôt.

Ces méthodes ont été appliquées à la croissance d'oxydes à fortes permittivités. La plupart sont particulièrement sensibles aux défauts engendrés par la pulvérisation: celle-ci tend à augmenter de façon inacceptable la densité d'états d'interface. Enfin, la forme donnée aux dispositifs par les règles de miniaturisation concertée rend les techniques PVD moins intéressantes que les techniques CVD [Wilk]. Par exemple, la fabrication de mémoires implique un dépôt dans des tranchées dont le rapport d'aspect peut atteindre 10, voire 100, ce qui nécessite à la fois excellente uniformité et anisotropie optimale.

### **c) Méthodes de dépôt par vapeur chimique**

Le dépôt par vapeur chimique (CVD) est très utilisé dans l'industrie. Il se différencie des précédents par l'intervention de réactions chimiques: une vapeur de précurseurs est envoyée vers un substrat souvent chauffé. Les substances volatiles réagissent donc au niveau du substrat en produisant d'une part le matériau souhaité et d'autre part divers produits secondaires que l'on évacue en phase vapeur.

Du point de vue des conditions de dépôt, la CVD fait appel généralement à des pressions et à des températures beaucoup plus élevées que les autres techniques. Les paramètres thermodynamiques de croissance ont une grande influence sur la morphologie et la qualité du matériau synthétisé et orienteront le choix du procédé technologique convenant le mieux à l'oxyde que nous choisirons. Là aussi il existe de nombreuses variantes: les pressions utilisées varient du microbar à la pression atmosphérique. On peut également diminuer la température requise en utilisant un plasma afin de catalyser les réactions voulues.

On dispose donc d'un large éventail de méthodes, bien maîtrisées et particulièrement bien adaptées à des traitements de masse. La CVD permet, grâce aux réactions chimiques mises en jeu sur le substrat, une très bonne voire excellente adhésion. De plus, les couches déposées présentent une excellente uniformité locale d'épaisseur, même si le support présente des irrégularités: ceci fait écho aux tranchées mentionnées plus haut, utilisées pour fabriquer les mémoires à capacité. Par contre, à plus grande échelle (notamment celle d'une plaque de silicium) cette uniformité peut être médiocre: l'épaisseur est plus importante là où est injectée la vapeur, mais ce problème peut se corriger par l'utilisation de supports tournants. En outre, les hautes températures impliquent un coût plus important en CVD qu'en PVD. Un inconvénient propre aux techniques CVD est la création de sous-produits de réaction qui peuvent contaminer les couches déposées s'ils ne sont pas évacués efficacement.

Deux techniques sont particulièrement intéressantes pour déposer les oxydes « high-k »: une méthode CVD classique utilisant des précurseurs organo-métalliques (MOCVD) et une méthode dont l'originalité consiste à introduire les précurseurs séparément. Le plus souvent ce sont deux substances: d'abord un précurseur contenant le métal puis un précurseur à la fois oxydant et refunctionalisant. Cette technique, appelée « Atomic Layer Deposition » (ALD ou ALCVD), sera décrite plus en détail par la suite. Une série de résultats encourageants a augmenté l'intérêt porté à cette dernière méthode: [Gusev2], [Copel], [Houssa], [Smith].

Dans tous les cas, il faudra porter une grande attention au choix et au dosage des précurseurs afin de

minimiser les états d'interface mais aussi la pollution des couches par d'éventuelles impuretés mal évacuées. La préparation du substrat jouera aussi un rôle primordial. En ce qui concerne les paramètres thermodynamiques, le savoir-faire actuel en CVD et la diversité des variantes garantissent une latitude confortable.

## d) Comparatif

Suite à ce survol des différents procédés disponibles, nous pouvons dresser un premier bilan qui nous aidera à déterminer lequel correspondra le mieux aux matériaux que nous choisirons bientôt. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques très globales des grandes familles de techniques de croissance sans entrer dans le détail. Aussi faut-il garder à l'esprit que certaines variantes peuvent corriger les inconvénients rapportés ici.

	<b>Epitaxie</b>	<b>PVD</b>	<b>CVD</b>
<b>Conditions thermodynamiques</b>	Ultra vide, pas (ou peu) de chauffage du substrat	Vide poussé, pas (ou peu) de chauffage du substrat	De l'ultra vide à la pression atmosphérique, substrat à haute température (~1000 °C)
<b>Morphologie du matériau</b>	Monocristallin	Monocristallin à Polycristallin	Polycristallin ou amorphe
<b>Contrôle d'épaisseur</b>	Excellent	Bon	Correct
<b>Uniformité d'épaisseur</b>	Excellente	Moyenne (possibilité de non-uniformité locale si reliefs)	Bonne (uniformité locale mais possibilité de non-uniformité à l'échelle de la plaque)
<b>Qualité de la couche</b>	Excellente <i>a priori</i> (sensibilité à la qualité du substrat)	Bonne (possibilité de dommages si pulvérisation, possibilité de mauvaise composition si évaporation)	Correcte (possibilité de contamination par sous-produits de réaction)
<b>Contrôle en cours de croissance</b>	Oui	Oui	Non
<b>Coût d'investissement</b>	Très élevé	Élevé	Correct
<b>Coût de fonctionnement</b>	Élevé (mise en oeuvre contraignante, faible rendement)	Correct (faible rendement mais budget thermique modeste)	Correct (fort rendement mais budget thermique important)

Figure 12: récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes familles de techniques de dépôt.

Les techniques CVD semblent les plus prometteuses: elles allient toutes une bonne reproductibilité d'épaisseur et une uniformité locale satisfaisante tout en se prêtant bien à un traitement de masse. Par contre, parmi toutes les CVD envisageables, il faudra essayer de choisir celle qui conduira à une qualité de couche optimale avec un budget thermique réduit si possible. Un simple étalonnage peut compenser l'absence d'un contrôle *in situ*, qui reste peu utile dans l'industrie.

## 4) Choix des oxydes étudiés et de la méthode de croissance associée

Nous avons jusqu'ici séparé les critères de sélection du matériau et les exigences portant sur la

méthode de croissance. Mais choisir un oxyde en fonction du procédé le plus séduisant ou inversement choisir un procédé répondant au mieux à l'oxyde le plus prometteur serait une erreur. Il conviendra plutôt d'identifier le meilleur couple oxyde-procédé. C'est dans cet esprit que les choix suivants ont été opérés.

Pour chaque diélectrique retenu, nous traiterons des constantes diélectriques, décalages de bandes, différentes structures cristallographiques et interface avec le silicium afin de justifier ce choix avant de décrire plus en détail la technique de dépôt choisie.

### a) $ZrO_2$

Historiquement, ce sont les études concernant  $TiO_2$  et  $Ta_2O_5$  qui ont suscité ensuite l'intérêt pour  $ZrO_2$  [Huff]. L'instabilité sur le silicium des oxydes de titane et de tantale tendait à former une interface d'une épaisseur augmentant fortement l'EOT. De plus, une température prohibitive de recuit était nécessaire après dépôt. Tout ceci rendait difficilement envisageable une EOT inférieure à 1,5 nm. De plus, malgré sa très forte permittivité (80 à 110 suivant sa structure cristalline), l'oxyde de titane présentait de très forts courants de fuite de part sa nature polycristalline, difficile à rendre amorphe, mais aussi du fait de nombreuses lacunes d'oxygène exacerbant ce problème. Or, il est apparu que, dans la même famille, l'oxyde de zirconium semblait répondre aux critères de permittivité, décalages de bandes et surtout était plus stable sur le silicium.

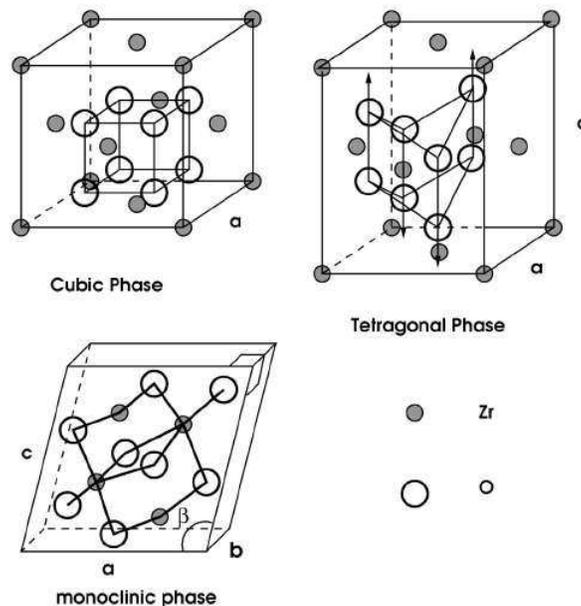


Figure 13: les trois phases cristallines de  $ZrO_2$  [Zhao1].

Sa permittivité d'environ 25 à l'état massif peut suffire pour la première génération de composants intégrant un oxyde « high-k ». Elle dépend de la structure cristalline et on compte trois phases stables sous conditions normales: cubique, tétragonale et monoclinique (figure 13).

Naturellement, la largeur de la bande interdite évolue aussi en fonction de la cristallographie. Le tableau de la figure 14 rapporte les valeurs calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [Zhao2]. Une forte anisotropie de la permittivité a été montrée: la valeur donnée est une moyenne.

Phase	$\epsilon_r$	$E_g$ (eV)
Cubique	37	2,63
Tétragonale	38	3,31
Monoclinique	20	2,98

Figure 14: permittivité relative et largeur de bande interdite calculées pour les trois phases  $ZrO_2$  [Zhao2].

Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette dépendance de la permittivité avec la cristallographie de l'oxyde doit être d'autant plus surveillée qu'elle aura tendance à se manifester plus fortement sur des couches ultra minces, ce qui risque de poser des problèmes de fiabilité et de reproductibilité. La phase amorphe présente des caractéristiques similaires mais elle est logiquement isotrope [Zhao3].

Par ailleurs, comme il a été montré au [I-2-a], l'oxyde de zirconium présente des décalages de bande suffisants vis à vis du silicium [Robertson2].

Les premières tentatives de dépôt de  $ZrO_2$ , mais aussi de  $HfO_2$ , sur silicium furent menées dans les années 1970 dans le but de réaliser des revêtements optiques ou des mémoires DRAM. Les premières couches caractérisées étaient fabriquées par CVD ( $\sim 450$  °C) et faisaient environ  $0.4 \mu m$ . Ces dispositifs présentaient une forte hystérésis si l'oxyde n'avait pas subi un recuit thermique à  $800$  °C [Balog1-4]. La permittivité de ces couches massives oscillait entre 17 et 18, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un oxyde natif sur le substrat silicium avant même la croissance [Wilk].

Plus tard, en 1986, des couches plus fines (30 à 60 nm) furent réalisées par MOCVD (CVD utilisant un précurseur organométallique) au sein de structures MOS en essayant différents matériaux d'électrode (Al, Mo et poly-Si) [Shappir]. Les divers recuits utilisés afin de diminuer le courant de fuite ont tendance à abaisser la permittivité de 19 à 14. Les premiers problèmes de réaction entre  $ZrO_2$  et l'électrode en poly-Si furent soulevés: si l'électrode est déposée à trop haute température (typiquement au delà de  $600$  °C), le courant de fuite augmente de façon inacceptable. Dans tous ces cas, le substrat présentait un oxyde natif dont l'épaisseur s'ajoute directement à l'EOT. On a également observé sur chaque échantillon, quelle que soit l'électrode et quelles que soient les conditions de recuit, un phénomène d'hystérésis sur la caractéristique C-V. De plus, des charges fixes proviendraient d'un transport ionique dans  $ZrO_2$  pur: tout ceci indique qu'il y a cristallisation de l'oxyde, pendant ou après le dépôt [Wilk].

Des expériences plus récentes, reposant sur des techniques PVD, CVD et en particulier ALD ont donné des résultats encourageants. Il a été ainsi possible de déposer de façon très uniforme une couche de  $ZrO_2$  de 2 nm par ALD sur 1.5 nm de  $SiO_2$  volontairement préoxydé thermiquement [Copel] (figure 15). Dans ces travaux, la préparation de la surface joue un rôle crucial: la silice superficielle est non seulement utilisée comme interface de grande qualité mais aussi comme surface réactive avec le précurseur  $ZrCl_4$  utilisé. Bien-sûr, la présence de silice interfaciale limite d'autant l'EOT. Un traitement

« HF-last », garantissant un substrat non-oxydé, conduit à une croissance en îlots non-souhaitée car peu uniforme (figure 15). Ces couches sont restées stables lors de recuits sous vide jusqu'à 900 °C.

L'utilisation d'électrodes TiN a rendu possible la caractérisation électrique d'échantillons présentant une EOT jusqu'à 1.3 nm [Perkins]: avec un courant de fuite de  $10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>, le gain par rapport à un dispositif SiO<sub>2</sub> équivalent est significatif [I-1-c]. Mais là aussi, il y a hystérésis, ce qui compromet le bon fonctionnement du transistor.

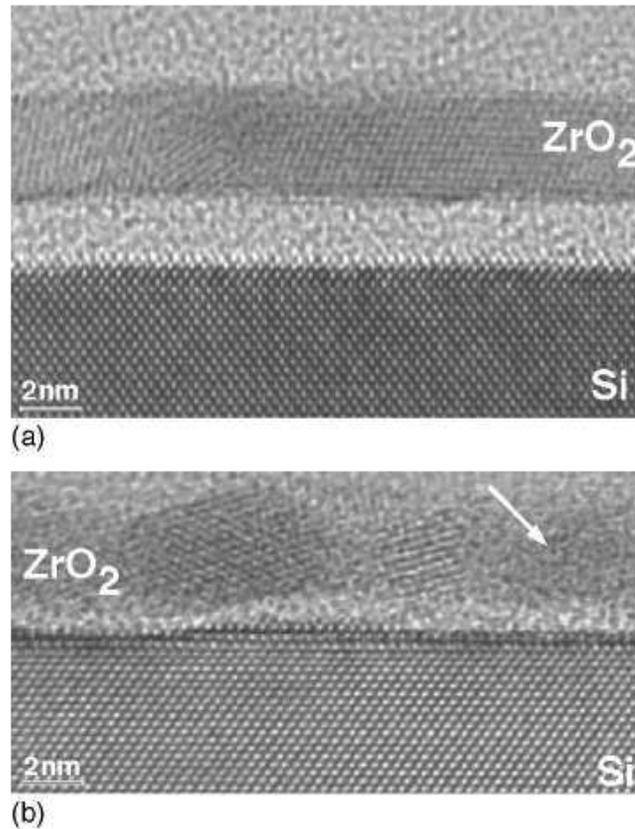


Figure 15: Images obtenues par microscopie électronique en transmission haute résolution de couches ZrO<sub>2</sub> déposée sur Si (100) préoxydé (a) et traité HF (b) [Copel].

Des résultats semblables ont été obtenus par PVD [Copel] [Qi]. Mais ces techniques n'utilisant pas d'oxyde natif, il s'ensuit une recroissance importante de silice à l'interface par rapport à ce qu'on observe sur des échantillons fabriqués par ALD. Des résultats analogues de croissance PVD, plus nombreux pour le cas de HfO<sub>2</sub>, seront détaillés dans la suite.

Il existe un moyen de réduire le nombre de charges fixes dans les couches de ZrO<sub>2</sub>. Une étude [Houssa] rapporte que la densité de charges fixes peut être fortement modifiée grâce à des recuits postérieurs au dépôt. Dans le cas de ZrO<sub>2</sub>, on observe un excès de charges négatives. Or un recuit sous O<sub>2</sub> (15 min) crée des charges fixes positives pouvant apparemment compenser les charges négatives (figure 16). Mais ce traitement augmente aussi la densité d'états d'interface dans la bande interdite. Le nombre de

charges introduites dépend de la température. Ainsi, on peut optimiser le traitement afin d'incorporer le nombre de charges positives menant à une charge effective globale minimale. Un recuit sous H<sub>2</sub> (30 min, 400 °C) a ensuite été opéré afin de réduire la densité d'états d'interface mais semble introduire de nouvelles charges négatives en quantité toutefois acceptable pour peu que l'on prenne garde d'effectuer ce recuit avant le dépôt de la grille métallique.

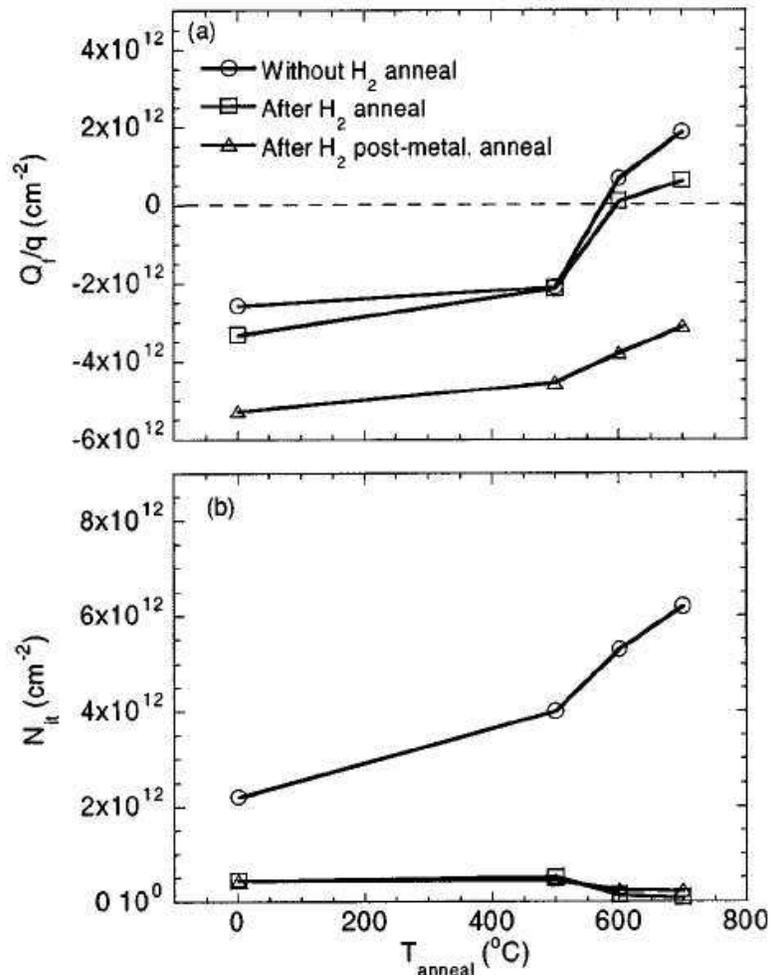


Figure 16: Densité effective de charges fixes (a) et densité d'états d'interface (b) en fonction de la température de recuit O<sub>2</sub> avant recuit H<sub>2</sub> (cercles), après recuit H<sub>2</sub> (carrés) et après recuit H<sub>2</sub> ayant eu lieu après métallisation (triangles) [Houssa].

## b) HfO<sub>2</sub>

L'oxyde de hafnium est très semblable à l'oxyde de zirconium. Tout ce qui a été indiqué précédemment lui est applicable, sauf mention contraire.

On retrouve d'ailleurs les mêmes phases cristallines que pour l'oxyde de zirconium. La permittivité de HfO<sub>2</sub> massif peut toutefois être plus grande (entre 25 et 40) et dépend là aussi de la structure cristalline.

Ceci est confirmé par les valeurs calculées par DFT [Zhao2] [Zhao4]. L'anisotropie constatée sur  $ZrO_2$  se retrouve ici, les valeurs données étant des moyennes (figure 17).

Phase	$\epsilon_r$	$E_g$ (eV)
Cubique	29	3,15
Tétragonale	70	3,84
Monoclinique	16 à 18	3,45

Figure 17: permittivité relative et largeur de bande interdite calculées pour les trois phases  $HfO_2$  [Zhao2].

Comme pour  $ZrO_2$ , la fabrication dans le passé de couches épaisses [Balog1-4] a montré depuis longtemps la tendance de ces matériaux à se cristalliser facilement, c'est-à-dire sous des conditions de température et de pression largement dépassées par les procédés CMOS actuels. Toutefois,  $HfO_2$  semble se cristalliser à des températures supérieures: cela peut constituer un avantage sur  $ZrO_2$  [Aarik].

Tout comme pour  $ZrO_2$ , il est possible de faire croître des couches de  $HfO_2$  de très bonne qualité par ALD sur silicium oxydé en surface [Cho]. L'absence de silice superficielle conduit là aussi à des défauts mais  $HfO_2$  présenterait une meilleure stabilité au contact direct du silicium [Gutowski]. On rencontre à nouveau des problèmes de charges fixes et d'hystérésis.

Enfin, des résultats semblables ont été obtenus via PVD par pulvérisation en utilisant une électrode Pt [Qi] [Lee2-3]. L'hystérésis est dans ce cas négligeable mais un décalage, certainement dû à des charges fixes, affecte la caractéristique C-V. Ce phénomène dépend des conditions expérimentales que l'on peut donc optimiser. La technique de croissance utilisée implique le recours à un recuit sous oxygène qui, par sa forte diffusivité dans  $HfO_2$ , conduit à une recroissance irrémédiable de la silice interfaciale: dans un tel procédé optimisé cette contribution à l'EOT est de l'ordre de 0.6 nm [Lee2]. Après dépôt, l'oxyde est dans sa phase amorphe mais, dès 700 °C la cristallisation précédemment observée sur le matériau massif rend la couche polycristalline donc moins uniforme, moins reproductible et plus perméable aux courants de fuite. L'ALD se distingue donc de la PVD par l'utilisation d'un oxyde natif jouant le rôle d'excellente interface dont on peut mieux maîtriser l'épaisseur finale, en surveillant le phénomène de recroissance.

### c) $Al_2O_3$

*A priori*, l'alumine n'apporte pas un gain significatif par sa permittivité que l'on évalue à 10. Mais si l'on se souvient que la plupart des oxydes candidats que nous avons indiqués présente également un intérêt pour la fabrication de mémoires [Kington], l'oxyde d'aluminium paraît dans ce cas un excellent choix. En outre, on peut le considérer apte à remplacer  $SiO_2$  à très court terme dans les toute prochaines génération de MOSFETs, dans l'attente d'éventuelles solutions plus durables.

Tout d'abord, outre des décalages de bandes parfaitement adaptés [Robertson2] [I-2-a], l'alumine est stable sur le silicium jusqu'à haute température: il n'y aura pas de problème de réaction à l'interface ni lors du dépôt, ni lors des différents traitements CMOS. Cela rend aussi l'alumine compatible avec une électrode poly-Si. Mais cette stabilité est supposée à l'équilibre thermodynamique et ne garantit pas

pour autant qu'il n'y aura pas formation d'une interface non-souhaitée durant le procédé de dépôt qui, par essence, a lieu hors équilibre. A ce propos, on a observé la formation d'une silicate interfaciale en déposant de l'alumine sur silicium par CVD, le précurseur étant le triéthylaluminium [Klein] (figure 18).

Or, il est possible de faire croître de l'alumine par ALD (les deux précurseurs étant le triméthylaluminium et l'eau) sur du silicium non-oxydé (traité HF) sans former de silice interfaciale [Gusev1-2], ce qui rend la technique particulièrement intéressante. La figure 19 prouve qu'il est donc possible non seulement de déposer de l'alumine sur du silicium sans formation de silice à l'interface, mais aussi d'utiliser ensuite une grille en silicium polycristallin classique.

Ces qualités singulières compensent la faible permittivité de l'alumine, du moins à court terme. Et c'est pourquoi on peut considérer cet oxyde comme futur remplaçant potentiel du  $\text{SiO}_2$  dans l'attente d'une plus grande expertise dans la croissance d'oxydes à plus fortes permittivités. Un transistor, de longueur de grille 80 nm, utilisant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et une électrode poly-Si a d'ailleurs été réalisé dans des conditions standards de procédés CMOS (parmi lesquels un recuit thermique rapide d'activation de dopants dépassant 1000 °C) [Buchanan]. On a mesuré un courant de fuite 100 fois plus faible que sur un équivalent  $\text{SiO}_2$  (EOT = 1.3 nm). Même si le fonctionnement était stable et fiable, la mobilité des porteurs a été mesurée à  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ , soit deux fois moins que celle donnée par la courbe de mobilité universelle. Une explication à cela nécessitera une étude approfondie de la croissance ALD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

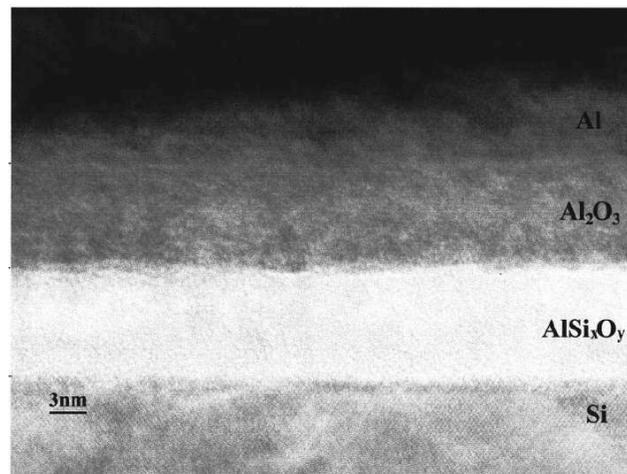


Figure 18: Image MET prouvant la formation d'une silicate à base d'aluminium pendant le dépôt CVD à 400 °C d'alumine sur silicium [Klein].

La diffusion des dopants de l'électrode durant les recuits d'activation peut poser problème. Par exemple le bore peut traverser l'alumine et diffuser jusque dans le substrat de silicium et induire un décalage significatif de caractéristique C-V [Park1]. Le phosphore diffuse également à travers l'alumine, sans pour autant atteindre le substrat, en laissant des charges fixes dans le diélectrique [Lee1]. Même s'il existe divers moyens de guérison de ces défauts, la compréhension des phénomènes qui en sont à l'origine serait d'une grande utilité.

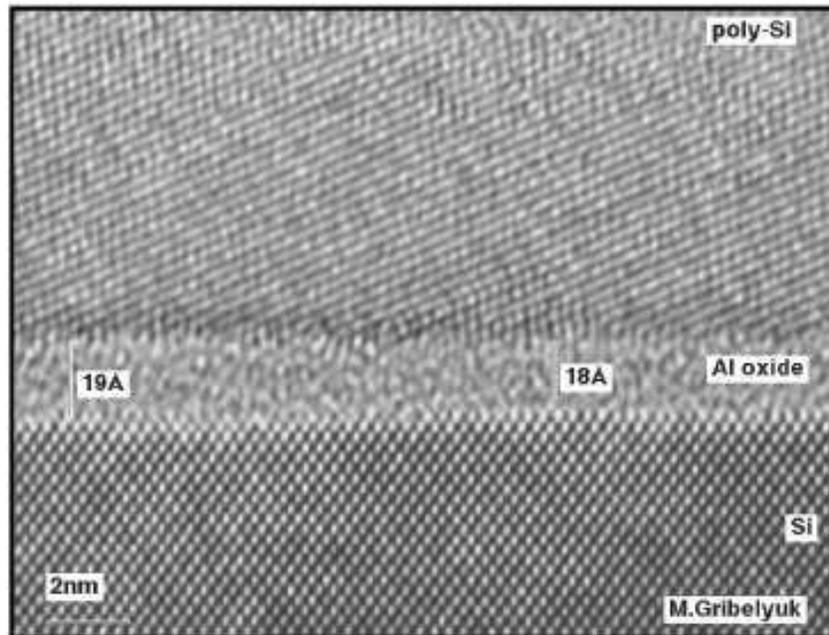


Figure 19: vue d'un MOSFET poly-Si / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Si par microscopie électronique haute résolution [Gusev].

#### d) Procédé « Atomic Layer Deposition », dépôt de monocouches atomiques

Nous allons maintenant décrire de façon plus approfondie la méthode de croissance qui semble la plus appropriée pour une exploitation industrielle prochaine des trois matériaux que nous avons sélectionnés. En effet, leurs propriétés dépendent étroitement de leur mode de fabrication et l'« Atomic Layer Deposition » (ALD) apparaît comme la technique la plus prometteuse de ce point de vue tout en satisfaisant aux exigences propres à l'industrie microélectronique. Le nom de cette technique laisse croire que le matériau serait déposé à la monocouche atomique près mais nous verrons que cette vision est assez utopiste. Ce sont justement les problèmes rencontrés par les technologues utilisant l'ALD qui justifient le travail présenté dans les chapitres suivants: comprendre les mécanismes de croissance mis en jeu dans l'ALD afin d'optimiser ce procédé.

Rappelons tout d'abord que cette méthode doit permettre à terme de déposer des couches ultra minces et uniformes d'oxydes à fortes permittivité, en particulier ceux que nous avons choisis d'étudier, de préférence sous leurs formes amorphes (ce qui sous-entend à des températures typiquement inférieures à 400 °C) en limitant la recroissance de silice interfaciale. Cette méthode doit en outre fournir une reproductibilité, une compatibilité et un rendement suffisants.

L'ALD a été mise au point et brevetée [Suntola1-3] dès les années 1970 par Tumo Suntola et son équipe [Suntola4-6]. D'abord appelée « Atomic Layer Epitaxy » puis « Atomic Layer CVD<sup>TM</sup> », cette méthode est longtemps restée méconnue et peu utilisée car généralement moins rapide que les autres CVD. Ce sont précisément les oxydes « high-k » qui ont stimulé l'intérêt qu'on lui porte actuellement [Demmin]: il est en effet possible de déposer par ALD des couches de bonne qualité à des températures relativement basses (300 °C) par rapport aux températures usuelles de CVD. De plus, l'ALD peut

s'affranchir des précurseurs carbonés propres à la MOCVD et ainsi éviter une contamination organique de l'oxyde. Précisons toutefois que ceci n'est pas vrai pour le dépôt ALD d'alumine utilisant comme précurseur métallique le triméthylaluminium. La récente popularité de l'ALD a conduit comme pour les autres techniques de croissance à plusieurs améliorations et variantes dont on peut citer la PEALD, ALD assistée par plasma [Park2] [Leskelä] [Lim].

L'ALD a été initialement utilisée pour déposer des couches mince de ZnS ou de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'élaboration de dispositifs électroluminescents [Suntola4]. Des structures à base de composés II-V, II-VI et III-IV ont également été fabriqués par ALD [Nishizawa] [Leskelä2]. Mentionnons qu'il existe aussi de nombreuses applications de l'ALD en optique [Riihelä] et optoélectronique [Niinistö]. Depuis une dizaine d'années, l'ALD est pressentie comme une technique d'avenir pour la microélectronique et les nanotechnologies, en particulier pour les diélectriques de grilles de transistors ou de mémoires capacitives, mais aussi pour les interconnexions [Leskelä]. Cette grande variété de matériaux et donc d'applications justifie l'intérêt porté à cette méthode.

L'idée fondatrice de l'ALD est de faire appel à plusieurs précurseurs séparément, chacun apportant un des éléments voulus. La figure 20 présente l'exemple d'une croissance ALD idéale d'oxyde de zirconium. Cette vision simpliste suffit pour expliquer le principe du procédé ALD.

Tout d'abord, le substrat utilisé doit avoir été correctement préparé: dans notre cas, on utilise Si(100) avec un oxyde superficiel ultra mince présentant des fonctions hydroxyles. Celles-ci serviront de sites réactionnels.

Le procédé ALD en tant que tel comporte quatre phases. Dans un premier temps, on injecte le précurseur métallique, ici  $\text{ZrCl}_4$ , qui réagit avec les hydroxyles, idéalement jusqu'à saturation du substrat (on peut pour cela attendre aussi longtemps que l'on veut). Ensuite, une phase de purge par gaz inerte élimine l'excès de précurseur que contient l'enceinte ainsi que les sous-produits gazeux (ici HCl). On obtient ainsi une monocouche moléculaire. La troisième phase amène le précurseur d'oxygène, ici  $\text{H}_2\text{O}$ , qui a pour rôle d'hydrolyser les terminaisons chlorés: ainsi on refunctionalise la surface en hydroxyles tout en apportant l'élément oxygène du futur matériau fabriqué. Comme pour la première phase, on attend que la surface soit saturée en groupements OH. Enfin une dernière purge élimine l'excès d'eau et les sous-produits gazeux. Les purges servent en outre à séparer les précurseurs pour éviter les réactions en phase vapeur (type CVD).

A ce stade, on a déposé une monocouche d'oxyde. Puisque cette couche est elle-même fonctionnalisée, on peut donc lancer un nouveau cycle de dépôt (précurseur M, purge, précurseur O, purge) qui déposera de la même façon une seconde monocouche. Comme son nom l'indique, l'« Atomic Layer Deposition » permet donc -en principe- de déposer un matériau monocouche par monocouche.

Cette croissance idéale a le mérite d'illustrer simplement la méthode mais n'est bien-sûr pas réaliste: les mécanismes microscopiques de croissance sont très mal connus et leur meilleure connaissance permettrait d'expliquer les problèmes rencontrés par les expérimentateurs et d'optimiser le procédé réel. C'est la raison d'être de ce travail.

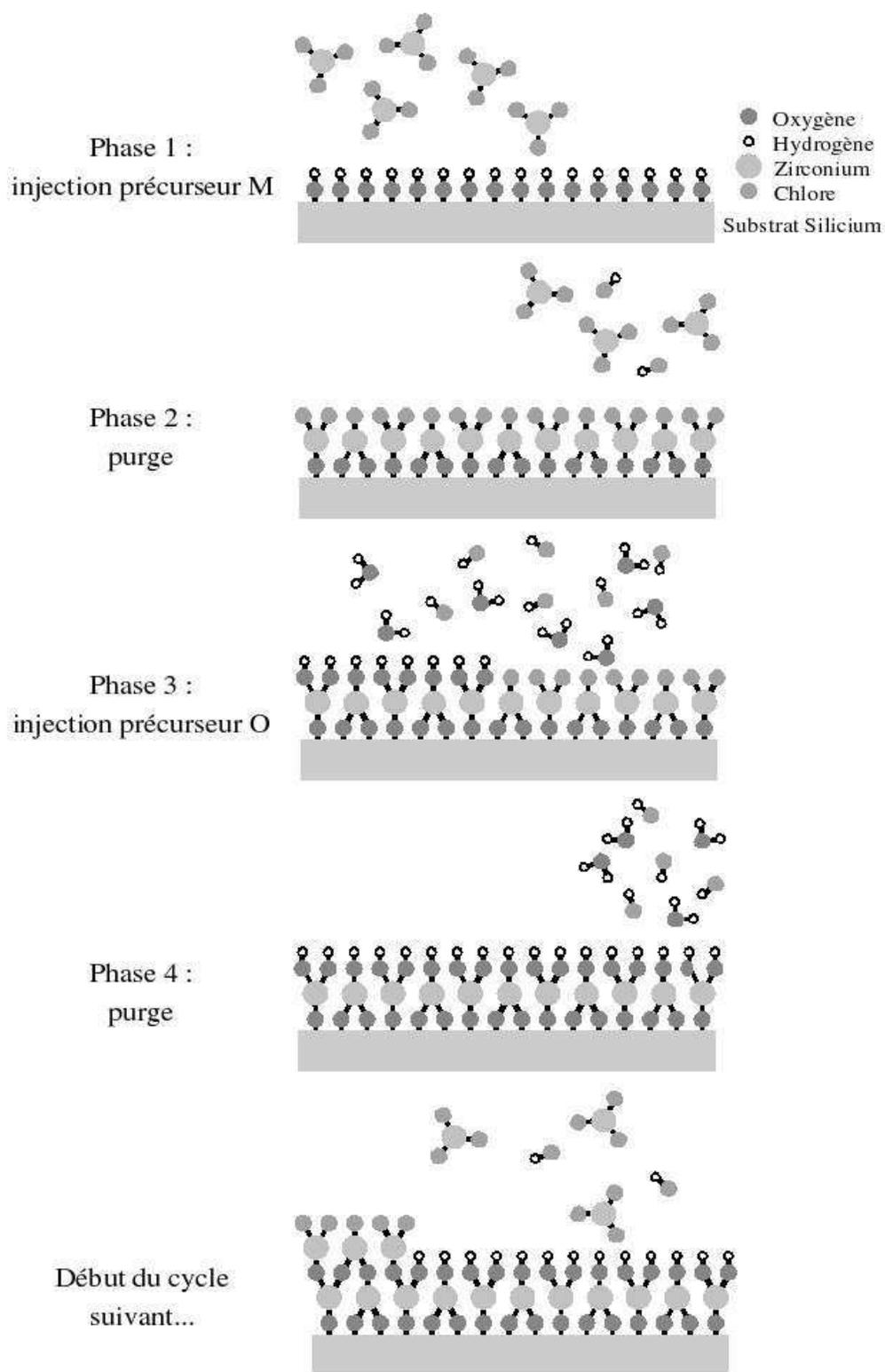


Figure 20: croissance ALD idéale de  $ZrO_2$ .

L'ALD repose sur la saturation de surface qui dépend directement de la densité et de la réactivité des sites de chimisorption (ici les groupements hydroxyles). L'encombrement stérique induit par les précurseurs et en particulier leurs ligands influence aussi le taux de couverture. Enfin, la température et la pression peuvent également déplacer l'équilibre compétitif adsorption-désorption, contrôlé par la cinétique des réactions chimiques mises en jeu. Il faut aussi que les précurseurs et les sous-produits soient suffisamment volatiles pour être efficacement éliminés par les purges. De façon plus pragmatique, les précurseurs devront être choisis de telle sorte que la vitesse de croissance soit acceptable.

Sans entrer dans un exposé détaillé, on peut justifier les choix des précurseurs. Un précurseur métallique halogéné présente les avantages d'être généralement plus stable et moins encombrant qu'un précurseur organométallique [Ritala1-2]. Toutefois, dans le cas de l'alumine le triméthylaluminium semble être le précurseur le plus adapté [Wilk]. Quant au précurseur d'oxygène, l'utilisation de  $H_2O$  plutôt que  $O_3$  ou  $H_2O_2$  (plus réactifs) permet de limiter la recroissance de silice interfaciale. L'eau apporte toutefois des hydrogènes résiduels dans la couche, rendant indispensable un recuit ultérieur.

La surface initiale doit présenter des sites réactionnels en nombre suffisant: les groupements hydroxyles [Haukka]. De plus, un oxyde de silicium ultra mince peut constituer une excellente interface. Un oxyde chimique semble plus adapté qu'un oxyde thermique: on en contrôle mieux l'épaisseur [DeSmedt] et il présente une forte concentration de Si-OH en surface [Chabal].

Pour finir, la température de dépôt doit être choisie en fonction de plusieurs aspects. Une température trop élevée réduit la densité de sites réactifs, favorise les désorptions par rapport aux adsorptions et peut aussi détruire les précurseurs en phase gazeuse. Si par contre, la température est trop basse, les réactions de chimisorption sont fortement ralenties et il se peut que les précurseurs se condensent. Ceci est résumé sur la figure 21.

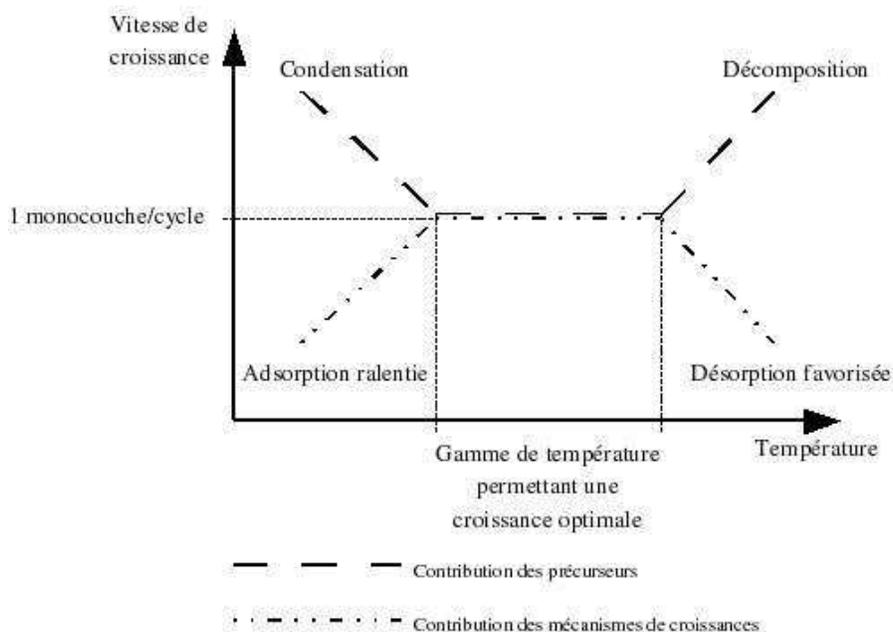


Figure 21: Détermination de la température optimale de croissance.

On voit ainsi qu'un compromis oriente le choix de température dans une gamme (souvent 200°C-400°C) préservant les précurseurs gazeux et montrant un bon rapport adsorption-désorption. Dans ces conditions optimales, la vitesse d'une monocouche par cycle ALD doit être atteinte, du moins en principe.

### e) Bilan

Il a été démontré expérimentalement qu'il était possible d'obtenir de faibles EOT avec les oxydes de zirconium et d'hafnium tout en réduisant le courant de fuite. Toutefois, la qualité de l'interface et la diffusion de l'oxygène dans ces matériaux restent problématiques. En effet, le dispositif final sera fortement affecté par la perte de mobilité par piégeage des porteurs de charges dans le canal. Il faudrait également réduire les décalages de tension seuil et l'hystérésis. De plus, on n'a pas encore pu rendre ces matériaux assez stables pour résister aux températures des procédés CMOS, à moins d'abandonner l'électrode en polysilicium.  $ZrO_2$  et  $HfO_2$  ont aussi tendance à cristalliser à basse température, ce qui favorise le courant de fuite. Ces deux oxydes semblent malgré tout de bons candidats mais une connaissance approfondie de leur croissance paraît indispensable quand on sait que leurs propriétés dépendent étroitement de leur méthode d'élaboration. Comme il sera exposé par la suite, la généralité de la méthode de modélisation employée nous évite de faire un choix entre ces deux oxydes dont les structures cristallographiques sont très proches.

Par ailleurs, l'alumine est un candidat très intéressant pour les mémoires RAM et les MOSFET à très court terme: sa faible permittivité est compensée par une excellente stabilité sur silicium et une très bonne maîtrise de sa croissance. On pourra donc appliquer et valider la même méthode à cet oxyde, dans un contexte différent: une optimisation d'un procédé pour applications à court terme.

Des variantes sont envisagées pour corriger les points faibles des oxydes « high-k » actuellement étudiés comme le dopage amorphisant ou le recours aux alliages pseudo-binaires et silicates.

Pour les trois oxydes que nous avons choisis d'étudier, une méthode de croissance auto-limitée se distingue. L'« Atomic Layer Deposition » permet de réaliser des couches de bonne qualité avec un excellent contrôle d'épaisseur grâce à l'utilisation séparée de précurseurs.

Le contexte technologique a fortement orienté ces choix de matériaux et de méthode de croissance. Les candidats retenus sont pressentis comme les tout prochains remplaçants de  $SiO_2$ , non seulement de part leurs propriétés intéressantes mais aussi grâce à l'ALD, une technique prometteuse et déjà bien adaptée à une exploitation industrielle.

## 5) Conclusion

La miniaturisation concertée a permis de réduire les coûts de production des composants microélectroniques tout en améliorant fortement leurs performances. Mais un des verrous technologiques les plus redoutés est en vue: l'oxyde de silicium, utilisé comme diélectrique depuis plus de 30 ans, ne peut plus être aminci sans laisser passer un fort courant de fuite. En effet, l'épaisseur de quelques couches atomiques, requise par les règles de « scaling », ne réussira pas à éviter un courant tunnel problématique. Parmi les solutions proposées, au delà des remèdes temporaires, le recours à des oxydes à fortes permittivités semble être la plus pérenne. Mais remplacer la silice constitue une

révolution dans l'histoire de la microélectronique et les exigences à l'égard des oxydes candidats sont grandes: permittivité suffisante, décalage de bande adéquate, faible densité de charges fixes, faible densité d'états d'interface, faible diffusivité des dopants, structure cristalline limitant les joints de grains, électrode de grille compatible, compatibilité du procédé de dépôt de l'oxyde, compatibilité avec les autres procédés industriels, reproductibilité, fiabilité... Bref, on souhaite trouver un oxyde à forte permittivité présentant par ailleurs toutes les qualités de  $\text{SiO}_2$ . Un survol des différentes méthodes de croissance de matériaux a permis d'identifier laquelle sera la plus adaptée. Ce choix est d'autant plus important que les propriétés du dispositif final dépendent fortement de sa méthode de fabrication: c'est donc un couple oxyde-méthode qu'il faut choisir. Les oxydes de zirconium, d'hafnium et d'aluminium sont de bons candidats et peuvent être déposés par ALD: cette technique peut en principe déposer une monocouche d'oxyde par cycle. Afin d'atteindre ce niveau de précision, une investigation fondamentale est indispensable: la connaissance des mécanismes microscopiques de croissance et leur mise en scène à plus grande échelle peut contribuer à optimiser la cinétique de croissance, guérir les défauts, limiter la contamination des couches.



## II. MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

*En complément de l'étude préliminaire menée au chapitre I, nous dressons ici l'inventaire des techniques applicables à notre sujet d'intérêt. Plus qu'une simple énumération, ce chapitre identifie toutes les approches possibles, leurs atouts et leurs limites, de l'étude quantique à l'expérience réelle, en passant par diverses méthodes de simulation. Nous mettrons alors en évidence la possibilité d'imbriquer ces différentes contributions dans une approche multi échelles au sein de laquelle sera intégrée la plate-forme de simulation que nous avons développée et qui sera présentée au chapitre III.*



## 1) Méthodes quantiques

*Les méthodes dérivant de la mécanique quantique sont nombreuses et chacune présente avantages et inconvénients. Choisir la plus exacte n'est pas nécessairement une garantie de succès: il convient d'identifier celle qui se prêtera le mieux aux études envisagées. Après un rapide tour d'horizon, nous présenterons la technique utilisée pour l'étude de mécanismes élémentaires de la croissance d'oxydes à fortes permittivité.*

### a) Une théorie quantique, différentes approches

Les méthodes quantiques reposent sur la théorie la plus raffinée pour la description de la matière à l'échelle atomique, voire subatomique. Le formalisme introduit la fonction d'onde, être mathématique contenant toutes les informations relatives au système étudié. On peut en déduire toutes les grandeurs physiques souhaitées en utilisant les opérateurs observables adaptés. Encore faut-il connaître cette fonction d'onde. Autrement dit, il faut savoir la calculer. A ce titre, l'opérateur hamiltonien joue un rôle singulier: c'est en résolvant l'équation aux valeurs propres de l'énergie que l'on trouve la fonction d'onde dans une base d'états donnée. L'état physique donné par cette équation, souvent appelée « équation de Schrödinger indépendante du temps », est stationnaire par définition. C'est en utilisant l'équation de Schrödinger (dépendante du temps) que l'on peut décrire l'évolution temporelle d'un état non-stationnaire.

Tout ceci paraît simple mais la précision apportée par la mécanique quantique se paie par des complications formelles: le seul système réel que l'on peut traiter par la mécanique quantique de façon analytique et sans approximation est l'atome d'hydrogène. Au-delà, modèles et résolutions numériques sont très souvent indispensables.

Développée dans les années 30, la méthode Hartree-Fock est un algorithme itératif autocohérent permettant de résoudre les problèmes à plusieurs électrons dans un potentiel coulombien créé par des noyaux atomiques considérés fixes, c'est-à-dire dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'approximation supplémentaire consiste en un choix de base d'états, qui dépend du système étudié: si pour un atome seul les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène peuvent convenir, il sera plus judicieux de choisir par exemple des ondes planes ou des gaussiennes pour un cristal. Une fois construit l'état initial multiélectronique dans cette base, on choisit un électron que l'on considère comme étant dans un potentiel créé par tous les autres et on lui applique l'équation de Schrödinger. La même procédure est répétée autant de fois que nécessaire pour chaque électron jusqu'à ce que, pas à pas, le système converge vers un état auto cohérent. Des problèmes de convergence peuvent se poser mais cela sort du cadre de cet exposé, de même que les nombreux raffinements et variantes de la méthode Hartree-Fock. On peut toutefois mentionner que si la méthode Hartree-Fock ne tient pas compte de la corrélation entre électrons, les méthodes d'interaction de configuration tentent de rendre compte de cet effet. Toutes ces méthodes sont appelées « *ab initio* » en ce sens qu'elle reposent toutes sur la recherche d'une solution purement quantique: la fonction d'onde.

Même si des systèmes complexes peuvent en principe être traités de façon *ab initio*, la lourdeur des calculs rend ces techniques très consommatrices de temps de calcul au point qu'on ne peut raisonnablement les appliquer qu'à des systèmes comptant seulement quelques atomes (petites molécules, petits agrégats, petites portions de cristaux). Or nous souhaiterions ici réaliser des calculs

quantiques mettant en jeu par exemple une molécule de précurseur interagissant avec un substrat silicium: cela peut impliquer plusieurs dizaines voire centaines d'atomes. Ceci amène à penser que l'on pourrait sacrifier une partie de la précision au bénéfice d'une taille de système plus importante. En outre cette perte est très hypothétique face à la nécessité d'utiliser des bases finies dans le cadre de théories plus exactes.

## b) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Cette autre méthode, plus récente, repose justement sur une approximation plus abrupte: remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. L'idée fondatrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité consiste à considérer que les propriétés du système étudié, et en particulier son énergie totale dans l'état fondamental, ne dépendent que de cette densité, par le biais d'une fonctionnelle. Première simplification à la fois conceptuelle et pratique, la densité dépend de seulement 3 variables spatiales alors que la fonction d'onde des  $N$  électrons du système dépend de  $3N$  variables spatiales: la complexité est reportée sur la fonctionnelle de la densité, ramenant ainsi au continu un grand nombre de variables. Le théorème de Hohenberg-Kohn [Hohenberg] donne une légitimité théorique à cette méthode en démontrant l'existence d'un lien entre la densité électronique et l'énergie totale, dans l'état fondamental du système. Toutefois, seule l'existence de cette fonctionnelle est démontrée et c'est précisément son évaluation qui nécessitera par la suite des approximations. Par exemple, l'approximation de densité locale (LDA) fut la première proposée. Le plus souvent, c'est désormais dans le cadre de la méthode Kohn-Sham [Kohn], que l'on introduit les approximations. Le problème multiparticulaire est rendu résoluble par la vision d'électrons n'interagissant pas entre eux et plongés dans un potentiel effectif incluant le potentiel externe (noyaux), l'interaction coulombienne entre électrons ainsi qu'un terme d'échange-corrélation. Cette dernière fonctionnelle, représentant les interactions multiparticulaires, est *a priori* inconnue sauf dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons. C'est précisément sur elle que portent les approximations. Citons l'approximation de densité locale incluant le spin (LSDA) qui est une amélioration de LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA) où l'on tient compte du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation. LDA/LSDA et GGA sont en fait des modèles de bases, familles de fonctionnelles aujourd'hui très nombreuses. Le choix d'une fonctionnelle est orienté par le système étudié: nombre et nature des atomes, géométrie, symétries, invariances. C'est un exercice délicat et il n'existe pas de méthode systématique d'amélioration des résultats. Il s'ensuit une impossibilité d'évaluer les erreurs de calcul sans recourir à une comparaison avec d'autres méthodes ou avec l'expérience. De même, il convient en DFT comme dans les méthodes de type Hartree-Fock de faire préalablement un choix judicieux de base d'états.

L'allègement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide où les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes interdisant le recours aux méthodes *ab initio* précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il fallut attendre les années 1990 [Becke] [Lee4] pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise face aux méthodes *ab initio*.

## c) Supercellules et fonctionnelles utilisées

Pour ce qui nous intéresse ici, la DFT apparaît comme une méthode de choix pour mener des calculs

portant sur des systèmes mettant en jeu non seulement un solide (le substrat) mais aussi des molécules (précurseurs). Aussi peut-on dire que l'étude des mécanismes de croissance d'un matériau se situe à l'interface chimie quantique – physique du solide.

Il faut donc avant tout choisir un système de base, en particulier une portion de substrat. Elle ne doit pas compter un nombre exagéré d'atomes qui alourdirait inutilement le calcul. Par contre une supercellule trop petite peut introduire des artefacts de calcul ou ignorer par exemple un chemin réactionnel pertinent. Tout dépend en fait de ce que l'on souhaite mettre en scène: *a priori*, l'étude d'un simple accrochage d'une molécule de précurseur nécessitera une portion de substrat plus petite (Figure 22) que si on veut explorer le pontage de cette même molécule (Figure 23).

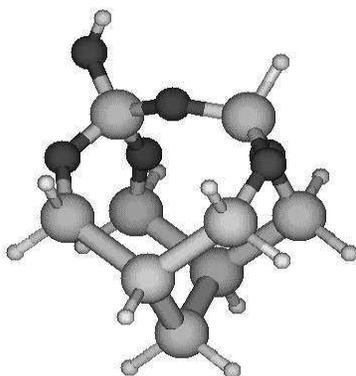


Figure 22: modélisation du substrat par une supercellule  $(\text{Si}_9\text{O}_5\text{H}_{12})\text{HOH}$  relaxée [Jeloica1].

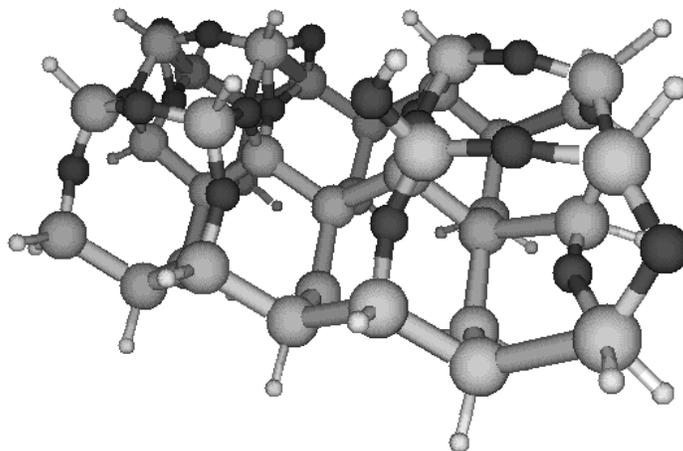


Figure 23: modélisation du substrat par une supercellule comptant 96 atomes [Jeloica2].

Dans le premier cas, on utilise une fraction  $(\text{Si}_9\text{O}_5\text{H}_{12})\text{HOH}$  de silicium monocristallin, oxydé en

surface et présentant un hydroxyle. Les liaisons pendantes sont artificiellement remplacées par des hydrogènes afin d'éviter des transferts de charge irréalistes vers les bords de la cellule. Ce système est ensuite relaxé, en maintenant fixes les hydrogènes saturants et les deux couches inférieures de silicium, afin d'obtenir une configuration superficielle réaliste pour l'étude future [Jeloaica1]. Immobiliser certains atomes induit des contraintes dans le système qui représentent plus ou moins bien les contraintes réelles dans le substrat oxydé superficiellement.

Le choix de la fonctionnelle et de la base se fait par la suite, en accord avec le substrat utilisé et le but de l'étude. Ici, afin de tenir compte au mieux des effets sous-jacents à une réaction chimique entre une molécule et un substrat solide, il a été choisi une fonctionnelle hybride avec correction de gradient Becke-Lee-Yang-Parr (B3-LYP) [Becke]. Les choix de base et pseudopotentiels sont donnés dans [Jeloaica1].

Dans le deuxième cas, on a représenté une portion correspondant à 4 dimères [Jeloaica2]. Ce système permettra d'envisager par exemple le pontage d'une molécule entre deux dimères, ce qui était impossible avec la cellule précédente, trop petite. Par contre, le calcul sera bien-sûr plus long.

#### **d) Mécanismes réactionnels élémentaires et énergies d'activation**

Parmi toutes les applications possibles de la DFT, la détermination de profils réactionnels peut être largement utilisée dans le cadre d'une approche multiéchelle. En effet, on souhaite ici connaître les mécanismes microscopiques de croissance, par exemple la chimisorption d'un précurseur  $\text{HfCl}_4$  sur un substrat silicium (100) hydrolysé. Une telle étude peut être menée par DFT à condition de garder à l'esprit les limitations intrinsèques à ce modèle: les systèmes sont toujours considérés à 0 K et toujours obtenus dans leurs états fondamentaux respectifs. Concernant la température, on postule qu'un calcul à l'échelle atomique réalisé à 0 K restera pertinent lorsqu'on en utilisera le résultat dans une simulation à échelle supérieure, dans des conditions thermodynamiques différentes, en particulier celles du procédé ALD: il faudra tenir compte de cette hypothèse dans l'interprétation des résultats futurs. Par ailleurs, puisque les systèmes sont toujours considérés dans leurs états fondamentaux, la DFT ne peut *a priori* pas donner de renseignements sur les propriétés cinétiques d'une réaction chimique. En effet, celles-ci sont liées à un état de transition qui par définition n'est pas un état fondamental: si on peut calculer par DFT les énergies de l'état initial et de l'état final d'une réaction, on ne peut pas calculer celle de l'état de transition. Qui plus est, cet état n'est jamais connu d'avance et il n'existe aucun moyen systématique d'en déterminer la nature.

Cette lacune peut être contournée par une méthode dite de « Relaxation de liaison contrainte » [Jeloaica1] [Esteve]. Cette procédure consiste à agir artificiellement sur un ou plusieurs degrés de liberté du système: la longueur d'une liaison chimique, un angle, un angle de torsion... Une telle contrainte revient à exciter un mode vibrationnel, si possible judicieusement choisi. Par exemple, on exerce une tension sur une liaison que l'on souhaite rompre au cours de la réaction chimique explorée en l'allongeant par rapport à son état d'équilibre. Tout en maintenant cette contrainte, une minimisation de l'énergie du système au regard de tous les autres degrés de liberté est ensuite réalisée: l'énergie obtenue est bien entendue plus élevée que celle de l'état initial. En répétant l'opération pas à pas, on s'éloigne donc de l'état fondamental jusqu'à ce que la liaison casse. Finalement, la contrainte est levée et l'énergie du système minimisée, conduisant ainsi à l'état final de la réaction. Un état de transition peut être vu comme un col dans l'espace des phases: à ce point, toutes les dérivées secondes de l'énergie par

rapport aux degrés de liberté sont positives sauf celle relative à la contrainte qui est négative: on peut donc l'identifier de façon univoque par le calcul. Dans notre exemple simple, l'état de transition correspond en première approximation au moment où la liaison rompt.

Ainsi, il est possible de calculer par DFT non seulement les énergies des états initial et final d'un mécanisme réactionnel élémentaire mais aussi l'énergie de l'état de transition. Autrement dit, la DFT peut fournir le bilan d'énergie d'une réaction chimique et surtout l'énergie d'activation qui en pilote la cinétique.

Il faut toutefois relativiser ceci. L'état de transition n'est pas nécessairement unique: plusieurs cols peuvent exister et il faut trouver le plus bas, celui qui aura une importance cinétique prépondérante. C'est pourquoi le choix de la contrainte est décisif puisqu'il produit un état excité qui n'est pas forcément l'état de transition le plus pertinent. Plus gênant: il se peut que l'état obtenu ne soit tout simplement pas un état de transition et dans ce cas la démarche devient stérile. En tout cas, la sensibilité au choix de contrainte et la démarche pas à pas, nécessitant de nombreuses minimisations, sont les points faibles de cette méthode qui requiert donc une certaine pratique et beaucoup d'intuition.

Toujours est-il qu'elle a fait ces preuves comme l'atteste le profil des premiers mécanismes élémentaires de croissance de  $\text{HfO}_2$  sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2(100)$  donné sur la figure 24.

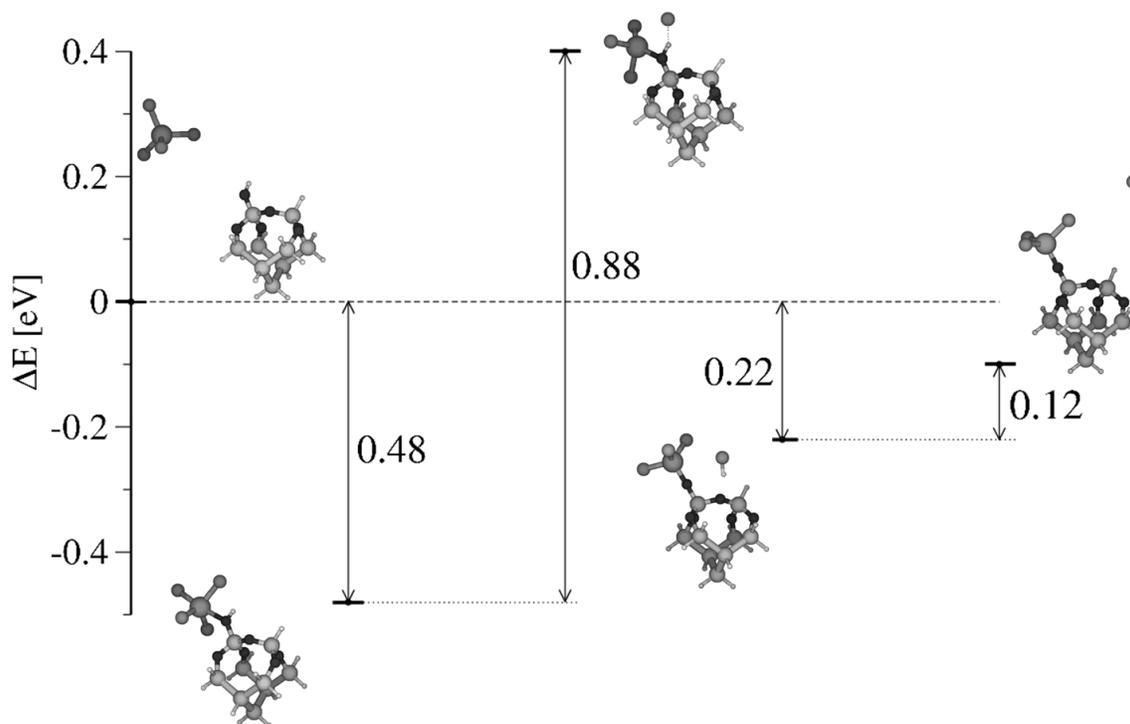


Figure 24: Profil de réactions des premiers mécanismes de croissance de  $\text{HfO}_2$  sur  $\text{Si}/\text{SiO}_2(100)$  via le précurseur  $\text{HfCl}_4$ [Esteve].

Pour ce calcul, la plus petite des deux supercellules précédemment évoquées a été jugée suffisante. Dans un premier temps, une molécule de  $\text{HfCl}_4$  est spontanément physisorbée sur le substrat en libérant 0,48 eV. Cette même énergie peut aussi être vue comme l'énergie d'activation du mécanisme inverse de

désorption. S'il n'y a pas désorption, il peut y avoir ensuite dissociation de HCl avec une barrière de 0,88 eV conduisant à un état moins stable où la molécule HCl reste physisorbée sur le pont siloxane du substrat. Un mécanisme inverse de recombinaison, avec une énergie d'activation de  $0,88 - 0,48 + 0,22 = 0,62$  eV peut se produire, sinon HCl peut aussi se désorber avec une barrière de 0,12 eV. Ce dernier mécanisme est déterminant car il tend à déplacer l'équilibre vers la droite par l'élimination de HCl en phase gazeuse, rendant le retour impossible. Sans cela, la chimisorption de HfCl<sub>4</sub> serait globalement défavorisée, étant donnée la différence entre les barrières de dissociation de HCl et de recombinaison, donnant l'avantage à cette dernière.

### e) Bilan

Les développements reposant sur un formalisme quantique sont les plus précis que l'on connaisse actuellement. Malheureusement, cette précision nécessite une puissance de calcul parfois irréaliste et c'est pourquoi diverses approches alternatives peuvent être envisagées. Il est en effet possible de réduire volontairement une précision excessive afin d'alléger les calculs. Le choix de la méthode relève donc d'un compromis entre précision et efficacité calculatoire. Les méthodes DFT semblent réaliser ce compromis pour l'étude de la croissance d'oxydes à fortes permittivités où il faut prendre en compte un substrat étendu tout en décrivant correctement les liaisons chimiques à rompre ou à former. Le choix de la supercellule utilisée dépend du mécanisme envisagé: une petite cellule ne permettra pas de rendre compte du pontage d'une molécule sur le substrat mais allégera l'étude d'une chimisorption simple. Par contre, pour des configurations complexes mettant en jeu de nombreux degrés de liberté, la DFT s'avérera vite impuissante à cause de durées de calcul prohibitives.

Les méthodes quantiques en général peuvent avoir de nombreuses applications dans l'étude des matériaux « high-k »: propriétés diélectriques [Zhao1-4] [Vanderbilt], défauts lacunaires et interstitiels [Foster1-3], diffusion d'oxygène dans l'oxyde [Foster4], états d'interface et piégeage de charges [Gavartin1], effets de phonons [Gavartin2]... mais ce qui nous intéresse particulièrement ici sont les mécanismes réactionnels élémentaires de croissance. En effet, ils constitueront la matière première des simulations Monte-Carlo cinétiques [III] où leurs énergies d'activation joueront un rôle central. Même s'il est peu probable que les méthodes quantiques parviennent à décrire correctement des mécanismes complexes, on peut raisonnablement s'attendre à ce que la DFT puisse décrire les premiers mécanismes de croissance avec exactitude.

Mentionnons enfin que les mécanismes dont l'étude est accessible par DFT (au mieux une centaine d'atomes) correspondent à des durées réelles de l'ordre de la picoseconde, la durée de calcul pouvant atteindre des semaines sur un ordinateur standard, cette démarche nécessitant de nombreuses interventions humaines.

## 2) Méthodes mésoscopiques

*Les propriétés électriques, thermodynamiques, et plus généralement macroscopiques d'un matériau n'ont de sens qu'à partir d'une taille de système suffisante, et sur des durées en permettant les mesures. Ceci est une des définitions de l'échelle mésoscopique. Mais pour des raisons pratiques, les méthodes quantiques ont un champ d'application restreint à l'échelle microscopique et aux faibles durées. C'est*

*pourquoi des techniques heuristiques, conjuguant considérations à l'échelle atomique et atteinte de propriétés macroscopiques, doivent être mises à contribution. De plus, dans le cadre de l'étude d'un procédé de croissance - intrinsèquement hors équilibre - les techniques permettant l'étude de l'évolution d'un système au cours du temps seront des outils particulièrement intéressants.*

### **a) Dynamique moléculaire**

Les techniques de dynamique moléculaire sont très utilisées depuis les années 1970 en physique mais aussi en chimie et biochimie où elles servent à déterminer les structures de molécules complexes comme les protéines. Elles reposent sur la résolution numérique de l'équation de la dynamique classique (deuxième loi de Newton) appliquée à un système moléculaire. Ainsi, la dynamique moléculaire permet d'accéder à des propriétés évoluant au cours du temps, contrairement à la majorité des méthodes quantiques qui sont restreintes à des états stationnaires. La résolution des équations du mouvement est rendue possible par la donnée d'un potentiel représentant les interactions entre les particules constituant le système étudié [Rapaport].

Ce potentiel peut être construit à partir d'un modèle quantique ou classique. Dans le premier cas, on obtient un niveau de précision plus important mais on rencontre des difficultés calculatoires comparables à celles des méthodes quantiques, limitant la taille du système étudié mais aussi l'échelle de temps des phénomènes explorés. Le second cas, utilisant un champ de forces classique, semble donc plus adapté si l'on s'intéresse à un système plus complexe et évoluant sur des durées plus importantes. Ceci est d'autant plus vrai si l'on considère que la DFT peut s'acquitter de la tâche relevant des mécanismes microscopiques avec une meilleure efficacité, laissant ainsi à la dynamique moléculaire classique le champ des simulations atomistiques à plus grande échelle. Mais le potentiel semi-empirique à utiliser dépend du système et de ce que l'on souhaite y observer. Son choix est délicat et peut mener à des conclusions irréalistes, rendant ainsi indispensable la confrontation des résultats obtenus avec ceux provenant d'autres méthodes, expérimentales en particulier.

Dans le domaine qui nous intéresse, la dynamique moléculaire peut être utilisée pour résoudre des problèmes inaccessibles aux méthodes quantiques: nombre d'atomes trop important, étude en fonction du temps, phénomènes dépassant la picoseconde... Ainsi, sans atteindre la précision des méthodes *ab initio* ou DFT, on peut par exemple s'intéresser à la formation d'interfaces [Pasquarello], à la diffusion d'oxygène [Sakib-Khan], aux transitions de phases [Fabris] ou encore à ses propriétés thermodynamiques [McGaughey].

La résolution numérique d'équations implique une discrétisation arbitraire du temps, choisie elle aussi selon un compromis précision/échelle parfois difficile à trouver. Typiquement, pour un temps de calcul comparable, les ordres de grandeur de taille de système et de durée du phénomène simulé sont supérieurs à ce que l'on peut atteindre par DFT : environ 100 000 atomes évoluant pendant quelques nanosecondes. Sachant que le temps de calcul augmente comme  $n \cdot \log(n)$ ,  $n$  étant le nombre de particules, les systèmes étendus que l'on pourrait vouloir traiter par dynamique moléculaire sont réservés aux meilleurs supercalculateurs (ceux-ci peuvent gérer plusieurs millions d'atomes).

### **b) Méthodes heuristiques stochastiques: généralités sur les techniques Monte-Carlo**

Les méthodes Monte-Carlo, nommées d'après un haut lieu monégasque des jeux de hasard, sont utilisées dans nombres de domaines (des mathématiques aux finances) pour résoudre des problèmes

très variés en utilisant des tirages aléatoires. Ce sont des techniques heuristiques en ce sens qu'elles explorent les différents états accessibles par le système étudié. Elles peuvent ainsi déterminer de façon stochastique ses diverses propriétés.

Souvent, ces nombres aléatoires sont plus exactement pseudo aléatoires car donnés par une machine intrinsèquement déterministe, un ordinateur. De tels nombres appartiennent à une série bien déterminée mais qui, si elle est correctement générée, « paraît » aléatoire. Sans entrer dans le détail, on peut évoquer l'influence que sa qualité (entre autres uniformité et taille) peut avoir sur les simulations y faisant appel. On peut voir ce « hasard artificiel » comme un modèle acceptable de l'évolution chaotique d'un système complexe. Un aspect intéressant des simulations reposant sur ces suites pseudo aléatoires est leur reproductibilité relative. En effet, sur une même machine, si après une première simulation on en relance une seconde, avec les mêmes paramètres d'entrée, on obtient exactement le même résultat final. Car précisément la procédure est déterministe. On peut ainsi faire des tests en relançant une simulation et en observant les différences induites par les seuls changements des paramètres d'entrée, sans qu'elles ne soient dues à un comportement rigoureusement aléatoire. En revanche, un infime changement de conditions initiales peut conduire à un résultat très différent, ce qui est le propre d'un comportement chaotique.

D'un point de vue algorithmique, il est intéressant de noter que, comparativement à d'autres méthodes numériques, l'efficacité d'un calcul Monte-Carlo augmente quand la dimension du problème augmente: pour une étude à l'échelle mésoscopique, ceci donne un avantage indéniable aux techniques Monte-Carlo face aux méthodes de dynamique moléculaire.

On peut considérer l'expérience de l'aiguille de Buffon (1707-1788) comme l'ancêtre des techniques Monte Carlo [Buffon]: il a pu déterminer le nombre  $\pi$  à l'aide d'une simple aiguille et d'un parquet. Ce dernier constitue un réseau de lignes droites équidistantes deux à deux: notons  $D$  cet espacement. L'aiguille, très fine, a une longueur  $L$  inférieure à  $D$ . L'expérience consiste à laisser tomber un grand nombre de fois l'aiguille sur le parquet et à compter le nombre de fois où l'aiguille chevauche une des lignes: c'est une approche statistique, le caractère chaotique de la chute de l'aiguille rendant l'expérience parfaitement aléatoire. Par ailleurs, un calcul simple donne la probabilité pour que l'aiguille coupe une ligne:

$$P = \frac{2L}{\pi D}$$

Selon un principe bien connu, si l'on répète l'expérience un grand nombre de fois, le résultat statistique doit tendre vers la prévision probabiliste et en constitue donc une évaluation. Connaissant donc  $P$ ,  $D$  et  $L$ , on peut ainsi estimer la valeur numérique de  $\pi$ . La précision de ce résultat est directement liée au nombre d'expériences réalisées: à l'exclusion des erreurs systématiques (par exemple des fluctuations de  $L$  liées à la qualité du plancher), on peut donc à la limite avoir une précision infinie si le nombre d'expériences tend vers l'infini. Ceci démontre que, pour peu que l'on parvienne à trouver une méthode astucieuse, il est tout à fait possible d'évaluer une grandeur avec une excellente précision sans faire appel à un développement déductif reposant sur des lois déterministes plus ou moins bien connues. Historiquement, il s'agit là de la première méthode stochastique.

Un cas d'école plus connu est l'évaluation du même nombre  $\pi$  en choisissant aléatoirement un point à l'intérieur d'un carré de côté  $a$  et à compter le nombre de points se situant à l'intérieur du cercle de diamètre  $a$  inscrit dans ce carré. Statistiquement, la fraction des points effectivement situés sur le disque

doit tendre vers la probabilité calculée pour qu'un point se retrouve sur ce disque. Elle n'est autre que le rapport entre l'aire du disque et celle du carré soit  $\pi/4$ .

Bien sûr, ces méthodes dévoilent toute leur puissance lorsqu'elles sont exécutées par des ordinateurs permettant de réaliser un très grand nombre de tirages pseudo aléatoires. A titre d'exemple, la figure 25 présente l'estimation de  $\pi$  par la méthode de Buffon simulée par ordinateur.

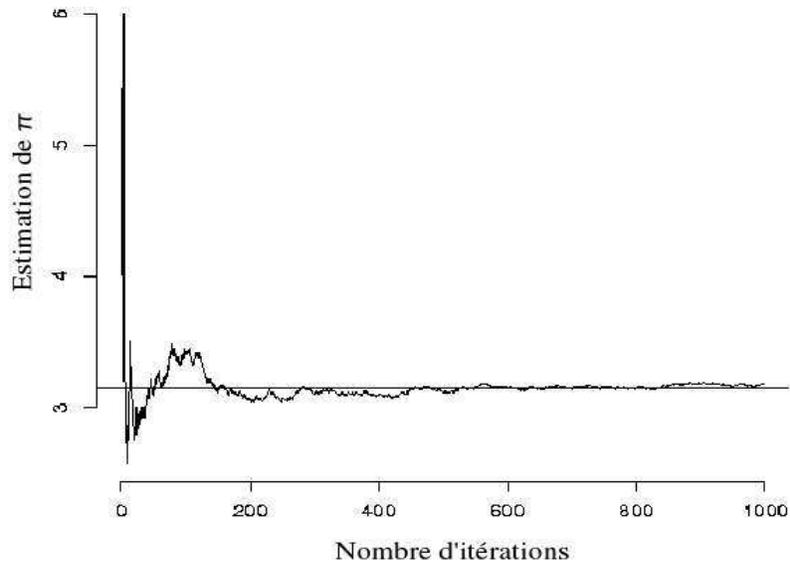


Figure 25: Estimation de  $\pi$  par la méthode de Buffon, assistée par ordinateur. La valeur calculée évolue en fonction du nombre d'itérations pour converger vers 3,1797 au 1000<sup>ème</sup> point [Tiemann].

C'est d'ailleurs l'avènement de l'informatique (à partir de 1945) qui a popularisé ces techniques précédemment nommées « d'échantillonnage statistique » avant que la désignation « Monte-Carlo » ne soit imposée par les pionniers de leur implémentation informatique. Dans son autobiographie, Stanislas Ulam raconte: « *Après la guerre, John [von Neumann] et moi avons commencé à discuter des possibilités d'utiliser les ordinateurs de façon heuristique, pour essayer d'obtenir quelques lumières sur des questions de mathématiques pures. En produisant des exemples et en observant les propriétés de certains objets mathématiques, on peut espérer obtenir des éléments de réponse quant au comportement des lois générales* » [DicSc]. En effet, la connaissance des équations régissant certains phénomènes ne permet pas nécessairement de les résoudre. Au-delà du calcul numérique que l'on utilise quand on ne connaît pas de résolution analytique, il est possible de faire de la prospection par simulation numérique assistée par ordinateur.

Par exemple, les méthodes déterministes de calcul numérique d'intégrales fonctionnent parfaitement pour les fonctions dépendant d'un nombre limité de variables. Or, en physique, il est très fréquent que ce nombre, égal au nombre de degrés de liberté, rendent ces méthodes impuissantes. Et c'est dans ce genre de cas que les méthodes stochastiques deviennent très efficaces. On peut ainsi raisonnablement penser qu'il en sera de même si l'on souhaite étudié un système atomique complexe, c'est-à-dire

comptant un grand nombre de constituants donc de degrés de liberté.

### c) Monte-Carlo Metropolis

En physique, la technique Monte-Carlo la plus connue est sans doute la méthode mise au point par Nicholas Metropolis et ses collaborateurs [Metropolis1-2]. Elle s'illustre de façon simple en considérant un réseau bidimensionnel de spins d'Ising: à chaque noeud d'un réseau carré est attaché un spin pouvant prendre les valeurs +1 ou -1. On se limite à une énergie d'interaction  $J$  entre premiers voisins, que l'on choisira ici positive. L'hamiltonien du système de spins s'écrit donc:

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$$

La notation  $\langle i,j \rangle$  signifie que l'on somme les interactions sur tous les spins  $s_i$  et  $s_j$  premiers voisins deux à deux.

Étant donnée l'interaction  $J$  positive, on comprend sans faire de calcul que l'état d'équilibre d'un tel système, celui qui minimise cette énergie, est celui où les spins sont tous antiparallèles deux à deux. Il existe d'ailleurs deux configurations réalisant cette condition. Mais ces configurations, idéales, ne sont pas forcément celles qu'on observerait sur un système réel: ne peut-on pas explorer les configurations accessibles et évaluer leur importance statistique, c'est-à-dire leur poids sur les moyennes macroscopique ? C'est très précisément ce que réalise une procédure Monte-Carlo Metropolis: le point de départ est une configuration choisie arbitrairement, par exemple initialisée aléatoirement, puis on fait évoluer le système par marche aléatoire en obéissant à des règles prédéfinies. Tout d'abord, on calcule l'énergie totale du système. Puis on choisit aléatoirement un spin, que l'on envisage de retourner: on calcule la variation d'énergie  $\Delta E$  qu'impliquerait ce léger changement. Si elle est négative, alors on considère que c'est une évolution élémentaire spontanée et on accepte ce retournement (« acceptance unité »). Si elle est positive, alors, plutôt que de simplement refuser ce changement, on le soumet à une « acceptance »  $A$ , c'est-à-dire une probabilité d'être acceptée ou non:

$$A = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température (en Kelvin).

Ne pas refuser *a priori* une configuration qui augmente l'énergie totale sert à visiter l'espace des phases sans se limiter à un minimum local. Par contre, l'acceptance s'appuie sur des considérations statistiques qui rendent malgré tout réaliste (statistiquement importante) la configuration adoptée.

Cette procédure est répétée en boucle, jusqu'à ce qu'on observe une convergence ou à défaut un mode périodique. Ainsi, sans faire de calcul déterministe, on peut faire évoluer un système vers l'équilibre et en déduire des propriétés macroscopiques (ici l'aimantation).

A chaque « pas Monte-Carlo », il a été fait appel à un ou deux tirages aléatoires: un pour déterminer le spin à retourner et éventuellement un second pour le comparer à l'acceptance.

Dans l'algorithme de Metropolis, l'acceptance vaut 1 pour  $\Delta E$  négatif et  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  pour  $\Delta E$  positif.

C'est sur elle que porte la modélisation et l'on peut la modifier suivant l'application visée, mais cet aspect sort de notre propos. De même, on peut essayer d'optimiser la simulation en choisissant judicieusement le spin à retourner donc la configuration à envisager: c'est ce que l'on appelle l'« échantillonnage selon l'importance » [Newman]. Sans plus entrer dans le détail, il s'agit d'essayer de tester les configurations qui auront le poids statistique le plus important sur l'ensemble des propriétés du système. En effet, il est juste mais peu efficace de tester fréquemment des configurations qui ont toutes les chances d'être refusées. Cette exigence d'importance statistique doit rester à l'esprit des développeurs de logiciels stochastiques et prend des formes diverses suivant le problème étudié.

#### d) Monte-Carlo cinétique

Les simulations Monte-Carlo Metropolis et ses variantes explorent donc l'espace des phases d'un système donné en satisfaisant à la règle d'« échantillonnage selon l'importance » et en faisant appel à une acceptance. Mais ces méthodes envisagent des changements de configurations qui ne sont pas forcément réalistes (sauf dans le cas particulier du spin): si les configurations initiales et finales sont vraisemblables, rien ne permet de dire si le passage de l'une à l'autre est réaliste. Autrement dit, ce « voyage » dans l'espace des configurations ne correspond pas nécessairement à un processus d'évolution vraisemblable. Or, si ces techniques s'appliquent parfaitement à des systèmes dont on cherche l'équilibre, elles semblent inadaptées à des systèmes durablement hors équilibre tel un matériau en cours de croissance sur un substrat. Non seulement il y a un apport régulier de matière donc modification de l'espace des phases, mais en plus les mécanismes élémentaires régissant l'évolution du système [II-1-d] prennent ici une importance cruciale par leurs effets cinétiques, bien au-delà du simple bilan thermodynamique entre deux configurations envisagées.

Il est malgré tout possible d'élaborer des méthodes de simulation stochastiques prenant en compte ces mécanismes et décrivant une évolution réaliste du système étudié. L'espace des phases n'étant plus statique, il convient de parler ici d'un espace des configurations, ou encore d'un champ du possible, à explorer en s'inspirant de l'algorithme Monte-Carlo Metropolis. En physique du solide particulièrement, les mécanismes peuvent être vus comme des mouvements rapides d'atomes (ou groupements d'atomes) d'une position privilégiée à une autre, sans se soucier des positions intermédiaires. Le reste du temps, les atomes restent dans ces minima locaux d'énergie potentielle pendant des durées comparativement beaucoup plus grandes. Par contre, il est indispensable de connaître le maximum d'énergie atteint par le système au cours d'un tel « saut ». En effet, cela donne l'énergie d'activation  $E_m^\ddagger$  du mécanisme en question: elle est une mesure directe de son importance statistique, pilotée par la cinétique. Ceci est formalisé par la loi d'Arrhenius, donnant la probabilité par unité de temps d'observer un mécanisme, noté  $\lambda_m$ .

$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{E_m^\ddagger}{k_B T}\right)$$

Typiquement, la barrière d'activation  $E_m^\ddagger$  est significativement plus forte que l'énergie thermique  $k_B T$  disponible pour la franchir, d'où la décroissance exponentielle de la probabilité d'occurrence du

mécanisme. C'est également pour cette raison que les atomes ou groupements d'atomes restent plus longtemps dans les états métastables. Le paramètre  $\nu$  est appelée « fréquence de tentative » (« attempt frequency » en anglais): de l'ordre de  $10^{12}$  Hz, elle pondère le terme exponentiel et donne ainsi l'échelle de temps des mécanismes élémentaires [Newman]. Elle dépend de l'environnement des atomes impliqués et peut être directement reliée à un mode vibrationnel d'un groupement moléculaire. Mais souvent, elle est considérée uniforme et stationnaire car les variations entre les probabilités  $\lambda_m$  sont essentiellement dues aux différences entre énergies d'activation des différents mécanismes plutôt qu'à  $\nu$ .

Le rapport entre les probabilités de deux mécanismes opposés (l'un annulant l'autre) satisfait à la condition de bilan détaillé, nécessaire à l'établissement d'une distribution de Boltzmann à l'équilibre [Newman]. De plus, ce type de simulation est parfaitement ergodique. Ainsi sont posées les bases d'un algorithme Monte-Carlo cinétique (ou dynamique), les probabilités d'occurrence  $\lambda_m$  remplaçant l'acceptance  $A$  évoquée précédemment. On aurait pu adopter une autre acceptance, mais utiliser  $\lambda_m$  présente plusieurs avantages: un efficacité calculatoire accrue par rapport à une acceptance non-pondérée par la « fréquence de tentative » ainsi qu'une mise à l'échelle de temps des pas Monte-Carlo. Cette dernière propriété est particulièrement intéressante car elle confère à chaque pas Monte-Carlo la signification d'une durée réelle, de l'ordre de  $1/\lambda_m$ . Cette durée, variable suivant le mécanisme, se distingue des incréments de temps arbitraires et souvent fixes de la dynamique moléculaire ou des simulations macroscopiques. On peut interpréter cette durée comme le temps de réalisation du mécanisme considéré. C'est pourquoi on appelle parfois cette méthode « Monte-Carlo à temps continu ». Il s'ensuit qu'il est dans ce cas impossible de « manquer » un mécanisme à cause d'un incrément de temps trop grand. Par contre, cela oblige à prévoir et évaluer toutes les possibilités d'évolution, ce qui rend plus difficile le travail de développement.

Dans toutes les déclinaisons de la méthode Monte-Carlo cinétique, les barrières d'activation peuvent être évaluées, en cours de simulation, par des modèles plus ou moins évolués [Newman] (barrières de Kawasaki [Favrin], comptage de liaisons [Newman]) ou, préalablement, par des calculs quantiques [Jeloaica1] [Estève]. Dans ce dernier cas, la précision est meilleure. Il faut alors réaliser un catalogue d'énergies d'activation pour des mécanismes prédéfinis, donc en nombre toujours limité. Ainsi, le choix des mécanismes pertinents, c'est-à-dire statistiquement importants, peut s'avérer délicat.

## e) Bilan

Différentes approches mésoscopiques permettent d'aborder les propriétés macroscopiques des oxydes à fortes permittivités tout en gardant un traitement à l'échelle atomique. Certaines d'entre elles s'adaptent particulièrement bien à l'étude de leur croissance, phénomène intrinsèquement hors équilibre. Ainsi si la dynamique moléculaire peut traiter des systèmes plus étendus que les méthodes quantiques, le gain en taille est limité (de l'ordre de 100 000 atomes contre 100 pour les méthodes quantiques) et les aspects cinétiques restent en grande partie inaccessibles. Les techniques Monte-Carlo peuvent atteindre des dimensions beaucoup plus importantes avec plusieurs millions d'atomes. En outre, les méthodes Monte-Carlo cinétiques paraissent particulièrement pertinentes pour l'étude de la croissance de matériaux. Certes la précision est moindre mais cela peut être compensé par divers moyens: on peut par exemple alterner simulations Monte-Carlo cinétiques et calculs de dynamique moléculaire. Les structures schématiques provenant des simulations Monte-Carlo cinétiques sont alors affinées en

réalisant par exemple une relaxation. Mais dans ce cas, même si les durées accessibles sont plus grandes, la taille du système sera forcément limitée par le calcul de dynamique moléculaire. Une autre méthode consiste à utiliser un algorithme cinétique à grande échelle et à temps continu reposant sur des mécanismes réactionnels élémentaires dont les énergies d'activation proviendront de la littérature, de calculs quantiques ou d'étalonnage sur des données expérimentales. De cette façon, en inscrivant le développement d'un tel simulateur dans une stratégie multi échelles, il paraît possible d'obtenir un outil prédictif puissant, capable d'explorer les configurations interfaciales, de reproduire les différents régimes de croissance et à terme d'optimiser le procédé industriel d' « Atomic Layer Deposition ».

### 3) Simulations macroscopiques

#### a) Généralités

La simulation macroscopique reste populaire dans le milieu industriel: bien implantée, souvent conviviale et très efficace, elle reste la méthode reine du point de vue de l'ingénieur. Elle couvre le domaine des grandes dimensions et durées. Concrètement, la matière est généralement considérée comme un milieu continu et les espèces chimiques sont traitées par le biais de leur concentration plutôt que de façon particulière. Ainsi, on peut représenter des objets comme la grille entière d'un MOSFET, ou même la chambre d'un réacteur ALD. Des réactions chimiques peuvent être implémentées. De même, un modèle de transport peut être utilisé pour modéliser les fluides par exemple.

Généralement, face la complexité formelle du problème on réalise une discrétisation de l'espace et du temps. Ainsi, il est possible d'utiliser des algorithmes numériques puissants pour résoudre un grand nombre d'équations couplées. La précision, mais aussi la lourdeur du calcul, dépendra étroitement de la finesse de discrétisation. Cet outil de résolution, connue sous le nom générique de « Méthode des Éléments Finis », est largement utilisé en physique « macroscopique »: thermique, dynamique des fluides, électromagnétisme...

#### b) Contributions

La croissance d'oxydes à fortes permittivités peut être étudiée par simulation macroscopique. D'un point de vue industrielle, elle est incontournable car des expériences réelles répétées peuvent s'avérer très coûteuses. Ainsi, il est possible de tester virtuellement son « savoir-faire » avant de le mettre réellement en oeuvre. Mieux, la simulation permet de se placer dans des conditions qu'on ne saurait pas créer ou même envisager.

Les modèles de surface sont bien-sûr fondamentalement moins précis que les supercellules des méthodes quantiques mais sont beaucoup plus étendus. Toutefois, la modélisation macroscopique d'un substrat Si/SiO<sub>2</sub> par exemple, et en particulier sa réactivité ou sa teneur en sites d'accrochages, peut se faire d'après des considérations microscopiques [Zhuravlev]. Une autre méthode consiste à modéliser la capacité d'accrochage d'un précurseur sur le substrat par un « coefficient effectif de collage », calibré sur des données expérimentales [Jacobs] ou évalué d'après un étude *ab initio* [Kersch] [Prechtl].

Le modèle de transport peut reposer sur une simulation de dynamique des fluides [Jacobs] ou un transport balistique simulé par Monte-Carlo [Kersch]. Par ailleurs, les réactions éventuellement mises

en jeu sont traitées par des équations de cinétique chimique.

La géométrie du substrat est elle aussi représentable et constitue un grand avantage de la simulation macroscopique puisqu'elle est la seule méthode capable de tester l'uniformité d'un dépôt au niveau du dispositif ou de la plaque de silicium. Ceci est crucial si l'on souhaite par exemple réaliser un dépôt d'oxyde dans des tranchées pour la fabrication de DRAM: leur rapport d'aspect peut actuellement dépasser 20 [Precht] et devrait atteindre 100 dans un futur proche.

La simulation macroscopique est une méthode particulièrement tournée vers l'expérimentation: c'est le dernier maillon d'un éventail de techniques ayant chacune son échelle d'espace et temps, et donc son domaine d'application. Elle peut simuler des expériences sur des durées réalistes mettant en scène des objets macroscopiques. Cela permet d'étudier virtuellement la cinétique de croissance, l'uniformité locale et globale des couches, la sensibilité aux paramètres thermodynamiques, l'influence des précurseurs utilisés... tout ceci afin d'optimiser le procédé.

Bien-sûr la qualité des résultats dépendra intimement des modèles utilisés et une précision accrue implique également un temps de calcul plus important. Une fois de plus, il faut noter la capacité de cette méthode à s'imbriquer avec les autres: paramètres provenant de calculs *ab initio*, calibration sur donnée expérimentales... C'est pourquoi nous l'évoquons comme un acteur important dans une approche multi échelles, même si ces contributions peuvent paraître éloignées de nos préoccupations microscopiques.

#### 4) Méthodes de caractérisation et données expérimentales disponibles

*Nous allons ici passer en revue les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux « high-k », en accordant une attention particulière à toute source potentielle d'information sur leurs propriétés structurales. Nous ferons ainsi un inventaire des techniques expérimentales actuellement disponibles, en mettant en exergue celles qui seront utiles à la conception et à la validation d'un outil de simulation atomistique. Cet état des lieux permet aussi de réaliser un choix stratégique: au cours de cette thèse, l'abondance progressive de résultats concernant  $\text{HfO}_2$  a naturellement orienté nos travaux vers cet oxyde, tout en gardant une méthode générique, aisément transposable à d'autres matériaux. Sauf mention contraire, les caractérisations des couches d'oxydes sont réalisées après dépôt et hors réacteur. Ceci implique une inévitable mise à l'air libre des échantillons avant les mesures. Il faudra en tenir compte lors de leur interprétation.*

##### a) Méthodes optiques

L'ellipsométrie permet de mesurer l'épaisseur, l'indice de réfraction et les indices d'extinction d'une couche de matériau de façon non destructive. Une onde lumineuse monochromatique, polarisée linéairement, est émise vers l'échantillon. En supposant connues les indices de réfraction de la silice et de l'oxyde déposé, on peut déduire des changements de polarisation des ondes réfléchies l'épaisseur locale de la couche superficielle. Dans ce cas, le terme ellipsométrie est quelque peu abusif; reflectométrie serait plus juste. En réalisant plusieurs mesures uniformément réparties sur l'échantillon, on peut quantifier l'uniformité globale sous la forme:

$$U_g = \frac{\langle e \rangle}{\Delta e}$$

où :  $\langle e \rangle$  est la moyenne statistique des mesures d'épaisseur locale  
 $\Delta e$  est l'écart entre la plus petite et la plus grande mesure

Si l'oxyde est déposé sur  $\text{SiO}_2$ , on peut préalablement mesurer son épaisseur aux mêmes points afin d'obtenir ensuite l'épaisseur de la seule couche d'oxyde « high-k ». Mais dans ce cas, on suppose implicitement qu'il n'y a pas recroissance de silice interfaciale. Les épaisseurs mesurées, typiquement inférieures à 5 nm, exigent des résolutions de l'ordre du dixième de nanomètre.

Une autre méthode optique, la spectroscopie infrarouge, permet de prospector les liaisons chimiques. En effet, un rayonnement polychromatique, de longueurs d'onde comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  est utilisé pour exciter les modes de vibrations des liaisons ou groupes d'atomes. Le spectre du rayonnement réfléchi ou transmis permet ainsi d'identifier certaines liaisons ou fonctions chimiques et d'en quantifier l'abondance. On peut ainsi caractériser la contamination par des résidus de ligands de précurseurs dans les couches (par exemple -Cl ou  $-\text{CH}_3$ ) ou encore en extraire la coordinance des atomes, représentative de la structure cristalline et de la morphologie du matériau.

De plus, cette méthode peut être appliquée *in situ*, dans les premiers stades de dépôt. Dans ce cas, on peut identifier des états de chimisorption des précurseurs par confrontation des spectres expérimentaux avec les spectres calculés par exemple par DFT. De la même façon, il est possible de caractériser finement la réactivité du substrat initial en fonction de sa préparation préalable au dépôt. Cette dichotomie peut donc fournir des indications très précieuses sur les mécanismes élémentaires de croissance qui nous intéressent.

## b) Microscopies

Les microscopies à sondes locales utilisent des pointes asservies ultra fines qui balayent une surface pour en donner une représentation. L'asservissement peut se faire grâce à un courant tunnel passant entre la pointe et le substrat ou grâce aux interactions attractive et répulsive existant entre les atomes de la pointe et ceux du matériau examiné.

Le caractère isolant des couches diélectriques interdit tout recours à la microscopie par effet tunnel. Par contre, la microscopie à force atomique est parfaitement adaptée: elle permet de mesurer les variations topographiques avec une résolution verticale pouvant atteindre le dixième de nanomètre et une résolution horizontale de l'ordre de 10 nm (liée à la finesse de la pointe). Sans atteindre l'échelle atomique, on peut toutefois réaliser d'excellentes mesures de rugosité tant sur  $\text{SiO}_2$  que sur une couche à forte permittivité. De plus, une utilisation en mode percussif permet de s'affranchir des problèmes liés à la présence de marches ou à une éventuelle monocouche d'eau superficielle à cause de la mise à l'air de l'échantillon.

La microscopie électronique, méthode très utilisée en physique du solide, est bien entendu largement utilisée pour la caractérisation des diélectriques à fortes permittivités. Rappelons que cette technique utilise des électrons en lieu et place des photons de la microscopie optique traditionnelle. En accélérant fortement les électrons, par des tensions pouvant approcher le megavolt, on leur confère une longueur d'onde de de Broglie inférieure à celle des photons visibles. En repoussant ainsi les limites de la diffraction, on peut observer des détails de l'ordre de 0,1 nm en transmission, technique offrant les meilleures résolutions. Celle-ci nécessite l'amincissement de l'échantillon ce qui peut introduire des

artefacts. Le cliché de diffraction correspond à l'espace réciproque du matériau observé et une personne exercée peut en déduire sa morphologie, sa (ses) structure(s) cristalline(s) et même les défauts cristallins. On peut aussi projeter sur un écran fluorescent l'image (dans l'espace réel) de la lame observée. Pour notre étude, cette technique peut donner de multiples informations: épaisseurs de silice et d'oxyde, état cristallin de la couche, rugosité de surface et d'interface.

### c) Analyses par rayons X

La fluorescence X utilise un faisceau de rayons X en incidence rasante c'est-à-dire typiquement avec un angle de l'ordre du dixième de degré. Ce sont donc les atomes superficiels (jusqu'à 3 nm de profondeur) qui sont excités par arrachage d'un électron de coeur. Par réarrangement de leur nuage électronique, ils émettent des photons dont les énergies caractérisent les éléments présents. Typiquement, cette technique peut ioniser les éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 15 et en donner une analyse qualitative et quantitative. Il est ainsi possible d'avoir une bonne précision (environ 1%) pour des éléments relativement lourds comme Zr, Hf. Par contre, les teneurs en contaminants tels Cl ou C provenant des ligands des précurseurs souffriront d'une plus grande incertitude (environ 10%).

On peut aussi utiliser un faisceau X monochromatique pour étudier sa diffraction par le matériau étudié et obtenir des renseignements sur sa structure cristallographique. Cette technique reposant sur la loi de Bragg, on peut faire varier soit l'angle d'incidence, soit la longueur d'onde, afin de mesurer directement les distances séparant les plans d'atomes et en déduire divers paramètres cristallographiques de la même façon que par microscopie électronique en transmission. S'il n'est pas possible ici d'obtenir une image réelle de la configuration atomique, cette méthode complémentaire présente l'avantage de ne pas exiger l'opération délicate d'amincissement de l'échantillon.

La réflectométrie des rayons X utilise un faisceau X faiblement divergent en incidence rasante variable sur un échantillon plan [VanderLee]. Sous très faible incidence, la réflexion est totale. Au-delà d'un angle critique, une partie du faisceau pénètre la couche d'oxyde et se réfléchit sur l'interface oxyde-substrat pour ressortir de l'échantillon et interférer avec la partie réfléchiée par la surface supérieure (Figure 26).

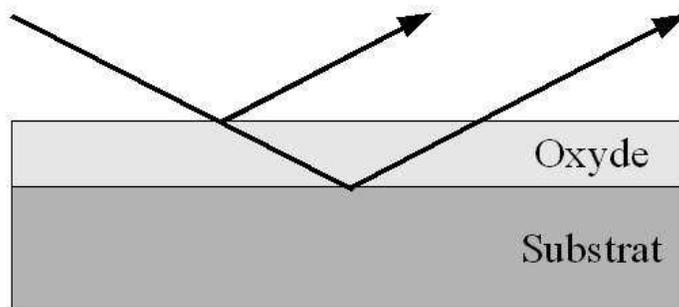


Figure 26: Illustration simple du principe de la réflectométrie X; en dessous d'une incidence critique caractéristique de la densité de l'oxyde, un rayonnement X incident est divisé par la surface supérieur, donnant ainsi des interférences comme le ferait une lame mince.

La valeur de l'angle critique permet de remonter à la densité de l'oxyde, celle de l'interfrange à l'épaisseur de l'oxyde et aux rugosités de surface et d'interface. La différence de densités électroniques – donc d'indices optiques – entre la silice et le silicium est insuffisante pour les distinguer par cette technique.

Dans la spectroscopie des photoélectrons X, les rayons X sont utilisés pour extraire des électrons d'un matériau par effet photoélectrique. On ne s'intéresse pas ici à la fluorescence mais à ces photoélectrons, qui sont ensuite accélérés, focalisés et envoyés dans un analyseur pour en déterminer le spectre. Connaissant l'énergie des photons X incidents, le travail de sortie des électrons et leurs énergies cinétiques mesurées, on peut en déduire les énergies qu'ils avaient dans le matériau analysé. De cette façon, on peut identifier la nature des atomes ayant émis les électrons à l'origine d'un pic sur le spectre. L'analyse des modifications des pics (déplacement chimique, forme) renseigne sur l'environnement de l'élément considéré, la nature des liaisons chimiques. On peut également quantifier l'abondance des espèces rencontrées ou encore déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde. C'est le libre parcours moyen des électrons qui conditionne leur sortie et qui limite donc cette technique aux faibles épaisseurs, c'est-à-dire quelques nanomètres. Dans cette gamme, la profondeur d'analyse peut être modifiée en agissant simplement sur l'angle d'incidence du faisceau X. Concrètement, on pourra déterminer par cette technique l'épaisseur de la silice interfaciale, sous une couche ultra mince d'oxyde « high-k ». L'utilisation d'un rayonnement synchrotron plutôt qu'une source conventionnelles rend la technique plus performante: meilleur rendement de photoionisation (donc intensités des pics accrues) et résolution en énergie abaissée à 150 meV [Renault]. Dans tous les cas, il faudra procéder à un nettoyage non-destructif de l'échantillon afin d'éliminer la contamination de la surface due à la mise à l'air libre.

L'effet Auger peut avoir lieu lorsqu'un électron de coeur d'un atome a été arraché par rayons X ou par bombardement d'électrons. Il se produit donc en compétition avec le phénomène de fluorescence reposant sur le réarrangement de la totalité des électrons avec émission d'une série caractéristique de photons. Or, le premier photon émis, généralement dans la gamme X, peut à son tour éjecter un électron du nuage appelé électron Auger. La spectroscopie des électrons Auger consiste à analyser ces électrons afin d'obtenir des informations sur la composition chimique d'un matériau: abondance des éléments et liaisons chimiques. Cette technique complémentaire possède une résolution latérale de quelques dizaines de nanomètres et une résolution verticale de l'ordre du nanomètre.

#### **d) Analyses par faisceaux d'ions**

La spectroscopie de masse des ions secondaires repose sur la pulvérisation des atomes superficiels d'un échantillon par un bombardement d'ions dits primaires de quelques keV. Les ions secondaires, émis par le matériau, sont analysés par spectrométrie de masse au cours de l'abrasion: leur rapport masse/charge est caractéristique de leur nature et on peut quantifier leur concentration. Ces mesures concernent autant la surface que le matériau massif puisque, au cours du temps, l'échantillon est érodé par la technique elle-même. On peut ainsi obtenir des profils de concentration des différents éléments de la couche en fonction de la profondeur pour peu que l'on connaisse la vitesse d'abrasion par un étalonnage approprié. Si cette vitesse est suffisamment faible et bien connue, la méthode présente une bonne résolution en profondeur mais ne rend pas compte des hétérogénéités surfaciques.

Par opposition, la technique de diffusion d'ions à basse énergie utilise un faisceau ionique de gaz inerte

faiblement énergétique (par exemple faisceau  $\text{He}^+$  à quelques keV). Contrairement à la technique précédente, l'interaction est élastique et l'analyse porte sur les ions rétrodiffusés: il n'y a pas (ou peu) abrasion de la couche. De plus, la nature et la faible énergie des projectiles qui pourraient pénétrer le matériau, rend très probable leur capture ou leur neutralisation. Ainsi, cette technique se limite à la couche atomique superficielle dont on peut alors déterminer la composition en mesurant la perte d'énergie des ions rétrodiffusés. La gamme de masse prospectée et la résolution sont ajustables par le choix des ions primaires utilisés et par l'énergie du faisceau. Afin d'avoir des mesures caractéristiques de la surface du matériau, il faut au préalable nettoyer l'échantillon. Il est possible d'effectuer un balayage de l'échantillon afin d'explorer finement la configuration de la surface: en particulier, il est possible de quantifier le recouvrement du substrat par les précurseurs métalliques à l'issue des tout premiers cycle d'ALD.

Si l'on augmente l'énergie des projectiles tout en conservant une interaction élastique (par exemple faisceau  $\text{He}^+$  à quelques milliers de keV), la technique prend le nom de rétrodiffusion de Rutherford. Dans ce cas, l'abrasion peut devenir importante et l'analyse de la surface beaucoup moins précise. De plus, la résolution latérale est de l'ordre du millimètre. Par contre, il est alors possible de déterminer la composition du matériau en profondeur avec une résolution verticale de quelques nanomètres.

Avec les mêmes projectiles et gamme d'énergie, on peut en outre doser l'hydrogène présent dans les couches d'oxydes en mesurant l'abondance des protons émis par l'échantillon sous bombardement ionique. Mais ceci ne renseigne pas sur la nature chimique de l'hydrogène dans le matériau.

Avec des ions primaires plus petits, comme les deutons, on peut mesurer la concentration absolue d'un élément léger tel l'oxygène. Un deuton énergétique entre en collision avec un noyau d'oxygène, quel que soit son environnement chimique. A la suite d'une réaction nucléaire, on peut identifier l'élément, ainsi que son état isotopique et son abondance dans le matériau par sa signature radioactive. On peut ainsi doser un isotope à la partie par million près, en profondeur avec une résolution de l'ordre du nanomètre. En outre, grâce à cette technique, on peut par exemple marquer l'oxygène d'un recuit pour le différencier de l'oxygène apporté par le précurseur ALD, et obtenir un profil de concentration en profondeur qui tienne compte de l'isotope [Morais] [Bastos].

### e) Récapitulatif

Le tableau de la figure 27 rappelle les différentes techniques précédemment exposées et les renseignements qu'elles peuvent apporter. Certaines peuvent à première vue paraître redondantes mais doivent plutôt être considérées comme complémentaires: pour des raisons pratiques, de résolution, de préparation de l'échantillon, une méthode peut être limitée à un domaine au delà duquel ses performances diminuent. Par la combinaison de plusieurs techniques, on peut étendre ce domaine mais aussi confronter les approches et détecter d'éventuelle anomalies.

Nous n'avons volontairement pas évoqué les méthodes permettant de caractériser les propriétés macroscopiques des oxydes à fortes permittivités pour nous concentrer sur celles qui peuvent donner des renseignements sur les mécanismes et la cinétique de croissance par des données cristallographiques ou chimiques.

Technique de caractérisation	Informations apportées
Éllipsométrie	Épaisseurs de silice (avant dépôt uniquement) et d'oxyde « high-k »
Spectroscopie IR	Liaisons chimiques présentes, état cristallographique global
Spectroscopie IR <i>in situ</i>	États chimiques des précurseurs chimisorbés, réactivité du substrat, mécanismes élémentaires de croissance
Microscopie à Force Atomique	Rugosité de surface
Microscopie Électronique en Transmission	Morphologie, cristallographie, défauts, imagerie, rugosités de surface et d'interface (sur échantillon aminci)
Fluorescence X	Composition chimique de la surface
Diffraction X	Cristallographie (sans nécessiter d'amincissement)
Réflectométrie X	Densité de l'oxyde « high-k », rugosités de surface et d'interface (impossible de distinguer Si de SiO <sub>2</sub> )
Spectroscopie des Photoélectrons X	Composition et liaisons chimiques de la surface, mesure de l'épaisseur de silice interfaciale (après dépôt)
Spectroscopie des Électrons Auger	Analyse en profondeur des liaisons chimiques
Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires	Composition chimique globale en fonction de la profondeur
Diffusion d'Ions à Basse Énergie	Composition globale de surface, notamment recouvrement
Rétrodiffusion de Rutherford	Composition globale, stoechiométrie (en profondeur)
Abondance des Protons Émis	Dosage de l'élément H
Analyse par Réaction Nucléaire	Dosage des isotopes de l'élément O, possibilité de traçage

Figure 27: Techniques de caractérisation utilisables pour l'étude des propriétés structurales et de croissance des oxydes à fortes permittivités déposés sur Si/SiO<sub>2</sub>.

La plupart de ces données, microscopiques ou mésoscopiques, sont raisonnablement accessibles à un modèle atomistique à grande échelle. De telles simulations pourront donc être confrontées aux mesures réalisées. Mais il serait hâtif et sans doute peu fécond d'utiliser ces résultats expérimentaux sans leur porter un regard critique. C'est pourquoi, de notre point de vue et sans pour autant rentrer dans le détail, il nous est apparu important de connaître leurs origines, leurs domaines de validité et leurs limitations.

## 5) Stratégie multi échelles

En guise de conclusion à ce chapitre, nous pouvons mettre en évidence l'idée sous-jacente de stratégie multi échelles. Car nous avons fait plus qu'un simple inventaire des différentes approches possibles. De la mécanique quantique à l'expérimentation, du microscopique au macroscopique, chacune des méthodes exposées a ses forces et ses faiblesses: les échelles d'espace et de temps accessibles d'une part et la précision absolue d'autre part.

Si l'on peut considérer, dans l'absolu, que les méthodes quantiques sont les plus précises, il faut concéder qu'en pratique elle ne s'appliquent qu'à des systèmes simples et sur des durées courtes. Dans notre étude, leurs contributions porteront sur les mécanismes réactionnels élémentaires – au mieux quelques dizaines d'atomes évoluant pendant quelques picosecondes – et leurs énergies d'activation.

Les techniques mésoscopiques, de la dynamique moléculaire à la simulation macroscopique en passant

par les différentes méthodes Monte-Carlo, s'adressent à des systèmes plus complexes sur des temps plus longs. Ceci est rendu possible par l'utilisation de modèles plus ou moins raffinés, plus ou moins efficaces impliquant une perte inévitable de précision.

A l'autre extrémité du spectre méthodologique, l'expérimentation interroge la matière réelle et macroscopique. Si l'on peut parfois obtenir de cette façon des informations microscopiques, leur acquisition se fait sur des durées bien supérieures. Leur analyse nécessite alors des traitements, tels que la spectroscopie ou l'étude statistique, dont l'interprétation microscopique n'est pas toujours aisée. Parfois même, les résultats sont des mesures globales sans que l'on puisse connaître leurs variations locales, à l'échelle atomique.

Une cartographie schématique des méthodes est donnée sur la figure 28.

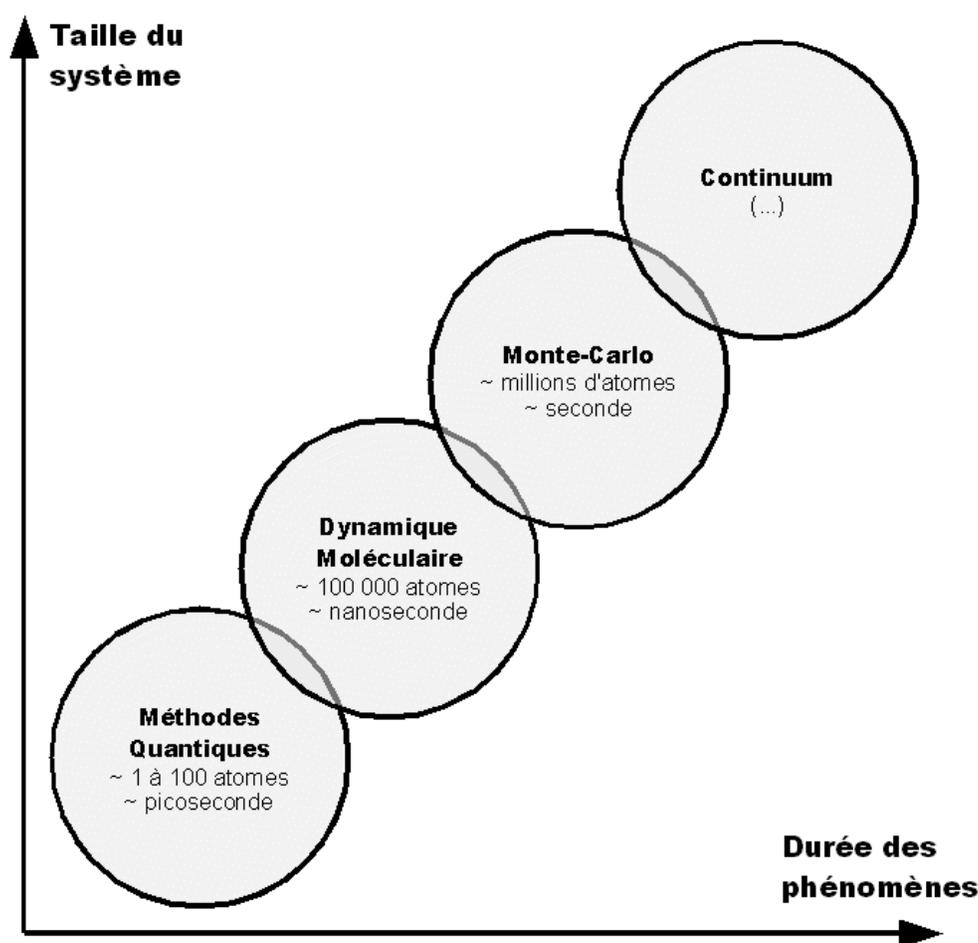


Figure 28: domaines d'échelles des différents groupes de méthodes.

Quelle approche adopter ? Faut-il par exemple mener des calculs quantiques très poussés avant de construire un simulateur mésoscopique que l'on confrontera finalement aux résultats expérimentaux ?

Ce travail séquentiel peut souffrir d'effets pervers. Par exemple, étudier un mécanisme réactionnel

élémentaire par DFT demande beaucoup d'effort et de temps. Or, rien ne garantit que ce mécanisme, une fois connu, sera ensuite prépondérant dans le simulateur mésoscopique. Ne vaudrait-il pas mieux mener ces deux travaux en parallèle et étudier par DFT les mécanismes suggérés comme statistiquement importants par un algorithme heuristique à plus grande échelle ?

C'est avec la conviction de l'efficacité d'une approche multi échelles que les travaux exposés ici ont été menés. Les différentes méthodes peuvent se nourrir les unes des autres, s'orienter et surtout s'éviter mutuellement de nombreuses impasses. Chacune à son échelle d'espace et de temps et à son niveau de précision apporte sa contribution à un édifice dont la complexité les dépasse toutes.

Le projet « Hike » du 5<sup>ème</sup> Programme Cadre de Recherche et Développement de l'Union Européenne s'inspire de cette démarche pour l'étude de la croissance d'oxydes à fortes permittivités sur silicium. En s'appuyant sur les données expérimentales disponibles, son but est de mettre au point des outils de simulation de l'échelle atomique à celle du réacteur. C'est dans ce contexte que nos travaux s'inscrivent.

L'algorithme Monte-Carlo cinétique présenté au chapitre 3 a été développé dans cet environnement: profitant des résultats de calculs quantiques et de données de caractérisation, il suggère à son tour de nouveaux mécanismes et tente d'expliquer les résultats expérimentaux (Figure 29).

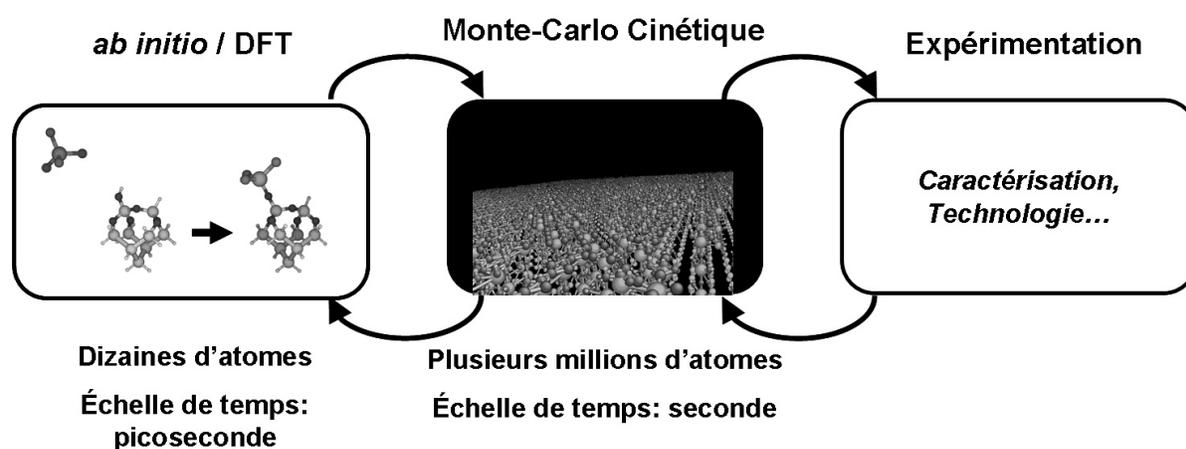


Figure 29: Intégration d'un algorithme Monte-Carlo cinétique mésoscopique au sein d'une approche multi échelles.

De cette façon, nous avons l'ambition de construire un outil performant, capable de générer des configurations atomiques vraisemblables, d'orienter les calculs quantiques vers les mécanismes prépondérants, de reproduire de façon réaliste les premiers cycles de croissance ALD et de réaliser à terme la jonction entre le microscopique et le macroscopique.



### III. ALGORITHME MONTE-CARLO CINÉTIQUE BASÉ SUR RÉSEAU

*Les deux premiers chapitres ont à la fois posé le contexte de notre étude et le cadre méthodologique. Celui-ci situe notre contribution au sein d'une stratégie multi échelles: le développement d'un algorithme Monte-Carlo original dont le but est de simuler la croissance d'oxydes à fortes permittivités à l'échelle mésoscopique et sur des durées comparables aux durées expérimentales. Notre logiciel existe en deux versions, l'une pour un oxyde de type  $MeO_2$  (Me étant Zr ou Hf; seules les énergies d'activation des mécanismes élémentaires diffèrent d'un matériau à l'autre) et l'autre pour l'alumine  $Al_2O_3$ , dont la structure cristallographique nécessite un algorithme dédié. Sauf mention contraire, c'est l'exemple de Zr/Hf qui sera utilisé pour présenter notre simulateur; c'est sa version la plus avancée. La structure de l'oxyde massif a fait l'objet d'une étude structurale préliminaire pour construire un modèle de représentation de la configuration atomistique, à la fois léger et précis, incluant plusieurs raffinements pour prendre en compte le substrat ou encore les aspects non cristallins du matériau. C'est ensuite la dynamique temporelle, à la base de l'évolution des configurations qui sera présentée, ainsi que diverses optimisations. L'intégralité des mécanismes réactionnels élémentaires seront décrits, en précisant ce qui a motivé leur intégration comme leur étude par DFT lorsqu'elle est disponible. Ainsi, du [III-2] au [III-5], nous aurons décrit la version Zr/Hf du simulateur. Les [III-6] et [III-7] concernent le cas de l'alumine, respectivement pour la modélisation de la configuration atomistique et les mécanismes réactionnels élémentaires propres à ce matériau. Enfin, nous exposerons une vue d'ensemble de la structure logicielle du simulateur, dans toutes ses versions, mettant en exergue sa généricité et donc sa portabilité.*



## 1) Choix méthodologique

### a) Monte-Carlo cinétique en temps continu

Avant de décrire l'algorithme en tant que tel, revenons succinctement sur la méthode choisie et le but visé. Nous souhaitons concevoir un outil prédictif pour la croissance d'oxydes à fortes permittivités, aussi générique que possible, rendant compte des aspects cinétiques et de leurs dépendances aux paramètres thermodynamiques. Basé sur les contributions à l'échelle atomique des méthodes quantiques, il doit rester capable de gérer jusqu'à plusieurs millions d'atomes afin de tendre vers l'échelle macroscopique pour se livrer à une confrontation avec des données expérimentales à cette échelle.

Le simulateur reposera donc sur une méthode Monte-Carlo: par des tirages aléatoires, il réalise une exploration de l'espace des phases d'un système. En utilisant la puissance brute d'un ordinateur dans une démarche heuristique et stochastique, on peut obtenir des informations diverses sans recourir à l'expérience réelle ou à un développement purement théorique, parfois hors de portée.

Le qualificatif « cinétique » signifie que cette prospection est volontairement pilotée par les aspects cinétiques, concrètement les barrières d'activations de mécanismes élémentaires. Cette variante des méthodes Monte-Carlo nous a semblé particulièrement adaptée à l'étude de la croissance d'un matériau, système ouvert et hors équilibre.

« En temps continu » vient préciser que l'acceptance choisie est une probabilité d'occurrence d'événement par unité de temps, construite d'après la loi d'Arrhenius pondérée par une fréquence de tentative. Chaque pas Monte-Carlo prend alors la signification d'une durée réelle et variable: à chaque pas, un et un seul événement se produit au bout d'une durée qui lui est spécifique. On évite ainsi une discrétisation arbitraire du temps. Ceci implique que l'on ne peut manquer aucun événement, si tant est qu'il est envisageable, c'est-à-dire correspondant à un mécanisme explicitement implémenté dans le code.

### b) Intégration au sein d'une approche multi échelles

Les mécanismes sont caractérisés par leurs énergies d'activation respectives. Plutôt que de les déterminer en cours de simulation, « à la volée », de manière systématique mais très approximative, nous avons choisi d'en déléguer le calcul aux méthodes DFT / *ab initio* afin d'avoir une précision bien supérieure pour chaque mécanisme particulier. En revanche, ceci nous contraint à prévoir explicitement tous les mécanismes que nous jugerons nécessaires, ou plus exactement, statistiquement importants. Les barrières des mécanismes les plus complexes, inaccessibles aux méthodes quantiques pourront être déterminées par étalonnage des simulations sur des données expérimentales.

L'algorithme Monte-Carlo aura donc pour première mission la mise en scène à échelle mésoscopique des premiers mécanismes réactionnels élémentaires, étudiés par méthode quantique, afin de reproduire ce qui est observé expérimentalement. En retour, il pourra suggérer l'étude quantique de nouveaux mécanismes, pressentis comme statistiquement importants, ou encore prédire l'incidence des conditions thermodynamiques sur la croissance d'une couche mince.

Le simulateur mésoscopique, ainsi inscrit dans une approche multi échelles, se voit pourvu de deux contributions directes: les méthodes quantiques à l'échelle microscopique et l'expérimentation à l'échelle macroscopique.

D'un point de vue stratégique, le fait de porter des efforts simultanément à différents niveaux crée une synergie entre les différentes approches, pouvant conduire après quelques cycles d'échanges à un outil multi échelles particulièrement puissant.

### c) Choix d'échelle

Le simulateur Monte-Carlo doit atteindre l'échelle mésoscopique pour interagir avec les contributions expérimentales telles que le taux de recouvrement, la cinétique de croissance, la morphologie des couches, les différentes rugosités... De plus, nous souhaitons établir un lien étroit avec les conditions thermodynamiques et les durées typiques du procédé « Atomic Layer Deposition » (ALD).

Un algorithme Monte-Carlo cinétique en temps continu reposant sur des mécanismes réactionnels élémentaires judicieusement choisis nous garantit l'accès à une échelle de temps suffisante. En outre, l'acceptance choisie prend une signification temporelle, établissant un lien direct avec le temps réel expérimental.

Par contre, une discrétisation spatiale est indispensable pour atteindre une taille suffisante. Elle doit toutefois rester compatible avec les données à l'échelle atomiques que sont les mécanismes élémentaires. Or, le caractère cristallin du substrat (Si ou SiO<sub>2</sub>) et des oxydes étudiés, qu'ils soient amorphes, monocristallins ou polycristallins, peut inspirer la méthode de discrétisation. Ceci est corroboré par le fait que les atomes ou groupes d'atomes, cristallins ou non, ont tendance à évoluer sur un substrat solide par sauts d'une position privilégiée à une autre. Ainsi, plutôt que de décrire la configuration du système par les coordonnées spatiales continues de chaque atome, il paraît opportun de faire appel à des coordonnées spatiales discrètes, des indices, dans un réseau capable de représenter approximativement la configuration atomistique du système.

## 2) Modélisation de la configuration atomistique

*Nous allons maintenant décrire la construction d'un modèle chargé de représenter la configuration atomistique d'un système Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>. Comme il a été mentionné au [I-4], les oxydes de zirconium et d'hafnium ont des propriétés très voisines. Leurs cristallographies en particulier sont très semblables. C'est pourquoi le modèle cristallin, élaboré ici essentiellement sur l'exemple de HfO<sub>2</sub>, sera ensuite utilisé indifféremment pour les simulations Si/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> et Si/SiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>. Bien-sûr cette analogie s'arrête à ce modèle de configuration et ne s'applique pas aux valeurs précises des énergies d'activation qui restent propres à l'oxyde considéré. Au delà des aspects cristallins, nous introduirons des outils capables de prendre en compte les états moléculaires non cristallins, précurseurs, substituants, contaminants... La gestion des voisins sera aussi abordée: elle sera utile par la suite pour interroger efficacement la configuration atomistique. Une attention particulière sera enfin accordée à la modélisation du substrat et à sa connexion avec le modèle cristallin introduit.*

### a) Étude cristallographique

Une étude cristallographique préalable est indispensable à la construction de notre modèle de

configuration atomistique. Elle peut paraître aisée, voire superflue, dans un cas simple comme la simulation d'une homoépitaxie, où une espèce atomique est déposée pour former un monocristal. Mais dans notre cas, le système est hétérogène: oxyde « high-k » sur silicium avec une interface ultra fine de silice. De plus, les espèces de base sont des précurseurs moléculaires dont les mécanismes de décomposition peuvent s'avérer complexe, nombreux, mal connus. Il faut donc mettre au point un système de repérage capable de représenter simultanément différentes structures cristallines contenant elles-même différents éléments. En outre, des raffinements seront nécessaires pour rendre compte de plusieurs subtilités telles les états moléculaires, les substituants, les contaminants, par opposition aux états cristallins.

Tout d'abord, il convient de connaître la cristallographie de l'oxyde que l'on souhaite déposer. En première approximation, on peut baser notre démarche sur le matériau massif. Comme il a été rapporté aux [I-4-a] ( $ZrO_2$ ) et [I-4-b] ( $HfO_2$ ), les oxydes de zirconium et de hafnium présentent chacun trois phases cristallographiques stables sous conditions normales: cubique, tétragonale et monoclinique (Figure 30).

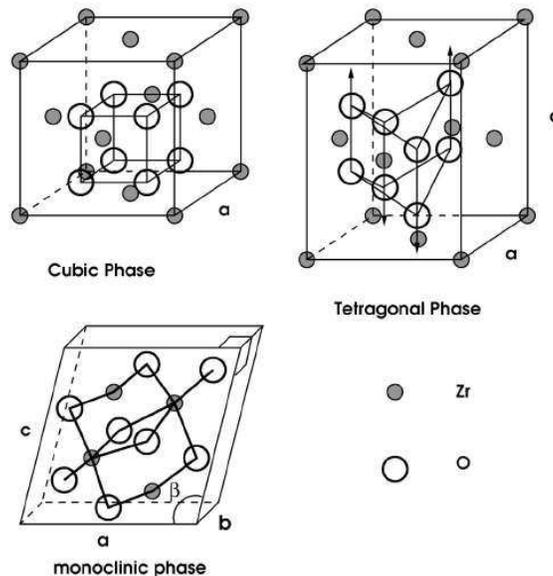


Figure 30: phases cristallines de  $ZrO_2$  et  $HfO_2$  [Zhao1]

La phase cubique est une structure fluorite ( $CaF_2$ ) c'est-à-dire cubique à faces centrées de quatre Hf (ou Zr) à laquelle on ajoute huit oxygènes dans les sites intersticiels tétraédriques. La phase tétragonale diffère de la précédente par une elongation du cube d'origine selon un de ses axes, induisant un déplacement  $d_z$  des oxygènes à l'intérieur de la maille selon le même axe. Enfin, la phase monoclinique se distingue des deux autres par le fait que les atomes métalliques ne sont plus équivalents: deux sont dicoordinés et deux sont pentacoordinés du fait de l'inclinaison de cette maille.

Les abondances relatives de ces phases ne sont pas prévisibles, *a fortiori* dans une couche fine. Aussi pourrions-nous être tentés de les prendre toutes en compte mais ceci conduirait à un modèle déjà trop complexe, dépassant le niveau de raffinement nécessaire et suffisant à une simulation mésoscopique. En effet, rappelons que nous souhaitons représenter les positions des atomes par des indices plutôt que

par des coordonnées continues, donc sans tenir compte finement des divers déplacements par rapport aux positions cristallines théoriques. Considérons les différents paramètres des mailles données sur la figure 31.

	ZrO <sub>2</sub> [Zhao1]	HfO <sub>2</sub> [Demkov]
<b>Cubique</b>		
V	31,95	32,01
a	5,037	5,04
<b>Tétragonale</b>		
V	32,26	32,5
a	5,029	5,03
c	5,100	5,11
d <sub>z</sub>	0,041	0,038
<b>Monoclinique</b>		
V	34,35	33,9
a	5,108	5,08
b	5,170	5,19
c	5,272	5,22
$\beta$	99,21	99,77
x <sub>Me</sub>	0,277	0,280
y <sub>Me</sub>	0,042	0,044
z <sub>Me</sub>	0,210	0,208
x <sub>O1</sub>	0,069	0,078
y <sub>O1</sub>	0,333	0,350
z <sub>O1</sub>	0,345	0,332
x <sub>O2</sub>	0,450	0,446
y <sub>O2</sub>	0,757	0,759
z <sub>O2</sub>	0,480	0,49

Figure 31: Paramètres de mailles des différentes phases de ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> (a,b,c en Å, volume V en Å<sup>3</sup>,  $\beta$  en degrés), déplacement des oxygènes d<sub>z</sub> et coordonnées des atomes (2 oxygènes et 1 métal) en Å, calculés par DFT [Zhao1] [Demkov].

On constate que l'écart relatif entre a et c ne dépasse pas 1,5 % pour les phases tétragonales, avec un écart inférieur à 0,2 % par rapport au paramètre a des mailles cubiques respectives. Le déplacement d<sub>z</sub>, de l'ordre de 4 centièmes d'Angström, est tout-à-fait négligeable à l'échelle mésoscopique. En ce qui concerne les phases monocliniques, a, b et c diffèrent deux à deux de 3 % au plus, tout en restant

proches des valeurs des phases cubiques (respectivement moins de 3 % pour  $ZrO_2$  et moins de 5 % pour  $HfO_2$ ). L'angle  $\beta$  ajoute moins de 10 degrés d'inclinaison par rapport aux phases cubiques. Par ailleurs, les positions des atomes à l'intérieur de la maille monoclinique, montrent une forte ressemblance entre les deux matériaux. Ajoutons à cela que les couches d'oxydes sont déposées sur un substrat monocristallin de silicium qui a tendance à imprimer sa propre structure à la couche nanométrique.

Il apparaît alors plus judicieux de considérer la phase cubique, géométriquement plus facile à décrire, comme une approximation des phases tétragonale et monoclinique. L'idée consiste donc à construire notre modèle de repérage en le basant sur l'unique maille cubique de l'oxyde à déposer, tout en gardant à l'esprit que les positions réelles des atomes seront « quelque part autour » de ces positions cristallines arbitraires. Ces déplacements, dus à une relaxation, à une cristallisation localement non cubique ou à la présence d'un contaminant, seront délibérément négligés par notre modèle de repérage qui restera ainsi assez simple pour atteindre efficacement l'échelle d'espace souhaitée.

Le substrat sera une surface (100) de silicium monocristallin (structure diamant), fonctionnalisée par des hydroxyles. Le choix de la surface (100) correspond à la matière première la plus utilisée dans l'industrie microélectronique. La modélisation des marches n'est pas prévue mais reste accessible par des modifications mineures. Il faudra également que notre modèle soit capable de représenter approximativement l'oxydation de surface, en particulier les pont siloxanes (Si-O-Si) qui peuvent jouer un rôle dans les premiers stades de croissance, ne serait-ce que par l'encombrement stérique qu'ils représentent.

## b) Cellule élémentaire bidimensionnelle

Il nous faut maintenant définir une maille élémentaire, capable de représenter schématiquement les différents matériaux: silicium, silice et diélectrique à forte permittivité. On peut pour cela simplement superposer la maille cubique conventionnelle de l'oxyde « high-k » et la surface Si/SiO<sub>2</sub> (100) en essayant de trouver un accord entre leurs paramètres cristallographiques. On obtient alors la configuration hypothétique représentée sur la figure 32.

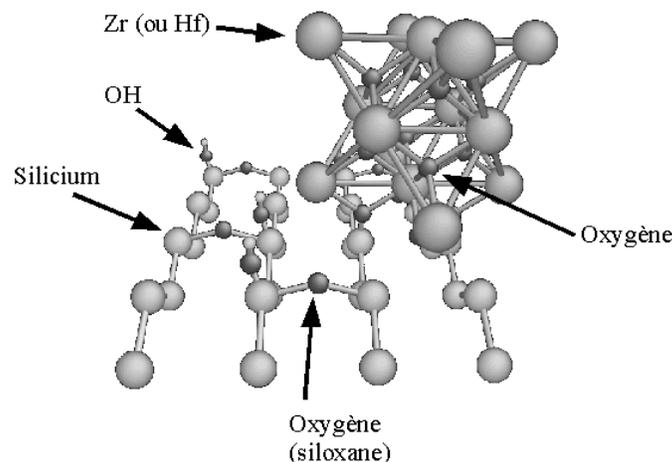


Figure 32: maille cubique conventionnelle  $HfO_2$  (ou  $ZrO_2$ ) posée sur surface Si/SiO<sub>2</sub> (100) fonctionnalisée par des hydroxyles; cette disposition est motivée par la recherche d'un accord entre les différentes mailles.

La surface de silicium est représentée par deux monocouches afin de connaître l'orientation des liaisons des atomes de la monocouche supérieure. Des ponts siloxanes et des fonctions hydroxyles sont représentés à titre indicatif. Cette surface est très schématique: en particulier, nous n'avons pas tenu compte de la formation de dimères Si-O-Si: les siliciums sont schématiquement situés aux noeuds du réseau cristallin de la structure diamant, sans tenir compte du déplacement habituellement observé. Selon les tables cristallographiques [Wyckoff], la distance séparant deux Si superficiels est de 3,84 Å. Par ailleurs, si l'on considère que le paramètre de la maille cubique d'oxyde est environ 5 Å, alors la distance séparant deux Hf est la demi diagonale de la base du cube qui vaut environ 3,5 Å. Il paraît donc possible de concilier les deux structures grâce à cet accord. La différence de quelques dixièmes d'Angström peut être vue comme une contrainte au niveau de l'interface mais rappelons encore une fois que ce niveau de détail n'est pas notre objectif.

Une dernière question se pose: s'il existe un accord entre les mailles du silicium et de l'oxyde, comment se superposent-elles ? Autrement dit, comment se positionnent les Hf par rapport aux Si ? La réponse que nous formulons est illustrée sur la figure 32: pour des raisons d'encombrement stérique et d'orientation des liaisons chimiques, il est plus probable que le métal se dispose en pont au-dessus de deux Si dont les liaisons peuvent correctement s'orienter, c'est-à-dire dans une coordinance tétraédrique. Toutefois, la figure 32 est trop schématique pour illustrer ceci: dans un groupement Si-O-Hf, l'oxygène sera fortement déplacé vers Hf pour que Si soit dans un environnement approximativement tétraédrique. Dans notre modèle, ces déplacements seront implicites: les atomes seront représentés sur les sites d'un réseau fixe, leur position réaliste étant « quelque part autour » de cet encrage formel.

Imaginons maintenant que nous posons plusieurs cubes  $\text{HfO}_2$  sur le substrat, avec un accord de maille idéal, jusqu'à ce que nous l'ayons complètement recouvert sans défaut: nous obtenons trois monocouches parfaitement cristallines de  $\text{HfO}_2$  sur Si/SiO<sub>2</sub>. C'est en quelque sorte ce que nous aimerions savoir faire expérimentalement. La figure 33 est une vue de dessus de cette configuration idéale où les différentes espèces sont représentées par des symboles pour une meilleure lisibilité.

Nous avons donc une surface (100) de  $4 \times 10 = 40$  siliciums, surmontée de  $\text{HfO}_2$  monocristallin dans sa phase cubique. La base carrée d'une maille cubique conventionnelle est représentée en pointillés fins: elle situe cinq atomes d'hafnium (les quatre sommets du carré et l'atome central, symboles ronds gris clair,  $k=2$ ). Une monocouche au-dessus, on trouve quatre atomes d'hafnium correspondant aux centres des quatre faces latérales (symboles carrés gris foncé,  $k=3$ ). Entre ces deux couches, se trouvent les quatre premiers atomes d'oxygène (symboles ronds gris foncé en pointillés,  $k=2+1/2$ ). En ajoutant deux nouvelles monocouches, une d'oxygènes (symboles ronds gris foncé en pointillés,  $k=3+1/2$ ) et une d'hafniums (symboles ronds gris clair,  $k=4$ ), on obtient la totalité du cube conventionnel. Celui-ci n'est bien évidemment pas la maille primitive, motif minimal pour la construction d'un cristal. C'est en observant la globalité de cette figure que l'on peut identifier une maille élémentaire, représentée en pointillés épais. Vue de dessus, cette maille peut être considérée comme bidimensionnelle mais on doit lui prêter une certaine « épaisseur ». En effet, suivant l'altitude, ou plus exactement l'indice de couche  $k$ , on rencontre différentes espèces, placées à différents endroits de cette maille. Pour la couche  $k=1$ , nous aurons un silicium placé sur un triangle. Pour les couches paires, un hafnium sera placé sur un rond gris clair. Et pour les couches impaires (sauf  $k=1$ ), l'hafnium se situera sur un carré gris foncé. Entre chaque monocouche d'hafnium, pour  $k$  demi entier, nous trouverons deux oxygènes placés sur les ronds gris foncé pointillés (pour des raisons de clarté, il ne sont représentés que dans la maille conventionnelle).

Cette maille primitive permet donc de représenter de façon exhaustive un cristal de diélectrique, sur la base de sa phase cubique, sur une surface de silicium (100). Elle contient des sites prédéfinis pouvant

accueillir les différents atomes constitutifs du système en les plaçant à la position adéquate qui, rappelons-le, reste une approximation suffisante de la position réaliste.

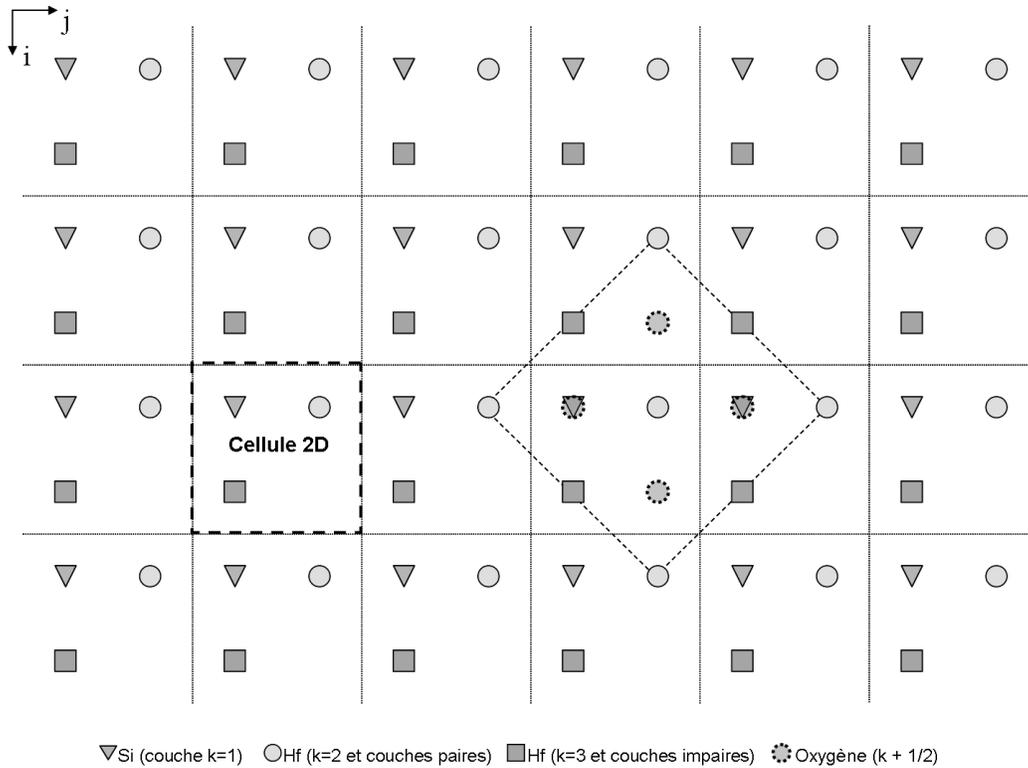


Figure 33: vue de dessus schématique d'un cristal parfait  $HfO_2$  (ou  $ZrO_2$ ) cubique sur  $Si/SiO_2$  avec accord de maille idéal;  $k$  est le numéro de monocouche (la première étant la surface de silicium); une cellule élémentaire bidimensionnelle est ainsi identifiée (à gauche) par opposition avec la cellule cubique conventionnelle (à droite).

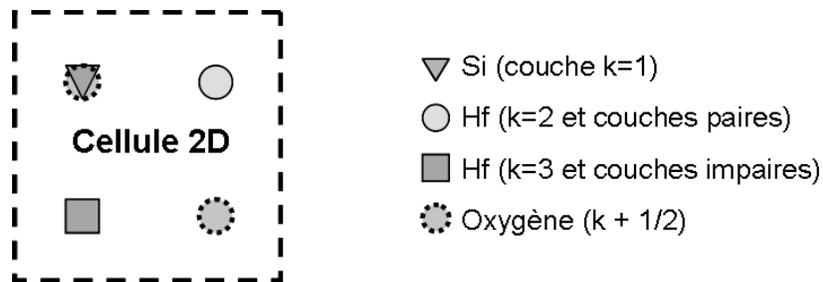


Figure 34: Cellule élémentaire bidimensionnelle et différents sites internes prédéfinis en fonction de l'espèce et du numéro de couche.

### c) Traitement de la configuration atomistique

Le maillage que nous venons de définir repose sur une configuration idéalement dense et cristalline. Bien entendu nous devons tenir compte d'aspects plus réalistes: défauts, lacunes, états non cristallins, contamination par des substituants ou par des sous produits de réactions.

En premier lieu, ce réseau doit être considéré comme vide en début de simulation. De plus, les différents sites prédéfinis à l'intérieur de la maille élémentaire n'ont pas nécessairement vocation à être intégralement occupés: au gré des différents événements qui auront lieu, certains pourront rester inoccupés. De cette façon, le simulateur pourra générer des configurations originales, révéler d'éventuelles anomalies de croissance, de morphologie. La difficulté sera de distinguer les informations réalistes des artefacts logiciels.

Très concrètement maintenant, de quelle manière peut-on gérer la configuration atomistique? Quel objet informatique utiliser ? Si nous devons faire la simulation de la croissance d'un monocristal cubique constitué d'un seul élément, il nous suffirait de faire appel à un simple tableau, de mêmes dimensions que le substrat et d'une hauteur égale au nombre de monocouches souhaitées. Ainsi, chaque élément du tableau pourrait prendre deux valeurs, par exemple 0 s'il le site correspondant est inoccupé et 1 si un atome est présent. Mais dans notre cas, nous avons été amenés à concevoir une cellule plus complexe, contenant plusieurs sites prédéfinis. Notre tableau ne contiendra donc pas de simples éléments scalaires ou logiques mais des structures plus évoluées, reprenant les sites prédéfinis de la cellule primitive que nous avons identifiée: silicium, hafnium (couche pair ou impaire), oxygène cristallins. Les longueur et largeur de ce tableau gérant la configuration atomistique seront celles du substrat. En ce qui concerne sa hauteur, égale au nombre de couches du système final, nous pouvons la choisir égale au nombre de cycles ALD en y ajoutant les couches de substrat, même si cela peut conduire à une surévaluation.

Mais nous avons jusqu'ici raisonné de façon utopiste sur un réseau cristallin, en négligeant les étapes menant à ce matériau, sans tenir compte des espèces intrinsèquement non cristallines que sont les précurseurs et autres groupements de surfaces. Le précurseur est amené vers la surface en phase gazeuse, mais il se dépose sur des sites d'accrochage, présentant un hydroxyle. Par la suite, les diverses réactions présentées au [II-1-d] [Esteve] introduisent d'autres groupements moléculaires et non cristallins tels  $\text{Sub-HfCl}_x$  (ou Sub représente le substrat et  $x$  vaut 3 ou 4). De plus, la troisième phase d'ALD sert à hydrolyser ces groupements, c'est-à-dire à remplacer les chlores par de nouveaux hydroxyles. Bref, ce sont autant d'aspects décisifs que notre modèle ne prend pas encore en considération. Pour remédier à cela, nous introduisons une structure informatique qui tiendra compte non seulement de la configuration cristalline mais aussi des fonctions, des divers contaminants et des groupements moléculaires avec leurs substituants.

Chaque élément de tableau contiendra donc plusieurs « champs d'occupation ».

Tout d'abord, le champ d'occupation métallique, pouvant être vide (valeur 0) ou occupé par un hafnium non cristallin (valeur 1) ou occupé par un hafnium cristallin (valeur 2). Un état cristallin correspond au cas de figure envisagé lors de la construction de la cellule élémentaire: un hafnium est situé quelque part autour d'un site prédéfini en se basant sur la maille cubique de l'oxyde dense. Par opposition, un état non cristallin sera un état moléculaire, accroché au substrat via une seule liaison suite à une physisorption ou une chimisorption. Ce type de groupement est en quelque sorte plus libre qu'un état cristallin est possède un nombre plus important de substituants. Il convient donc de les distinguer puisque leur réactivités seront sans aucun doute différentes. A titre d'exemple, la figure 35 présente un

tel groupement non cristallin, chimisorbé et comptant trois substituants Cl.

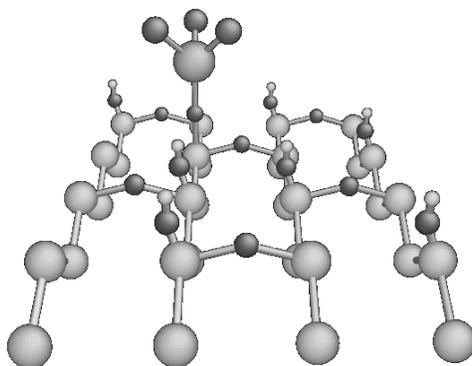


Figure 35: groupement  $-O-HfCl_3$  non cristallin chimisorbé sur substrat  $Si/SiO_2$  hydroxylé

Ce groupement est situé sur la deuxième couche (la première étant la monocouche supérieure de silicium) mais ne se place pas nécessairement dans une des positions cristallines prédéfinies. En effet, la liaison simple Sub-O-Hf lui laisse une certaine liberté de mouvement que n'a pas un atome en position cristalline. Par exemple, on peut raisonnablement envisager une réaction entre ce groupement et un hydroxyle voisin. Mentionnons aussi qu'un groupement non cristallin comportera toujours une unique liaison avec le substrat Sub-O-Hf ce qui permet de gérer implicitement l'oxygène impliqué: une occupation métallique « 1 » signifiera « présence de  $-O-Hf-$  non cristallin avec un certain nombre de substituants ». En effet cet oxygène est d'une nature différente des oxygènes cristallins de  $HfO_2$  ou des hydroxyles.

Les substituants ont leurs propres champs d'occupation: Cl et OH. En effet, nos simulations utiliseront *a priori* des précurseurs de zirconium et d'hafnium chlorés. Toutefois, nous verrons qu'il est possible d'utiliser d'autres précurseurs [III-4-d]. Les valeurs de ces deux champs peuvent atteindre 4, leur somme devant rester inférieure à 4 pour respecter la coordinance de l'hafnium dans un environnement covalent.

Pour les oxygènes cristallins prévus dans la construction de la maille élémentaire, deux champs  $O_a$  et  $O_b$ , pouvant être vides ou occupés, sont utilisés. Rappelons que ces atomes sont cristallins et ne doivent pas être confondus avec ceux des hydroxyles ou des groupements  $-O-Hf-$  non cristallins.

Enfin, les mécanismes réactionnels présentés au [II-1-d] [Esteve] prédisent une contamination possible par le sous produit de chimisorption HCl gazeux. Ceci nous a conduit à introduire un champ d'occupation HCl pour rendre compte de sa présence auprès d'un hafnium, cristallin ou non.

Par convention pour la phase d'hydrolyse, l'eau adsorbée sera représentée par la valeur 3 dans le champ d'occupation métallique.

Chaque élément de notre tableau de configuration atomistique sera donc une structure comptant plusieurs champs d'occupation (métallique, Cl, OH,  $O_a$ ,  $O_b$ , HCl) pouvant prendre différentes valeurs résumées par la figure 36.

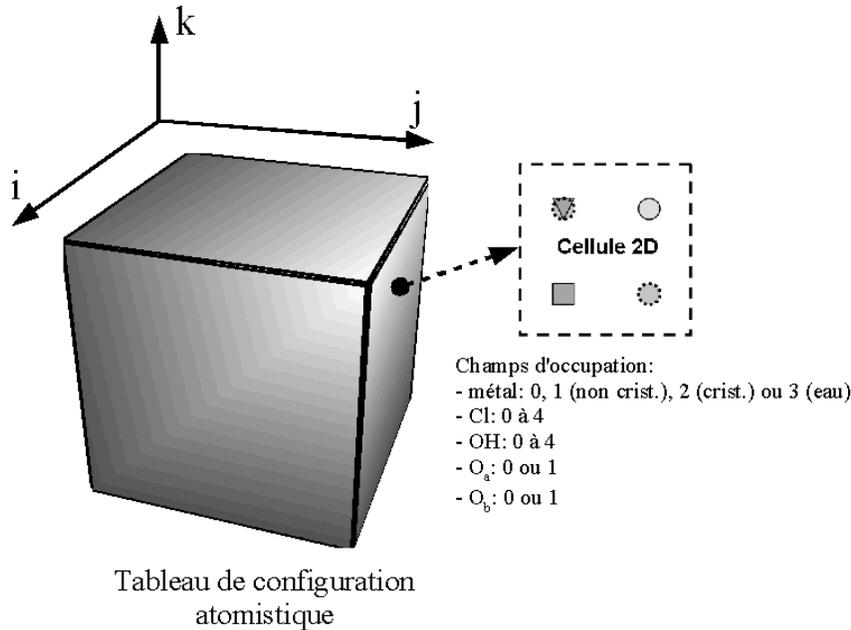


Figure 36: représentation schématique du tableau décrivant la configuration atomistique du système; les entiers  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les indices servant au repérage de la cellule 2D considérée, comportant les différents champs d'occupation; selon le numéro de couche, le métal cristallin sera situé sur le triangle ( $k=1$ ), le rond gris clair ( $k$  pair) ou le carré ( $k$  impair); les oxygène cristallins seront placés sur les ronds pointillés.

Ce tableau jouera un rôle très important dans l'exécution du logiciel de simulation: en évolution permanente, il sera tour à tour interrogé et modifié sans cesse jusqu'à obtention de la configuration finale. L'utilisation d'indices de repérage, de sites prédéfinis internes à une cellule élémentaire et des champs d'occupation permettra une représentation fidèle du système tout en garantissant un traitement informatique léger donc rapide, autorisant une exploration à l'échelle mésoscopique.

#### d) Gestion du voisinage

Comme nous le verrons au [III-3], le simulateur devra procéder à des tests pour déterminer si un mécanisme peut avoir lieu sur le site considéré. En effet, il faudra déterminer si les « ingrédients » nécessaires sont présents ou non. En particulier, il faudra interroger le tableau de configuration atomistique précédemment décrit, non seulement sur le site qui fait l'objet du test mais aussi sur les sites voisins. Par exemple, un mécanisme peut mettre en jeu deux groupements non cristallins voisins qui réagiraient pour se ponter en positions cristallines. Dans ce cas, on doit pouvoir connaître la configuration des voisins du site considéré. Pour cela, nous allons construire un « tableau de voisinage », de mêmes dimensions que le tableau de configuration atomistique. A chaque site du système correspondra un élément de ce tableau, contenant toutes les informations de voisinage du site considéré. Pour chaque élément de tableau, nous faisons donc à nouveau appel à une structure dédiée contenant divers « champs de voisinage ».

Tout d'abord, les premiers voisins intra couche seront dénommés « Nord », « Sud », « Est » et « Ouest ».

Les seconds voisins intra couche seront appelés « Nord-Est », « Nord-Ouest », « Sud-Est » et « Sud-Ouest ».

Enfin les troisièmes voisins, notés « Nord-Nord », « Sud-Sud », « Est-Est » et « Ouest-Ouest », pourront s'avérer utiles pour des mécanismes impliquant des groupements éloignés mais bénéficiant d'une mobilité relative suffisante. Par exemple, certaines chaînes linéaires d'états non cristallins seront assez longues et libres de leurs mouvements pour réagir avec une fonction située sur un troisième voisin (cf. mécanismes de densifications multiples par pontage au [III-5]).

Précisons que ces « voisins cellulaires » sont en fait des cellules élémentaires et non les atomes eux-même. Ainsi, suivant les valeurs des différents champs d'occupation un voisin cellulaire pourra être considéré comme potentiellement réactif ou non. Afin d'éviter des artefacts irréalistes aux bords du système, nous utiliserons des conditions aux limites périodiques.

La figure 37 est une illustration des différents « voisins cellulaires intra couche ».

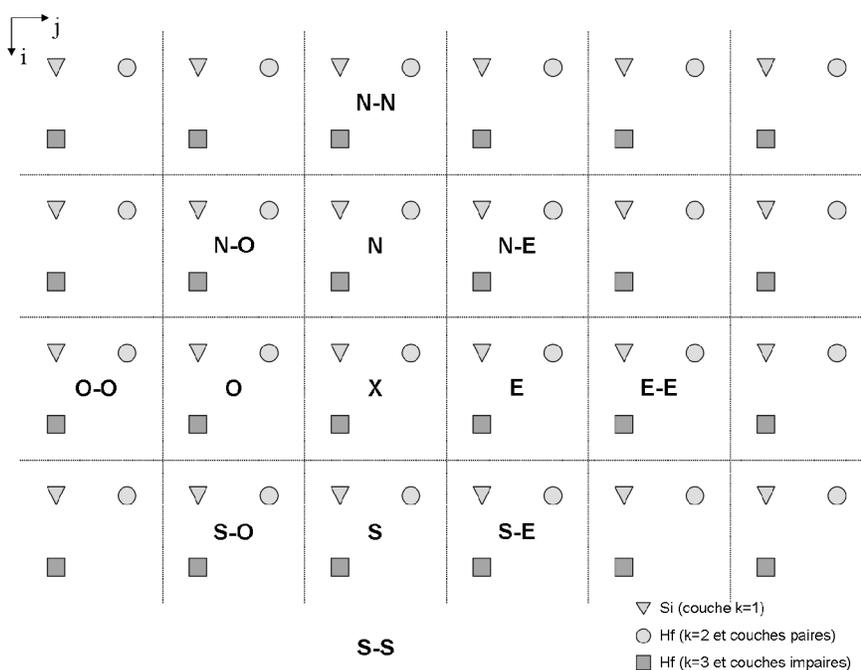


Figure 37: voisins cellulaires intra couche de la cellule de référence X; premiers voisins (N, S, E, O) deuxièmes voisins (N-E, N-O, S-E, S-O) et troisièmes voisins (N-N, S-S, E-E, O-O).

Si l'on souhaite mettre en scène des mécanismes impliquant des espèces appartenant à des couches différentes, il pourra être utile de définir des voisins inter couches. Nous nous limiterons à quatre voisins sur la couche inférieure (« Bas-Nord-Est », « Bas-Nord-Ouest », « Bas-Sud-Est », « Bas-Sud-Ouest ») et quatre voisins sur la couche supérieure (« Haut-Nord-Est », « Haut-Nord-Ouest », « Haut-Sud-Est », « Haut-Sud-Ouest »). Il faut noter que ces voisins ne sont valables que pour des hafnium en

positions cristallines: ce sont ici des « voisins atomiques » et non des cellules voisines. Ainsi ce type de voisinage sera uniquement utile pour des mécanismes intra cristallins comme les migrations d'ions. Pour les autres mécanismes inter couches, on pourra utiliser les voisins intra couche cellulaires en faisant simplement varier le numéro de couche.

La figure 38 illustre les « voisins atomiques cristallins inter couches ». On constate que suivant le numéro de couche (k pair ou impair) les quatres voisins ne se situent pas dans les quatre mêmes cellule élémentaires bidimensionnelle. Ainsi, cette gestion apportera une généricité qui pourra simplifier la description des mécanismes qui y feront appel.

En complément du tableau de configuration atomistique, le tableau des voisinages, de mêmes dimensions, sera composé d'éléments comptant vingt « champs de voisinage » rappelés sur la figure 39.

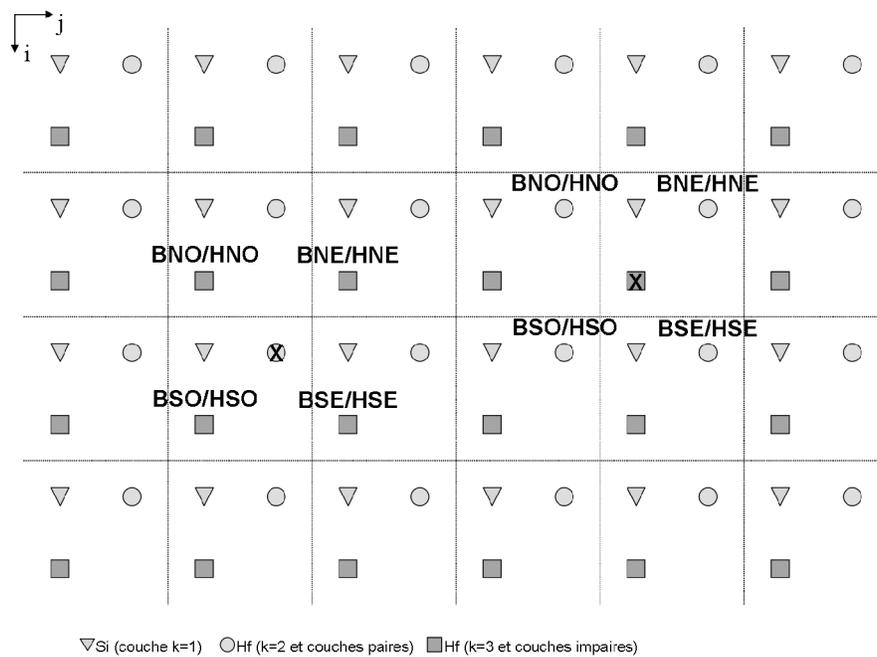


Figure 38: voisins atomiques cristallins inter couches de l'atome de référence X (d'une couche paire à droite, impaire à gauche); voisins de la couche supérieure (HNE, HNO, HSE, HSO) et voisins de la couche inférieure (BNE, BNO, BSE, BSO).

Contrairement au tableau de configuration atomistique, le tableau des voisinages n'évoluera pas en cours de simulation. Il sera initialisé au début seulement, en prenant en compte les dimensions du substrat (longueur et largeur) et le nombre de cycles ALD (donnant une surévaluation de la hauteur du système final). En effet, il n'est pas question ici de le modifier par la suite puisque son seul rôle est de fournir rapidement la liste des voisins d'une cellule ou d'un site, qu'ils soient occupés ou non. Même si la taille du système évolue au cours du temps, la surévaluation permet de garder le même tableau de voisinage du début à la fin de la simulation. Le recours à un tel tableau, initialisé une seule fois, permet de gagner en efficacité par rapport à une procédure qui serait chargée de donner le voisinage « en direct » pendant toute l'exécution du logiciel.

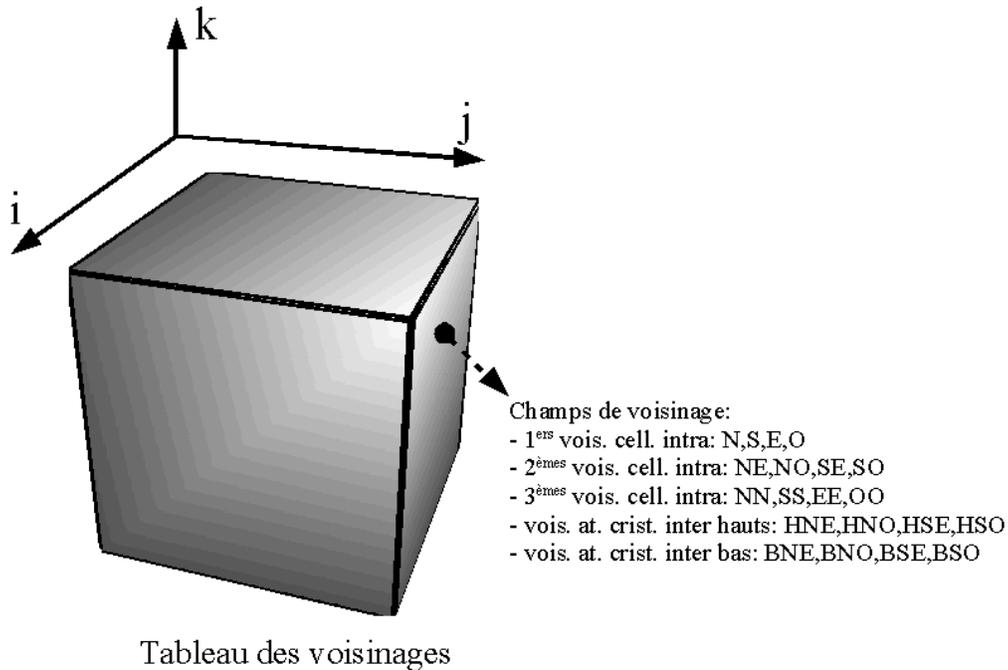


Figure 39: représentation schématique du tableau décrivant pour chaque cellule 2D ses plus proches voisins; les entiers  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les indices servant au repérage de l'élément considérée, comportant les différents champs de voisinage; les voisins intra couche sont des cellules entières alors que les voisins inter couches sont des atomes en positions cristallines.

### e) Modélisation du substrat

Comme nous l'avons dit lors de la construction de la cellule élémentaire bidimensionnelle, le substrat de base sera une surface (100) de silicium monocristallin sans marches. Or nous savons que cette surface doit être fonctionnalisée par des hydroxyles qui constitueront les sites d'accrochages des précurseurs métallique [I-4-d]. La présence de fonctions OH est indissociable d'une oxydation de la surface de silicium: nous tiendrons compte de cet aspect en plaçant des ponts siloxanes Si-O-Si. Le modèle de Zhuravlev [Zhuravlev] a largement inspiré notre modélisation du substrat: basé sur le silicium, il pourra comporter des Si-H, des Si-OH et des Si-O-Si. Nous n'avons toutefois pas jugé nécessaire d'inclure les hydroxyles géminés Si-(OH)<sub>2</sub> car rares et assimilables à de simples Si-OH du point de vue de l'adsorption d'un précurseur.

Ceci nous amène à légèrement modifier la gestion de la configuration atomistique pour la première couche: elle contiendra systématiquement des siliciums en positions cristallines (symboles triangulaires de la figure 33), le champ d'occupation  $O_b$  servira à représenter un oxygène d'un pont siloxane alors que le champ  $O_a$  servira à l'éventuel oxygène en position cristalline dans un groupement Si-O-Hf. Le champ Cl ne sera pas utilisé. Par contre le champ OH pourra prendre les valeurs 0 ou 1 (absence ou présence d'un Si-OH), voire plus.

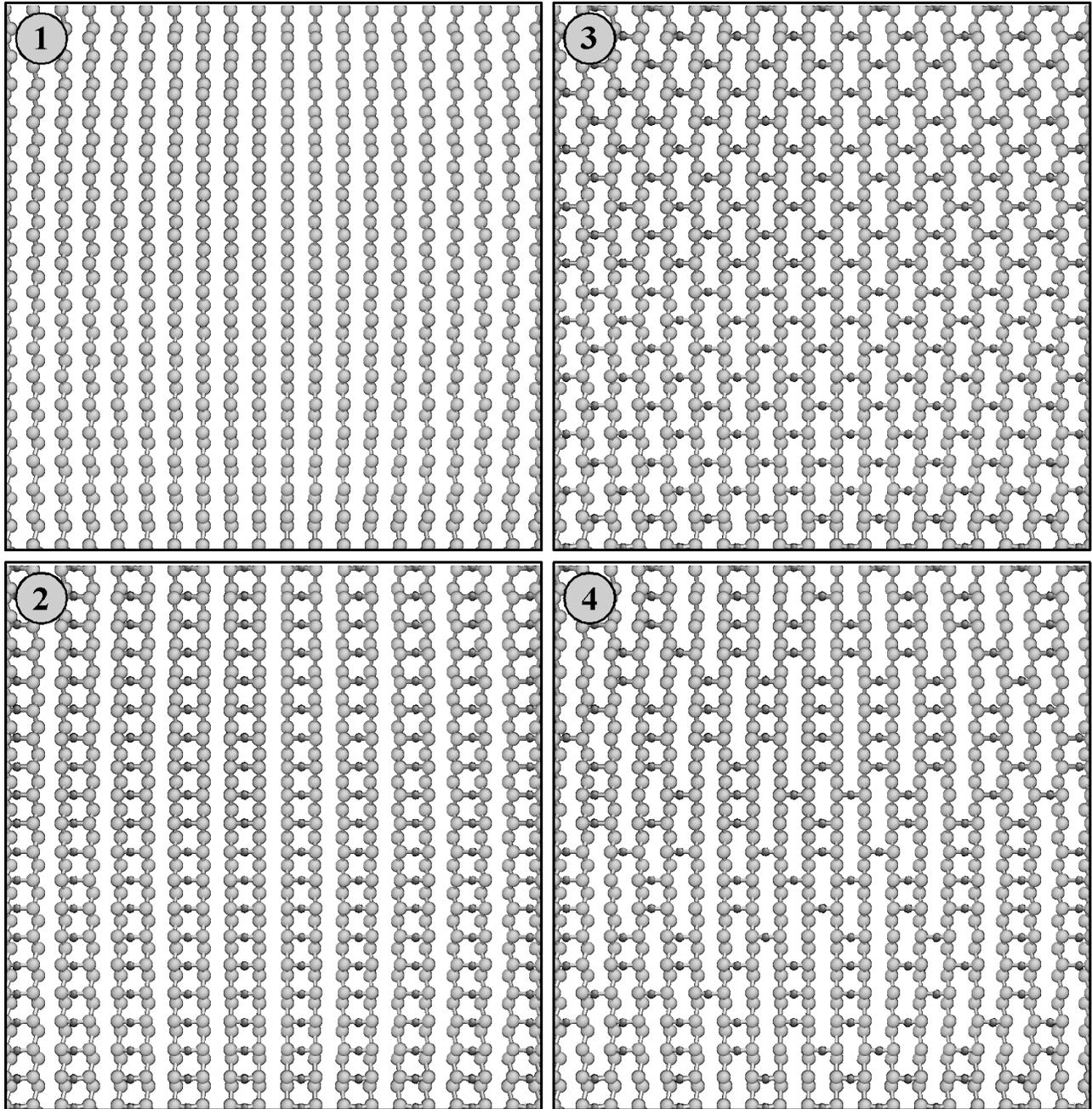


Figure 40: première étape de l'initialisation du substrat (siliciums en gris clair, oxygènes en gris foncé); la surface de base silicium (100) peut rester inoxydée (1) ou présenter des dimères siloxanes alignés en rail (2), croisés (3), ou répartis aléatoirement sans qu'aucun silicium ne soit lié à plus d'un oxygène siloxane (4).

De cette façon, nous traitons le substrat de façon générique: basé Si (100), avec ou sans hydroxyles et plus ou moins oxydé. L'éventail de substrats utilisables dans nos simulations ira du silicium nu à une silice fortement fonctionnalisée. Concrètement, le logiciel comportera diverse options d'initialisation du

substrat. Tout d'abord, les siloxanes seront distribués à raison d'un pour quatre atomes de silicium superficiels. Cette proportion est en accord avec les observations faites sur les surfaces de silice [Zhuravlev][Esteve]. Quatre options sont alors proposées afin de disposer d'un champ d'exploration assez large (Figure 40). Il est possible de répartir les siloxanes en rail de dimères, un alignement souvent observé, ou encore de façon croisée. On peut aussi les distribuer aléatoirement en respectant un critère inspiré des observations expérimentales: un silicium ne peut pas être lié à plus d'un oxygène siloxane. Il est également possible de ne placer aucun siloxane.

Une fois cette première initialisation effectuée, diverses options permettent d'ajuster la distribution des hydroxyles sur le substrat. Ils peuvent être distribués en rail ou en croix, à raison d'un OH pour 2 Si superficiels (50% des sites de la première couche), ou encore aléatoirement avec le pourcentage désiré (figure 41).

Une dernière option, utilisable uniquement en présence de siloxanes, consiste à placer un certain nombre (pourcentage modifiable) d'hydroxyles à raison d'au plus un OH par dimère siloxane, en choisissant aléatoirement le côté. Cette initialisation « aléatoire sur dimère » est illustrée par la figure 42.

Dans le cas (1) de la figure 42, certains dimères comptent deux OH, d'autres un seul ou même aucun. Globalement, 45% des siliciums superficiels ont un OH. A l'inverse, dans le cas (2) de la figure 42, le logiciel évite de placer deux OH sur un dimère ou de placer un OH ailleurs que sur un dimère. Il est ainsi possible qu'il ne parvienne pas à atteindre le pourcentage fixé par l'utilisateur: dans l'exemple donné, seuls 43% des silicium ont un OH au lieu des 45% demandés. Un simple message d'avertissement prévient l'utilisateur. Mais ceci n'a que peu d'influence sur la simulation en tant que telle.

Enfin, nous avons prévu une option permettant de remplir artificiellement la couche n°2 (première couche d'oxyde « high-k ») par  $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$  afin de pouvoir dépasser les premiers instants du dépôt pour étudier le régime de croissance  $\text{MeO}_2$  sur  $\text{MeO}_2$ .

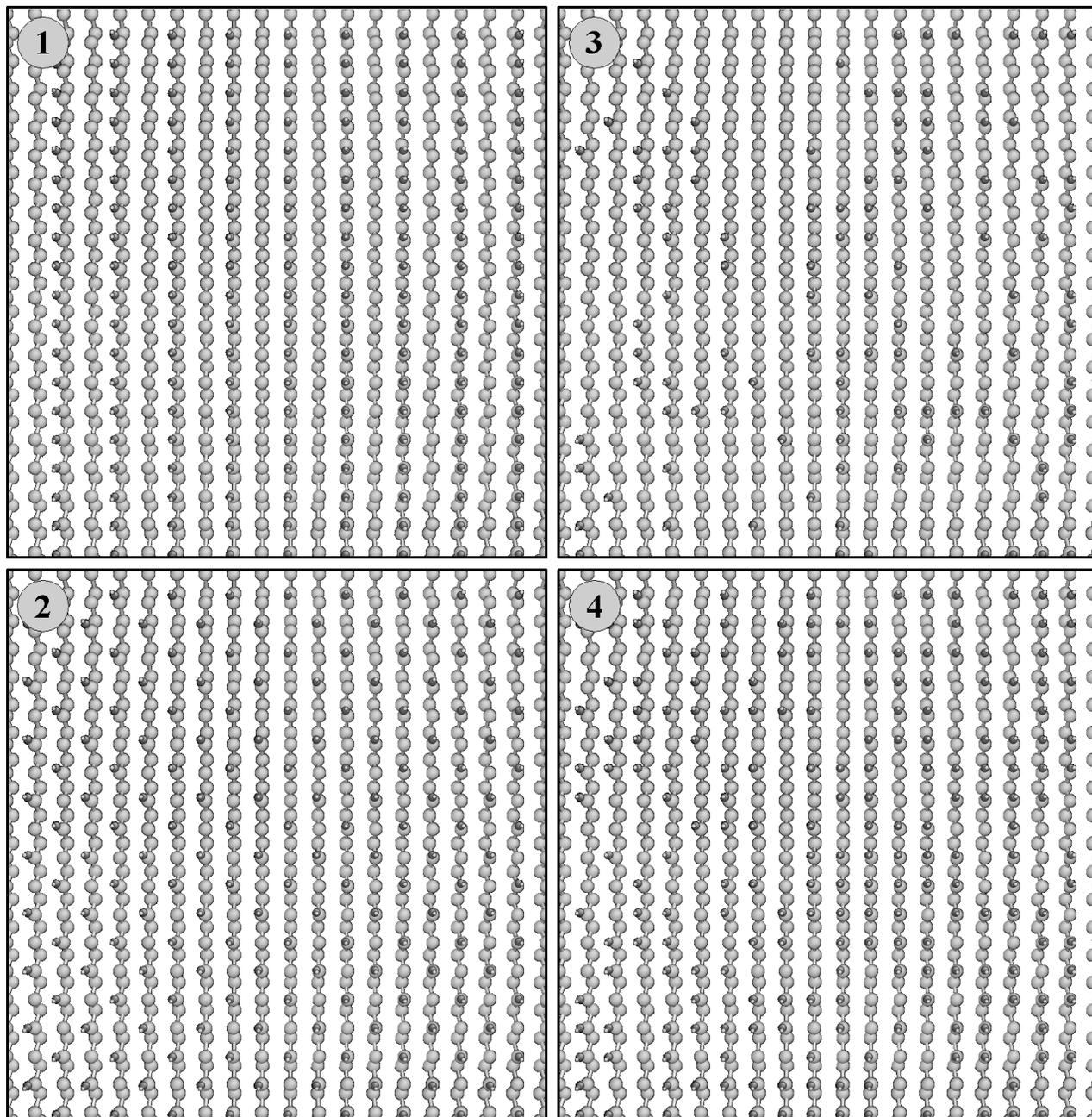


Figure 41: seconde étape de l'initialisation du substrat (sans aucun siloxane pour des raisons de lisibilité); la surface de base silicium (100) peut présenter 50% d'hydroxyles alignés en rail (1), croisés (2), ou répartis aléatoirement avec un pourcentage ajustable comme 30% (3) ou 60% (4)

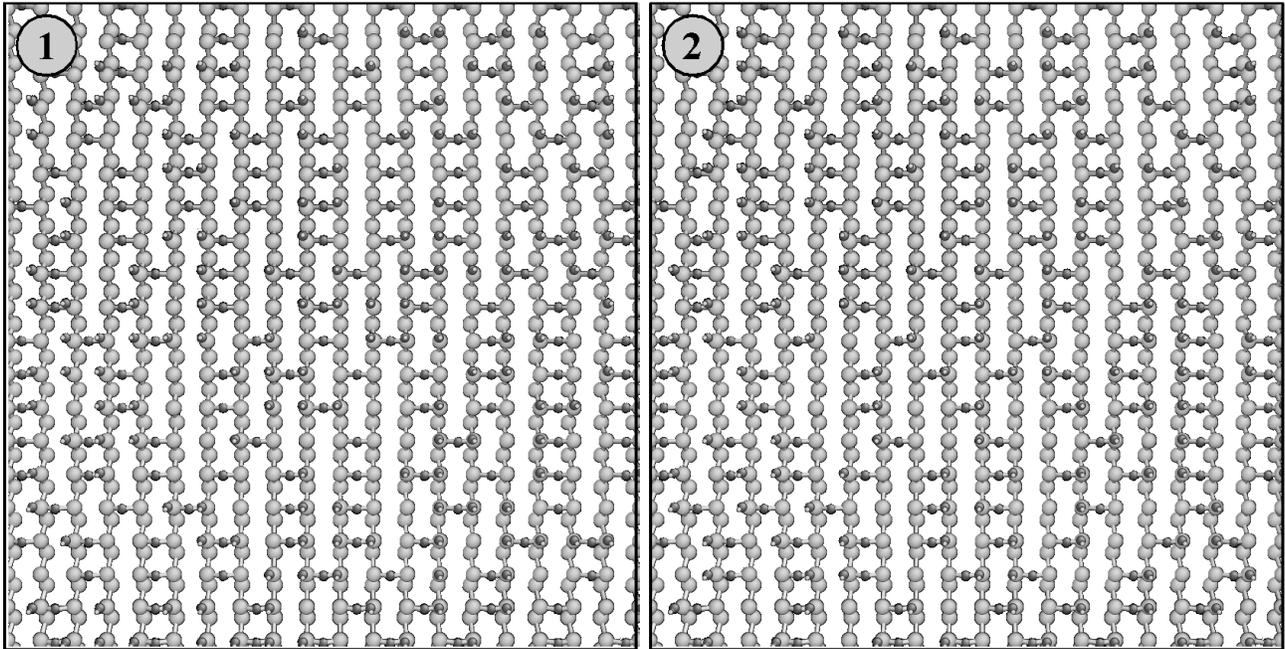


Figure 42: substrat comportant une distribution aléatoire de siloxanes avec distribution aléatoire simple de 45% d'hydroxyles (1) et avec une distribution « aléatoire sur dimère » de 45% d'hydroxyles (2).

## f) Bilan

A ce point, nous disposons d'une méthode de repérage systématique, fiable et efficace. Adaptée à l'échelle d'espace souhaitée, elle repose sur une étude cristallographique des différents matériaux impliqués. D'une part, la surface Si (100) correspond aux plaques utilisées dans l'industrie: la monocouche superficielle de silicium apparaît alors comme un simple réseau carré. D'autre part, les différentes phases de l'oxyde d'hafnium (ou de zirconium) sont assez semblables pour être assimilées à la seule phase cubique. A l'échelle mésoscopique, notre approximation consiste à considérer que les atomes seront « quelque part » autour des noeuds de la maille cubique. Les petits déplacements seront provisoirement ignorés afin de privilégier la simplicité du modèle et d'accéder à une échelle plus grande.

La superposition des différentes mailles, silicium et oxyde « high-k », nous a permis d'identifier une cellule élémentaire bidimensionnelle permettant un traitement informatique efficace de la configuration atomistique, du moins pour un système certes hétérogène mais toujours purement cristallin.

C'est cette dernière limitation qui a motivé l'introduction de champs d'occupation pour tenir compte des aspects non cristallins: précurseurs, substituants, contaminants, eau... Chaque élément du tableau de configuration ainsi défini contiendra ces différents champs d'occupation. Ce tableau, vide en début de simulation au substrat près, sera progressivement rempli et modifié par les divers mécanismes réactionnels de croissance jusqu'à obtention de la configuration finale.

Un autre tableau, de dimensions équivalentes, contiendra toutes les informations de voisinage pour chaque site. Il sera très utile pour connaître la configuration atomistique autour d'un site particulier afin de déterminer si une réaction peut y avoir lieu ou non.

Une grande flexibilité est offerte pour l'initialisation du substrat de départ: sur la base d'une monocouche Si (100), l'oxydation sera représentée par des ponts siloxanes Si-O-Si et la fonctionnalisation par des hydroxyles. Diverses options, librement ajustables par l'utilisateur, rendent accessible une large gamme de substrats, du silicium nu à la silice fortement hydroxylée en surface. La distribution finement paramétrable des sites réactifs permettra une étude approfondie de l'influence de la préparation du substrat sur la croissance de l'oxyde « high-k ».

Pour finir, la figure 43 montre la connexion entre le modèle de configuration atomistique basé sur réseau et un substrat Si/SiO<sub>2</sub> (100) hydroxylé, par la superposition de la représentation graphique du système et des symboles du modèle basé sur réseau (les Si-H ne sont pas représentés).

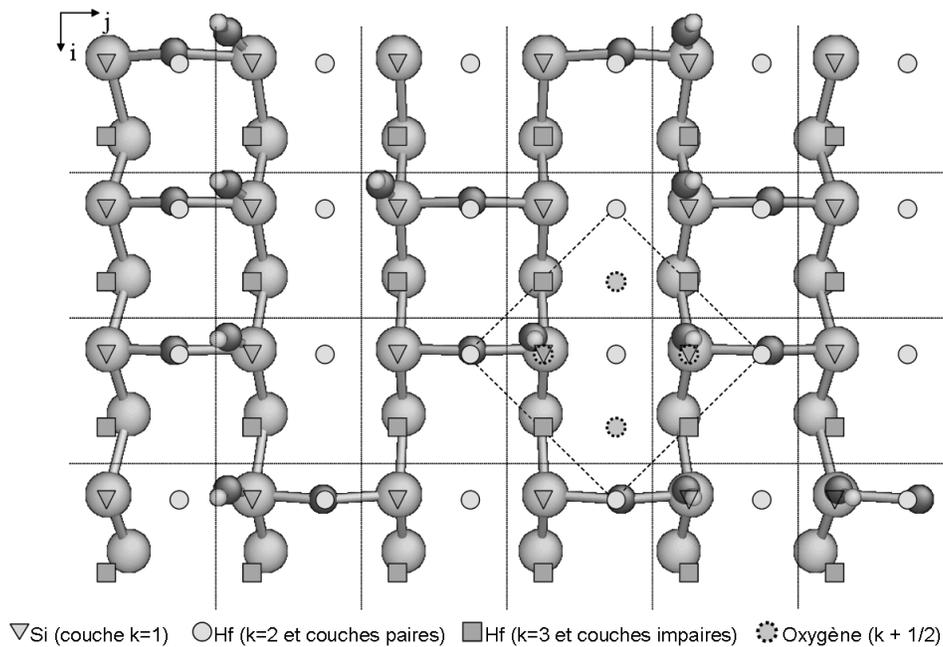


Figure 43: connexion entre le modèle basé sur réseau cristallin et une configuration générée en début de simulation; les siloxanes sont répartis aléatoirement et les hydroxyles « aléatoirement sur dimères ».

On voit bien ici que les atomes de silicium prennent les places qui leur sont réservées (triangles), les déplacements internes – en particulier au niveau des dimères – étant implicites. Les siloxanes et hydroxyles sont répartis selon les options décrites précédemment. On constate que des sites prédéfinis sont vides, « en attente » de l'arrivée d'un hafnium ou d'un oxygène. Ces positions cristallines seront atteintes par le biais des états transitoires non cristallins prévu par les champs d'occupation du tableau de configuration atomistique.

### 3) Dynamique temporelle

*Ce qui suit concerne les deux versions du logiciel (Zr/Hf et Al). Nous présentons ici la dynamique du simulateur, l'ensemble des règles de base qui font évoluer le système. Pour cela nous définirons avec précision les notions fondamentales de mécanisme et d'événement, avant d'établir les acceptances qui piloteront la cinétique d'évolution. Le fonctionnement cyclique de l'algorithme Monte-Carlo fera apparaître les étapes de configuration, de filtrage et de calcul de temps d'occurrence. Enfin, nous montrerons comment le simulateur prend en compte les conditions réelles du procédé ALD: phases, cycles, durées, températures et pressions.*

#### a) Mécanismes et événements: définitions

Avant de décrire la dynamique de notre simulateur, il nous paraît indispensable de définir avec précision deux termes qui seront abondamment utilisés dans cet exposé. Les notions de mécanisme et d'événement sont voisines mais ne doivent pas être confondues.

Nous avons déjà évoqué les mécanismes réactionnels élémentaires. Ils sont étudiés le plus souvent par des méthodes quantiques mais peuvent aussi être inspirés par des simulations mésoscopiques et étalonnés sur des données expérimentales. Du point de vue du simulateur, un mécanisme sera une réaction chimique élémentaire, caractérisée par des réactifs, des produits de réaction, un bilan d'énergie et une énergie d'activation. C'est une réaction élémentaire: elle ne comporte pas d'autre état intermédiaire que l'état de transition, maximum d'énergie fixant la hauteur de barrière d'activation. Un mécanisme est une réaction chimique formelle: elle n'est liée ni à une date, ni à un lieu. Par opposition, un événement peut être défini par l'occurrence hypothétique d'un mécanisme, à une date et en un lieu bien déterminés.

Considérons par exemple le mécanisme « chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand » dans le cas de l'hafnium [III-5-c]. Il nécessite un précurseur adsorbé présentant quatre substituants dont au moins un chlore. Le produit de cette réaction est un état chimisorbé non cristallin, à trois substituants avec une molécule HCl physisorbée au voisinage. La barrière de ce mécanisme s'élève à 0,88 eV [Esteve]. A cet unique mécanisme élémentaire correspond un très grand nombre d'événements envisageables: autant que le système compte de cellules élémentaires. Bien entendu, seules quelques cellules sont susceptibles d'être le lieu d'un tel événement: celles qui sont occupées par les réactifs nécessaires au mécanisme. Il apparaît alors la nécessité d'interroger la configuration atomistique afin de déterminer en chaque site si l'événement considéré peut se réaliser ou non. C'est la notion de filtrage: à chaque pas de simulation, il nous faudra connaître tous les événements susceptibles de se produire, en vérifiant pour chaque cellule si les réactifs nécessaires sont présents ou non. Pour faire tous ces tests, les tableaux de configuration atomistique et de voisinages seront utilisés par le biais de sous procédures dédiées au filtrage d'événements.

#### b) Acceptance en temps continu

Le filtrage consiste donc à dresser la liste des événements « autorisés », c'est-à-dire la liste des sites réunissant toutes les conditions pour qu'un des mécanismes élémentaires puisse y avoir lieu. Mais, dans une démarche pas à pas, événement par événement, cela ne suffit pas pour savoir lequel des événements autorisés va effectivement se produire. C'est à ce niveau que l'acceptance entre en jeu: elle donne une importance statistique à chaque événement envisagé en se basant sur l'énergie d'activation du mécanisme correspondant. Dans notre algorithme Monte-Carlo cinétique en temps continu, l'acceptance

sera celle introduite au [II-2-d], une probabilité d'occurrence par unité de temps construite d'après la loi d'Arrhenius, pondérée par une fréquence de tentative.

$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{E_m^\ddagger}{k_B T}\right)$$

- où:
- $k_B$  est la constante de Boltzmann
  - $T$  est la température (en Kelvin).
  - $E_m^\ddagger$  est l'énergie d'activation du mécanisme  $m$
  - $\nu$  est la fréquence de tentative

La fréquence de tentative sera fixée approximativement à une valeur de l'ordre de la vibration du cristal solide à la température considérée, soit  $10^{10}$  à  $10^{14}$  Hz. Une grande précision n'est pas nécessaire car, nous le verrons, ce sont les énergies d'activation qui piloteront la cinétique.

Deux mécanismes particuliers sont à distinguer : il s'agit des mécanismes d'adsorption (précurseurs métallique et d'oxygène). En effet, ces physisorptions sont spontanées [Esteve], c'est-à-dire sans barrière, et ce qui régit leur probabilités d'occurrence sont les paramètres thermodynamiques de la phase gazeuse qui les amène vers le substrat: on considère qu'il suffit qu'une molécule entre en collision avec la surface pour qu'elle s'y adsorbe. C'est donc un développement classique de théorie cinétique des gaz qui établit les probabilités d'occurrence par unité de temps de ces deux mécanismes d'adsorption, notée génériquement  $\lambda_a$ .

Commençons par exprimer le nombre  $N_c$  de particules entrant en collision avec une surface  $S$  pendant une durée  $dt$  parmi un total de  $N$  particules d'un volume gazeux  $V$ .

$$N_c = \int dN_c = \int \frac{V_v}{V} dN(\vec{v})$$

L'intégration se fait sur toute les vitesses compatibles, celles qui conduisent à une collision à l'issue de la durée  $dt$ , c'est à dire sur les particules présentes dans un volume des vitesses  $V_v$  représenté par un cylindre sur la figure 44. Aux pressions généralement utilisées dans le processus ALD, le gaz peut être considéré parfait. Ceci fait apparaître la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann:

$$dN(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right) d^3\vec{v}$$

- où:
- $m$  est la masse d'une particule
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann
  - $T$  est la température du gaz

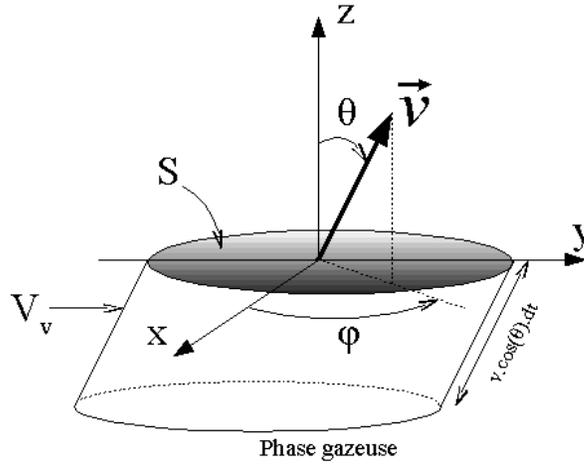


Figure 44: calcul de la probabilité de collision par unité de temps d'une particule provenant de la phase gazeuse (en bas) vers la surface solide (en haut)  $S$ ; les particules de vecteur vitesse  $\vec{v}$  qui vont entrer en collision avec la surface pendant la durée  $dt$  sont contenues dans le volume  $V_v$  (ici un cylindre).

Pour le vecteur vitesse considéré, le volume contenant les particules qui vont entrer en collision avec la surface  $S$  est:

$$V_v = S \cdot v \cdot \cos \theta \cdot dt$$

Les vecteurs vitesses compatibles sont ceux dont la norme est quelconque, avec un angle  $\theta$  variant de  $0$  à  $\pi/2$  (les particules allant ici du bas vers le haut) et, par invariance, sur toutes les valeurs possibles de  $\varphi$ , soit de  $0$  à  $2\pi$ .

L'intégrale donnant le nombre  $N_c$  de particules entrant en collision avec la surface  $S$  pendant une durée  $dt$  devient alors:

$$\begin{aligned} N_c &= \iiint S v \cos \theta dt \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m \vec{v}^2}{2 k_B T} \right) d^3 \vec{v} \\ &= \frac{NSdt}{V} \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2} + \infty} \int_0^{\infty} v^3 \exp \left( -\frac{m v^2}{2 k_B T} \right) dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{NSdt}{V} \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{2} \left( \frac{2 k_B T}{m} \right)^2 \times \frac{1}{2} \times 2 \pi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2 \pi k_B}} \frac{PSdt}{\sqrt{mT}} \end{aligned}$$

où l'on introduit la pression  $P = k_B T \frac{N}{V}$ , en appliquant la loi des gaz parfait au gaz que l'on considère très dilué.

On peut préférer la masse molaire  $M$  du gaz à la masse  $m$  d'une particule en introduisant le nombre d'Avogadro  $N_A$ :

On obtient ainsi la probabilité de collision par unité de temps, qui sera pour nous l'acceptance des deux mécanismes d'adsorption:

$$N_c = \sqrt{\frac{N_A}{2 \pi k_B}} \frac{PSdt}{\sqrt{MT}}$$

$$\lambda_a = \frac{N_c}{dt} = \frac{CPS}{\sqrt{MT}}$$

Si pour des raisons pratiques, on donne la pression en mbar et la masse molaire en g/mol – les autres grandeurs restant dans le cadre du système international – la valeur de la constante C est donnée:

$$C = \sqrt{\frac{N_A}{2 \pi k_B}} = 2,635452 \cdot 10^{26}$$

Cette acceptance sera donc utilisée dans les phases 1 et 3 du processus ALD: pour les événements d'adsorption de précurseur métallique et d'adsorption d'eau, en utilisant dans la formule la masse molaire de l'espèce concernée. Les pressions partielles et températures seront celles du procédé réel.

### c) Temps d'occurrences et calendrier d'événements

Ce sont donc ces acceptances, ces probabilités d'occurrence par unité de temps, qui vont orienter le choix de l'événement à réaliser parmi tous ceux autorisés à l'issue du filtrage. Sur cette base, le recours à un tirage aléatoire apporte deux avantages. Tout d'abord, il résout le problème de compétition entre événements relevant du même mécanisme, donc ayant la même acceptance. De plus, il permet à des événements peu probables de se produire malgré tout, quoique rarement, pour explorer au mieux l'espace des configurations. En effet, choisir systématiquement l'événement le plus probable rendrait les simulations monotones, peu inventives et sans doute caduques.

Dans notre description, utilisant des probabilités d'occurrence par unité de temps, les événements suivent une loi de Poisson. Ainsi, en notant  $N_t$  le nombre d'occurrences de l'événement considéré, d'acceptance  $\lambda$ , entre l'instant initial et l'instant  $t$ , la loi de probabilité de  $N_t$  est:

$$P(N_t = k) = \frac{e^{-\lambda t} (\lambda t)^k}{k!}$$

où  $k$  est un entier naturel.

Si l'on note  $T$  le « temps d'attente » de la première occurrence ( $k=1$ ), ou plus simplement le « temps d'occurrence » de l'événement, celui-ci repose sur une distribution exponentielle car:

$$\begin{aligned} P(T < t) &= 1 - P(N_t = 0) = 1 - e^{-\lambda t} \\ P(T < t + dt) &= 1 - P(N_{t+dt} = 0) = 1 - e^{-\lambda(t+dt)} \\ \text{donc } p(t) &= P(t < T < t + dt) = \frac{P(T < t + dt) - P(T < t)}{dt} = \frac{e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda dt})}{dt} = \lambda e^{-\lambda t} \end{aligned}$$

Cela signifie que le temps d'occurrence sera d'autant plus probable qu'il sera court, avec une moyenne de  $1/\lambda$ .

La fonction de répartition  $F(t)$  de la variable aléatoire  $T$  est évidemment:

$$F(t) = \int_0^t p(t) dt = 1 - e^{-\lambda t}$$

Ceci nous amène au choix de la méthode d'échantillonnage de la distribution du temps d'occurrence. L'ordinateur peut fournir une série de nombres aléatoires  $z$ , uniformément distribués entre 0 et 1. Or, pour satisfaire à la condition d'échantillonnage selon l'importance énoncée au [II-2-c], il est préférable que la série aléatoire ait une distribution similaire à celle de la grandeur échantillonnée. En faisant coïncider les deux fonctions de répartition, on parvient à deux choix possibles équivalents:

$$\int_0^t p(t) dt = \int_0^z dz \quad \text{ou} \quad \int_z^1 dz$$

donc  $1 - e^{-\lambda t} = z \quad \text{ou} \quad 1 - z$

soit  $t = \frac{-\ln(1-z)}{\lambda} \quad \text{ou} \quad t = \frac{-\ln(z)}{\lambda}$

$t$  est alors le temps d'occurrence réellement attribué à l'événement par tirage aléatoire: sans être le temps moyen, il varie suivant la distribution  $p(T)$ .

Nous choisirons la seconde formule. On voit ainsi que, pour  $z$  distribué de façon uniforme entre 0 et 1, toutes les valeurs de  $t$  sont accessibles de 0 (pour  $z$  tendant vers 1) à l'infini (pour  $z$  tendant vers 0), en accordant une importance plus grande aux faibles valeurs de  $t$ , conformément à la distribution  $p(T)$ . On remarque aussi que la moyenne de  $t$  sera logiquement  $1/\lambda$ .

Au delà de ces fondements théoriques, notre simulateur pourra envisager de très nombreux événements, reposant sur différents mécanismes élémentaires. On comprend alors que le tirage aléatoire, en attribuant à chaque événement envisagé un temps d'occurrence unique, jouera un rôle d'arbitre dans les nombreux cas de compétition entre événements de même acceptation. Ces temps restent malgré tout vraisemblables car inspirés de la distribution statistique des temps de réaction. De plus, les événements peu probables, de faibles acceptations, auront ainsi toujours « une chance de se produire » même si ce doit être rare.

D'un point de vue logiciel, nous calculerons donc les temps d'occurrence de tous les événements autorisés à l'issue du filtrage. Tous les événements n'auront pas la même acceptation: elle est déterminée par le mécanisme correspondant. En rappelant qu'un événement est l'occurrence d'un mécanisme  $m$  sur un site repéré par ces indices  $i, j$  et  $k$ , son temps d'occurrence sera donc:

$$T_{i,j,k,m} = -\frac{\ln(Z)}{\lambda_m} \quad \text{s'il est autorisé}$$

$$T_{i,j,k,m} = +\infty \quad \text{s'il est interdit}$$

- où
- $Z$  est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1
  - $\lambda_m$  est l'acceptance du mécanisme  $m$

Un temps infini sera simplement représenté dans le logiciel par un temps « de blocage », supérieur à la durée de l'expérience.

Parmi tous ces temps, il suffit de trouver le plus petit pour connaître l'événement qui se produit. Pour cela, toutes ses dates sont stockées dans un tableau, puis triées afin d'obtenir une sorte de calendrier où sont consignés tous les événements qui vont se produire au cours de la simulation. L'événement de temps minimum est alors exécuté, les autres voyant leurs temps d'occurrence décrétementés du temps de l'événement qui vient d'avoir lieu: c'est l'avancement général du calendrier, une représentation du temps qui passe. Bien-sûr, il est impossible de connaître *a priori* la liste exacte des événements qui vont réellement se produire: ce calendrier est prévisionnel et sera modifié par le déroulement même de la simulation, par avancement de calendrier mais aussi par de multiples filtrages. En effet, l'occurrence d'un événement peut interdire celle d'un événement pourtant initialement prévu, ou encore autoriser un événement jusque là exclu. Par exemple, l'adsorption d'un précurseur métallique sur un site interdit une nouvelle adsorption sur ce même site mais autorise le départ d'un ligand du précurseur désormais présent. On comprend alors la nécessité de réaliser un filtrage après chaque occurrence. Or le tableau calendrier peut être très grand: pour un substrat de 20 x 20 cellules bidimensionnelles et 9 cycles d'ALD (soit 10 couches envisagées), avec 30 mécanismes élémentaires, ce ne sont pas moins de 120 000 événements qu'il faudrait filtrer et autant de temps à calculer à chaque pas de simulation. Toutefois l'exemple précédent montre bien que les changements dans le calendrier se feront essentiellement sur le site où l'événement vient de se produire et dans son proche voisinage. Il est alors possible d'alléger la procédure, en invoquant uniquement les filtres nécessaires. Ceci nous amène au problème délicat des « appels de filtres » qui sera développé au [III-4-a].

#### **d) Bilan: cycle Monte-Carlo, cycle ALD**

Pour résumer la dynamique temporelle de notre simulateur, nous allons ici décrire le coeur de l'algorithme, le cycle Monte-Carlo. Nous avons distingué les notions de mécanisme, réaction chimique élémentaire formelle, et d'événement, occurrence éventuelle d'un mécanisme donné sur un site donné. La nécessité d'établir la liste des événements autorisés ou interdits s'est alors imposée: parmi les très nombreux événements envisageables, il faut déterminer par interrogation de la configuration atomistique lesquelles sont en mesure de se produire. Mais ceci ne permet pas de déterminer lequel doit se produire. L'échantillonnage des temps d'occurrence permet alors de résoudre les cas de compétition entre événements autorisés de même acceptation mais aussi de « laisser une chance » aux événements autorisés mais *a priori* rares. La gestion de cette dynamique est confiée à un calendrier prévisionnel, regroupant les temps d'occurrence calculés pour tous les événements autorisés: l'événement de temps minimum est celui qui se produit. La configuration atomistique est alors modifiée suivant les règles de configuration propres au mécanisme qui se produit. Après ce premier pas de simulation, il est alors indispensable de refaire un filtrage des événements et de mettre à jour le calendrier rendu partiellement erroné par le récent changement de configuration. Ainsi commence un nouveau cycle filtrage / calcul des temps / changement de configuration. Ce cycle est schématisé sur la figure 45.

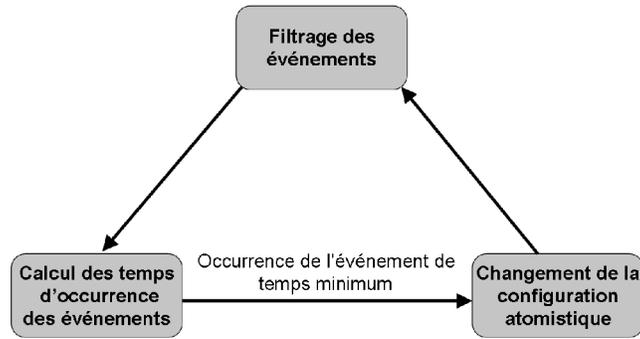


Figure 45: cycle Monte-Carlo; pour chaque pas de simulation, après filtrage et calcul des temps d'occurrence, l'occurrence de l'événement de temps minimum modifie la configuration atomistique.

Très concrètement, le filtrage est réalisé par une sous procédure spécifique. Elle contient, pour chaque mécanisme, tous les critères à remplir pour qu'il soit possible: présence des réactifs nécessaires, présence des substituants requis, absence de conflit avec la configuration voisine, vacances des champs d'occupation de destination... A ce titre, les tableaux de configuration atomistique et des voisinages sont abondamment utilisés pour répondre aux questions posées par la sous procédure de filtrage, par exemple « existe-t-il une fonction OH sur le voisin Nord du site  $(i,j,k)$  ? ».

Une fois établie la liste des événements autorisés et interdits, leurs temps d'occurrence leur sont attribués: tirage aléatoire pour les événements autorisés, temps de blocage pour les événements interdits [III-3-c]. Le calendrier ainsi construit permet, en cherchant le temps minimum, de connaître l'événement qui doit avoir lieu.

Tous les temps du calendrier sont alors décrétementés de la valeur du temps d'occurrence de l'événement choisi. Puis, le changement de configuration est réalisé par une sous procédure dédiée regroupant, pour chaque mécanisme, toutes les actions à réaliser sur le tableau de configuration atomistique.

La configuration ainsi obtenue demande alors une mise à jour du calendrier par de nouveaux filtrage et calcul des temps d'occurrence: un nouveau cycle Monte-Carlo commence. L'évolution du système est donc séquentielle, événement par événement.

Un autre cycle se superpose à celui-ci: c'est le cycle du procédé « Atomic Layer Deposition » décrit au [I-4-d]. D'une échelle de temps beaucoup plus grande (seconde) que le cycle Monte-Carlo (picoseconde), il fait varier périodiquement les paramètres thermodynamiques (température, pression) au gré des quatre phases du processus (figure 46).

Les paramètres thermodynamiques du procédé interviennent directement dans les valeurs des différentes acceptances [III-3-b]. Le cycle Monte-Carlo, calculant entre autre les temps d'occurrence d'après les acceptances, puise donc dans ce second cycle les valeurs courantes des grandeurs dont il a besoin. Ainsi nos simulations suivront avec une grande fidélité les conditions réelles de la technique d'élaboration, permettant un confrontation directe avec les résultats expérimentaux.

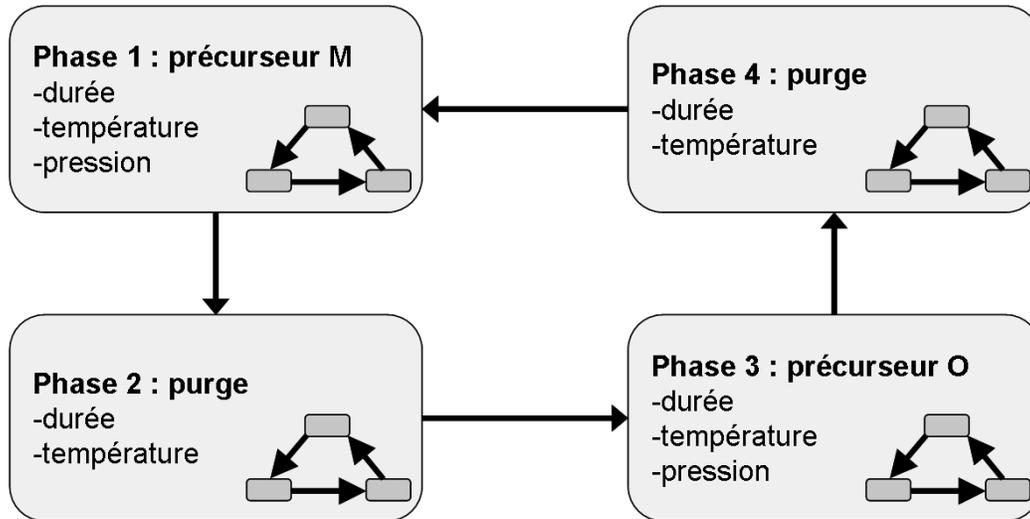


Figure 46: vue schématique des quatre phases du processus ALD; injection du précurseur métallique, première purge, injection du précurseur d'oxygène, seconde purge; chaque phase a ses durée et température propres, seules les phases impliquant une phase gazeuse ont un paramètre de pression partielle; le cycle Monte-Carlo, représenté schématiquement, fonctionne en parallèle avec les paramètres ALD courants.

#### 4) Optimisations algorithmiques et autres fonctionnalités

Si l'on se contente de l'algorithme exposé jusqu'ici, celui-ci risque d'être bien peu efficace: les étapes de filtrage pourront être exagérément longues et un nombre considérable d'événements « allers-retours » (par exemple adsorptions-désorptions) pourront ralentir son exécution. Au cours du développement du logiciel, il est très vite apparu souhaitable voire indispensable d'y apporter plusieurs optimisations, en particulier sur le filtrage et les « allers-retours ». Pour évaluer le gain apporté, nous avons intégré au sein du simulateur un outil de mesure de ses performances. Par ailleurs, dans un souci de généricité, nous avons ajouté une option introduisant une restriction stérique liée au précurseur métallique: ceci permet alors de tester virtuellement un grande variété de précurseurs chimiquement analogues, à leur encombrement stérique près.

##### a) Filtrage « à la demande » et assistance au développement

Les événements doivent être filtrés à chaque changement de configuration. Les événements qui étaient interdits et qui deviennent possibles doivent être identifiés et leurs temps d'occurrence calculés. Ceux qui restent interdits doivent rester bloqués et ceux qui restent autorisés doivent garder leur date d'occurrence, décrétementée de la durée de l'événement qui vient de se produire, sans nouveau calcul de temps. Enfin, les événements qui étaient autorisés mais qui sont rendus impossibles par la nouvelle configuration atomistique doivent être trouvés et bloqués. En fait, il suffirait de trouver uniquement les événements qui changent d'état: précédemment autorisés devenant impossibles ou précédemment interdits devenant possibles.

Pour ce faire, on peut adopter plusieurs méthodes. Une première approche consiste à filtrer l'intégralité

des événements à chaque pas de simulation : on est ainsi assuré de n'oublier aucun événement.

Mais cette méthode brute peut s'avérer peu efficace, sachant que, parmi les très nombreux événements envisageables et planifiés dans le calendrier, une grande majorité reste inchangée par l'occurrence d'un événement. En effet, les seuls événements susceptibles de changer d'état sont ceux dont le site d'occurrence est voisin du site où a eu lieu le changement de configuration [III-3-c]. Ainsi le « filtrage intégral » peut ralentir inutilement l'exécution du logiciel en faisant de nombreux tests dont on connaît déjà le résultat.

Par exemple sur la figure 47, après une adsorption d'un précurseur métallique sur un silicium de la cellule A, à quoi bon vérifier si une adsorption sur la cellule B distante reste possible? La réponse est évidente: l'occurrence d'une adsorption en A ne modifie pas la possibilité d'une adsorption en B car ce site est trop loin pour être affecté par le changement local de configuration. En revanche, le proche voisinage du site d'occurrence peut voir ses événements affectés: si le précurseur arrivant en A possède par exemple des substituants organiques volumineux, il est possible que l'adsorption d'un second précurseur en C, jusqu'ici autorisée, soit compromise par l'encombrement stérique.

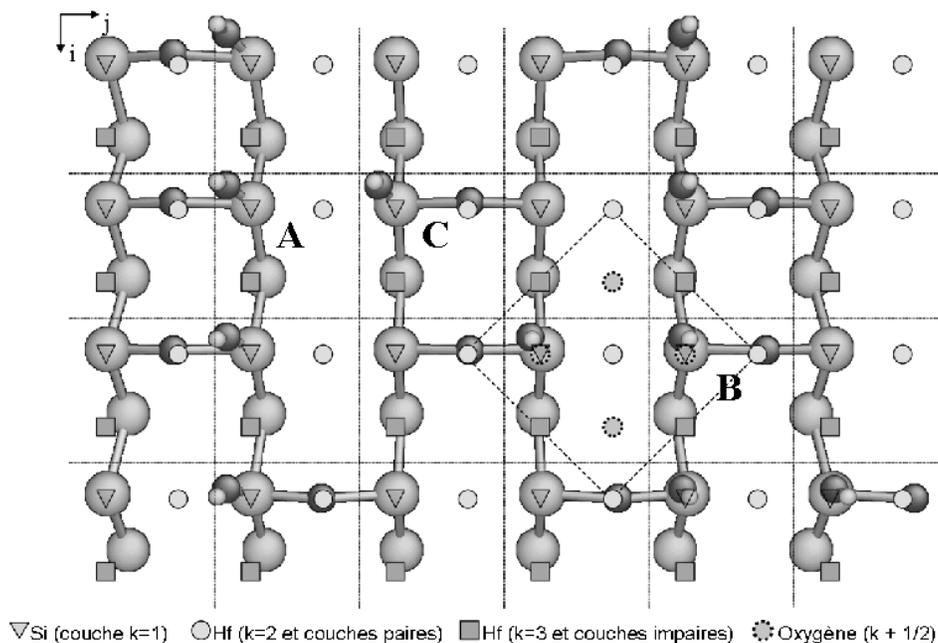


Figure 47: illustration d'un filtrage fastidieux et d'un filtrage nécessaire; l'occurrence d'une adsorption en A ne modifie pas l'éventualité d'une adsorption en un site distant comme B; par contre cela peut affecter l'éventualité d'une adsorption sur un site voisin comme C si l'encombrement stérique est important.

Afin d'alléger la procédure de filtrage, on peut alors la restreindre au proche voisinage du changement de configuration. Par précaution, nous l'étendrons jusqu'aux troisièmes voisins [III-2-d] et sur trois couches: celle où a lieu le changement, celle au-dessus et celle en-dessous. En effet, nous verrons que certains mécanismes ont un rayon d'action plus important que celui des adsorptions [III-5][III-7]. Le filtrage aura donc lieu, pour tous les mécanismes, dans un bloc de cellules situées autour du lieu de

modification de la configuration atomistique: c'est le « filtrage par bloc ». Cette méthode sera plus efficace que le « filtrage intégral » sans pour autant omettre le moindre événement susceptible de changer d'état, sachant qu'aucun mécanisme n'a un rayon d'action dépassant les troisièmes voisins ou s'étalant sur plus de trois couches.

Mais le « filtrage par bloc » reste une surévaluation d'un filtrage « irréductible ». Pourquoi filtrer jusqu'aux troisièmes voisins si certains mécanismes, très localisés, peuvent n'exiger qu'un filtrage plus restreint encore? Si l'on veut pousser plus avant l'allègement de la procédure de filtrage, on peut la « personnaliser » à l'événement occurrent en invoquant les seuls filtres qui s'imposent. Ce « filtrage à la demande » et les deux autres méthodes sont schématiquement illustrés sur la figure 48.

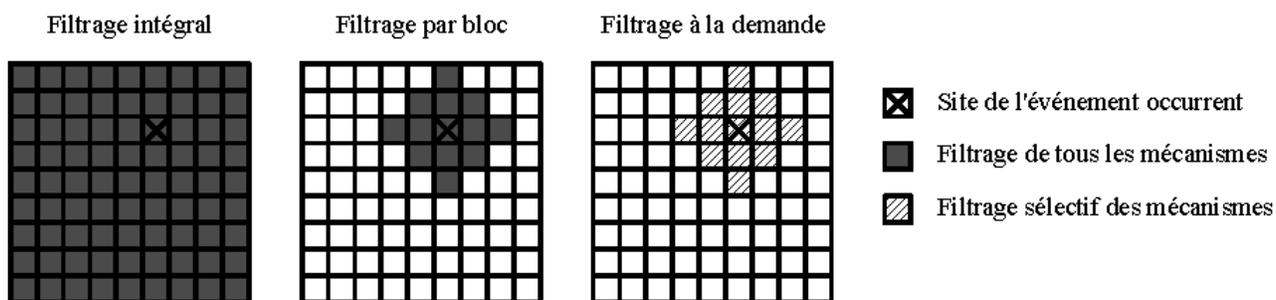


Figure 48: illustration schématique des différentes méthodes d'appel de filtres; filtrage intégral, tous les événements (tous mécanismes sur tous sites) sont filtrés; filtrage par bloc, seuls les événements (tous mécanismes) au voisinage du site de l'événement occurrent sont filtrés; filtrage à la demande, seuls certains mécanismes sont filtrés au voisinage du site de l'événement occurrent.

Rappelons qu'à chaque mécanisme élémentaire correspond un filtre, c'est-à-dire une série de tests sur la configuration atomistique, déterminant si ce mécanisme est possible ou non sur le site considéré. La démarche entreprise ici est beaucoup plus délicate puisque nous souhaitons appeler les seuls filtres nécessaires en fonction de l'événement occurrent. Pour reprendre notre exemple, suite à une adsorption de  $\text{HfCl}_4$  en A, il ne sert à rien de filtrer quelque événement que ce soit sur les troisièmes voisins. De plus, il est inutile d'envisager immédiatement la désorption de  $\text{HCl}$  – mécanisme évoqué au [II-1-d] [Esteve] – puisqu'il est nécessaire qu'un événement préalable conduisant précisément à la formation de  $\text{HCl}$  se soit produit. En revanche, il faut absolument filtrer la chimisorption conduisant à la formation de  $\text{HCl}$  puisqu'elle est évidemment rendue possible.

Concrètement, une sous procédure sera chargée d'effectuer les appels de filtres adaptés à l'événement occurrent. Ainsi, elle contiendra, pour chaque mécanisme, la liste des filtres à appeler. Cette liste peut être difficile à établir, d'autant plus qu'elle devra être actualisée à chaque fois que l'on intégrera au logiciel un nouveau mécanisme. Pour faciliter le développement, une fonctionnalité a été imaginée: en activant une option dans le paramétrage du logiciel, celui-ci effectuera un filtrage intégral et un filtrage à la demande à chaque pas de simulation. Bien-sûr le logiciel sera particulièrement lent dans ce mode d'exécution mais permettra, en comparant le résultat infaillible du filtrage intégral et le résultat du filtrage à la demande, d'améliorer ce dernier. Le programme, en rapportant toute lacune de la liste d'appels de filtres, inspirera le développeur pour la compléter. Ainsi, à partir de premières règles évidentes mais insuffisantes, la sous procédure d'appel de filtres sera progressivement raffinée par plusieurs « jurisprudences », résolutions de cas litigieux multiples et difficilement prévisibles. Qui plus

est, les appels de filtres pourront négliger des événements qui en toute rigueur devraient être envisagés mais qui seraient cinétiquement défavorisés. C'est ainsi par la pratique même de la simulation que cette méthode deviendra pertinente et efficace.

La méthode de filtrage – intégral, par bloc, à la demande avec ou sans assistance au développement – reste au choix de l'utilisateur.

En tout état de cause, le logiciel effectuera toujours un filtrage de l'événement occurrent, un ultime test, avant modification effective de la configuration atomistique, afin de prévenir toute erreur. Ces tests supplémentaires – un par cycle Monte-Carlo – n'auront que peu d'influence sur les performances du logiciel: seul un nombre excessif de filtrages par cycle peut ralentir significativement les simulations.

La figure 49 donne un schéma plus détaillé du cycle Monte-Carlo déjà présenté.

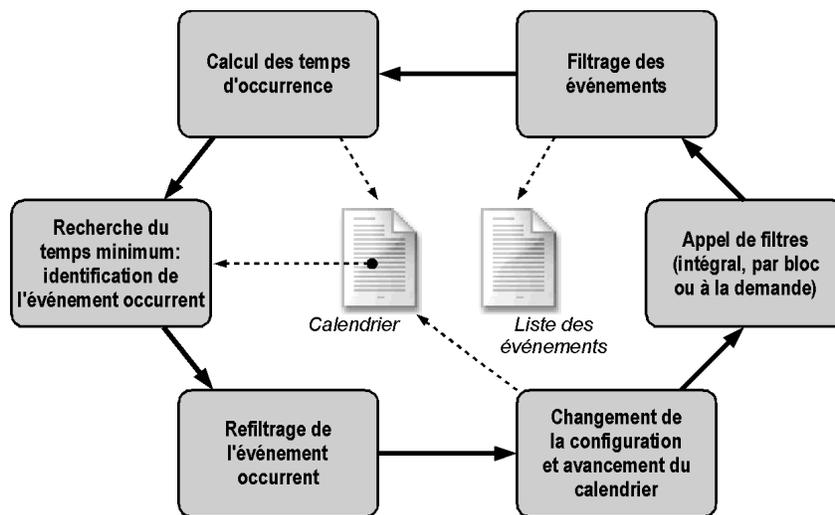


Figure 49: détail du déroulement du cycle Monte-Carlo.

D'un point de vue algorithmique, la liste des événements sera un tableau dynamique à 4 dimensions (celles du tableau de configuration multipliées par le nombre de mécanismes élémentaires) contenant absolument tous les événement envisageables. Chaque élément, correspondant à un événement précis, pourra prendre les valeurs 0 (interdit) ou 1 (autorisé). Certains mécanismes peuvent présenter des « variantes de conformation », suivant la provenance des différents réactifs et l'agencement des produits de réaction, représentées par une valeur plus grande que 1 [III-5] [III-7]. Le calendrier sera un tableau dynamique de mêmes dimensions contenant les temps d'occurrence.

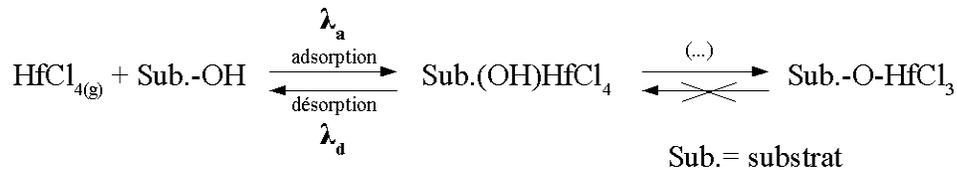
Une fois cette base posée, l'essentiel du travail de développement consistera à l'intégration de nouveaux mécanismes. Pour chacun, il faudra écrire le filtre, les instructions de changement de configuration atomistique. Si l'on souhaite utiliser le filtrage à la demande, il faudra aussi écrire la liste d'appels de filtre, en s'appuyant sur la fonctionnalité d'assistance au développement.

## b) Évitement des « allers-retours »

Comme nous l'avons déjà exprimé, une simulation Monte-Carlo cinétique est un voyage dans l'espace des configurations. Les étapes de ce voyage sont des événements, basés sur quelques mécanismes réactionnels élémentaires. Certains contribuent à l'obtention du système voulu, l'oxyde parfait, alors que d'autres tendent à ralentir son obtention ou à générer des défauts, rendant plus réaliste cette démarche heuristique. Or, certains couples de mécanismes opposés, par exemple adsorption et désorption d'un précurseur métallique, peuvent poser problème. Dans le cas de  $\text{HfO}_2$ , l'adsorption d'un précurseur métallique est pilotée par une acceptation reposant sur la statistique en phase gazeuse, et sa désorption par une acceptation basée sur la loi d'Arrhenius [III-3-b]. Examinons leurs valeurs dans des conditions réalistes d'une première phase ALD: la pression partielle de  $\text{HfCl}_{4(g)}$  sera de 1,33 mbar, à une température  $T$  de 600 K. La superficie d'une cellule 2D se déduit du paramètre de la maille cubique conventionnelle de  $\text{HfO}_2$ ,  $a=5 \text{ \AA}$  :  $S=\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2=12,5 \text{ \AA}^2$

La masse molaire de  $\text{HfCl}_4$  est:  $M=320 \text{ g.mol}^{-1}$  ; et nous choisissons une fréquence de tentative  $\nu=10^{13} \text{ Hz}$  . Par ailleurs, d'après [Esteve], l'énergie d'activation du mécanisme de désorption est:  $E_d^\ddagger=0,48 \text{ eV}$  . Dans ces conditions on obtient les ordres de grandeurs suivant:

$$\lambda_a = \frac{\text{CPS}}{\sqrt{MT}} \approx 10^5 \text{ s}^{-1} \quad \lambda_d = \nu \exp\left(-\frac{E_d^\ddagger}{k_B T}\right) \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$$



On constate alors un très net avantage à la désorption, beaucoup plus rapide de par sa faible barrière. Malgré cela, d'autres mécanismes tendent à déplacer l'équilibre en consommant un des produits de réaction ( $\text{HCl}$ ), rendant le retour impossible [II-1-d] [Esteve]. Ainsi, on constatera dans les simulations Monte-Carlo qu'un très grand nombre de couples d'événements adsorption-désorption – typiquement plusieurs millions – sont observés avant l'occurrence d'une adsorption « durable » (menant à  $\text{Sub.-O-HfCl}_3$ ). C'est tout à fait logique et réaliste puisque c'est très vraisemblablement ce qui se passe au niveau du substrat. Toutefois, ces nombreux événements « allers-retours » peuvent être considérés comme « inutiles »: consommateurs de puissance de calcul, se neutralisant deux à deux, il ne font pas évoluer la configuration atomistique. Ils sont certes réalistes, mais nous pourrions souhaiter ne pas les échantillonner, les ignorer et « attendre » seulement les événements « utiles » afin d'éviter des filtrages fastidieux. Ceci est schématisé par la figure 50.

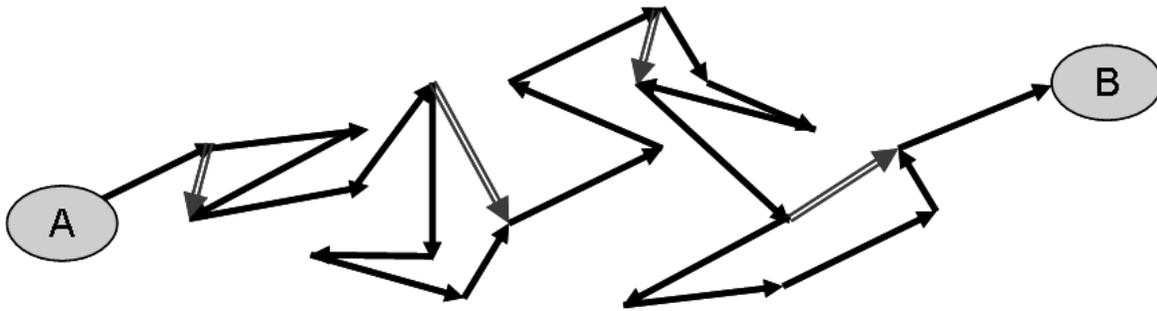


Figure 50: évitements des événements « inutiles »; pour aller de A à B dans l'espace des configurations, le simulateur va suivre, au gré des événements, un chemin réaliste représenté par les flèches noires; mais il est possible de trouver des raccourcis (flèches grises doubles) permettant d'arriver à la même configuration B en évitant des allers-retours stériles; le chemin ainsi optimisé comporte moins d'événements et peut diminuer le temps d'exécution du logiciel sans affecter le temps simulé.

Sans détailler la procédure de façon exhaustive, nous pouvons l'illustrer sur un exemple simple. Considérons un substrat Si/SiO<sub>2</sub>, comptant  $10 \times 10 = 100$  atomes de silicium superficiels, soit autant de cellules 2D. Après initialisation, 50 hydroxyles sont aléatoirement distribués sur ces silicium: ce sont les sites où seront possibles les événements d'adsorption d'un précurseur métallique. Après un premier filtrage, nécessairement intégral, le calendrier des événements fait donc apparaître 50 adsorptions possibles, chacune assortie de son temps d'occurrence. Après une recherche du temps minimum, l'événement qui se produit est déterminé et la configuration modifiée: on obtient un précurseur HfCl<sub>4</sub> adsorbé sur le substrat, par exemple sur le site (3,4,2). Un second filtrage intervient et les seuls changements concernent le site (3,4,2): le site étant maintenant occupé, une adsorption y est désormais impossible, mais une désorption du précurseur présent est rendue possible. Son temps d'occurrence est alors calculé. Les 49 autres adsorptions gardent leurs temps: elles « attendent leur tour ». Or, pour les raisons exposées précédemment, l'unique désorption autorisée a un temps d'occurrence largement inférieur et devient le nouvel événement qui se produit. Si elle a lieu, nous reviendrons à la configuration initiale mais souhaitons éviter cet aller-retour. C'est ici qu'intervient la procédure d'évitement qui par une négociation tente de trouver une « contrepartie » pour « éviter » cette désorption. Elle cherche dans le calendrier la prochaine adsorption prévue parmi les 49 autorisées. C'est ce que nous appellerons l'« événement contrepartie »: on annule la désorption mais, en contrepartie, la prochaine adsorption est également annulée. La configuration reste alors inchangée et il n'y a donc *a priori* aucun filtrage à effectuer, à ceci près que les deux événements annulés se sont virtuellement produits. En effet, on ignore les événements allers-retours pour « attendre » les événements utiles. Cela signifie que le temps doit malgré tout s'écouler. C'est pourquoi on décrémente le calendrier des temps des deux événements annulés: tout se passe comme si le couple désorption-adsorption avait réellement eu lieu sur le site (3,4,2). Ainsi, il faut appeler les filtres du mécanisme d'adsorption sur ce site. De plus, il faut recalculer le temps de l'événement contrepartie, qui bien sûr reste possible.

Si l'on fait un bilan, on obtient de cette façon une configuration équivalente (un précurseur sur le substrat) en annulant deux événements « inutiles », ce qui évite deux changements de configuration et surtout une série de filtrage (en fait on en évite deux mais on doit tout de même ensuite lancer une série pour l'adsorption virtuelle). De cette façon, une simulation pourra donner un résultat, qui ne sera pas rigoureusement identique mais sera équivalente, avec un nombre réduit d'événements « utiles ».

Il nous faut toutefois préciser comment trouver un événement contrepartie. Ce qui est très simple au premier événement peut devenir plus délicat ensuite. Considérons le même système après plusieurs cycles Monte-Carlo: par exemple, sur les 50 sites d'adsorption, 30 sont occupés par  $\text{HfCl}_4$  adsorbé et 20 restent libres. Supposons qu'une désorption doit alors intervenir sur le site occupé (4,7,2). Le logiciel recherche alors une adsorption contrepartie pour annuler cette désorption. En d'autres termes, il faut que la configuration atomistique qu'on obtiendrait sans annulations soit, autant que faire se peut, équivalente à la configuration présente. Par exemple, il ne faudrait pas compenser une désorption sur la couche 2 par l'annulation d'une adsorption sur la couche 4. De même, il ne faudrait pas compenser la désorption d'un précurseur isolé par l'adsorption d'un précurseur dans un environnement plus peuplé. Dans ces deux cas, nous modifierions de façon trop drastique le voyage dans l'espace des configurations, ce qui pourrait biaiser les résultats.

Le site d'un événement contrepartie doit être sur la même couche et dans le même environnement que l'événement que l'on souhaite annuler. Ce critère permet de satisfaire à une évidente exigence de réalisme et de rigueur. Mais comme la procédure de filtrage à la demande et malgré toutes ces précautions, l'évitement des allers-retours n'est malheureusement pas infaillible. Aussi l'activation de cette fonctionnalité est-elle laissée au choix de l'utilisateur. A l'heure actuelle, seuls les événements d'adsorption et désorption d'un précurseur métallique sont concernés mais la méthode pourrait s'appliquer à profit à tout couple d'événements opposés tels que les adsorption et désorption d'eau ou encore les événements rapides de migration d'ions.

### c) Évaluation des performances du logiciel

Il est important de pouvoir analyser les apports des deux procédures d'optimisation que nous venons de décrire. Le logiciel affiche systématiquement le nombre courant d'événements, le temps simulé et le temps d'exécution. Mais nous aimerions savoir quelles sont les opérations les plus consommatrices de temps de calcul. Pour cela, une fonctionnalité annexe permet de mesurer le temps de calcul passé dans deux parties principales du cycle Monte-Carlo détaillé (figure 49): refiltrage de l'événement courant, changement de configuration et avancement du calendrier d'une part, appel de filtres, filtrages et calculs des temps d'autre part. Les mesures seront cumulées de telle sorte qu'en fin de simulation, nous obtiendrons des durées comparables à la durée totale d'exécution.

On pourra ainsi évaluer le gain apporté par la méthode d'appel de filtres choisie en considérant le temps de calcul passé dans les étapes de filtrage (appel, filtres, calcul des temps).

De même, la durée cumulée des étapes de configuration (refiltrage, changement de configuration, avancement du calendrier) permettra de voir si la méthode d'évitement peut améliorer les performances du logiciel. Dans le cas où cette méthode est utilisée, le logiciel rapporte non seulement le nombre d'événements réalisés mais aussi le nombre de raccourcis empruntés, c'est-à-dire le nombre de paires d'événements inutiles annulés.

Les deux optimisations algorithmiques précédentes portent sur des étapes du cycle Monte-Carlo où la configuration atomistique est figée: filtrage et choix de l'événement courant. Aussi peut-on par exemple invoquer les multiples filtres en parallèle, puisqu'ils ne modifient pas la configuration, ils ne font que l'interroger. De même, la recherche d'un événement contrepartie pourrait elle aussi être menée par de multiples tâches simultanées. L'algorithme Monte-Carlo cinétique apparaît à première vue comme un processus séquentiel, événement par événement. Or, il est clair qu'un nombre significatif

d'actions annexes, qui sont autant de goulets d'étranglement potentiels, peuvent être fortement parallélisées. La fonctionnalité d'évaluation des performances du simulateur servira donc à mesurer le gain apporté par une éventuelle parallélisation du code. Ainsi, il sera possible de déterminer les options d'optimisation les plus adaptées à l'architecture matérielle et logicielle de la machine utilisée.

#### **d) Restriction stérique liée au précurseur métallique utilisé**

Les précurseurs métalliques utilisables dans le procédé « Atomic Layer Deposition » sont très variés. Ils peuvent être halogénés ou organiques [Ritala1-2] [Wilk].

Pour les oxydes de zirconium et d'hafnium, on utilise souvent des composés chlorés mais il existe des composés bromés. On trouve aussi des précurseurs aminés où les substituants sont alors par exemple des radicaux éthylméthylamino ou encore diéthylamino. On peut également rencontrer des substituants alkoxy tels que éthoxy, sec-butoxy ou ter-butoxy.

Pour l'alumine, il n'existe pas de précurseurs halogénés mais on trouve, en plus des substituants aminés et alkoxy, des substituants alkyles comme méthyle, éthyle ou isobutyle.

Il existe donc un large choix, pouvant avoir une grande influence sur les résultats expérimentaux. Or la simulation est un outil particulièrement intéressant pour identifier les meilleurs précurseurs à moindre coût car elle évite de multiples expériences consommatrices de produits parfois fort onéreux. Notre simulateur en sera capable.

En effet, on remarque que le métal des différents précurseurs (Zr, Hf ou Al) a toujours le même nombre d'oxydation et donc le même nombre de substituants (quatre pour Zr/Hf, trois pour Al). De plus, pour des raisons pratiques de synthèse chimique des précurseurs, ceux-ci n'ont en général qu'un seul type de substituant (ZrCl<sub>4</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Hf(EtMeN)<sub>4</sub>...). Cette invariance rend le problème assez simple à traiter par généralité. En effet, nous avons jusqu'ici essentiellement traité l'exemple du dépôt de HfO<sub>2</sub> par HfCl<sub>4</sub> mais des changements mineurs pourraient nous permettre de simuler la même croissance avec un autre précurseur comme Hf(EtMeN)<sub>4</sub>. Car on peut raisonnablement penser que les mécanismes génériques que nous aurons déjà implémentés pour HfCl<sub>4</sub> seront toujours valables pour ce nouveau précurseur. Pour cela il faudrait bien entendu calculer, ou à défaut réévaluer, les énergies d'activation d'un certain nombre de ces mécanismes, sans aucun doute modifiées par le changement de substituants. Mais les procédures de filtrage et de configuration pourraient rester inchangées.

La différence essentielle existant entre les divers types de précurseurs est la nature de leurs substituants, et en particulier leurs tailles. Or, le mécanisme d'adsorption peut être sensible à l'encombrement stérique qui devrait alors intervenir dans le filtre de ce mécanisme. Pour remédier à cela, nous avons intégré une option pour la prise en compte de la restriction stérique. Si elle est activée, elle ajoute de nouveaux critères au filtre d'adsorption: tout événement d'adsorption ne pourra alors se produire que sur un site dont les premiers voisins seront inoccupés.

Ainsi, en activant ou non la restriction stérique, notre simulateur pourra génériquement traiter la croissance ALD de MeO<sub>2</sub> (Me = Zr ou Hf) pour tout précurseur MeB<sub>4</sub> (B étant le substituant), à condition que l'on connaisse les énergies d'activation propres au précurseur utilisé. De même, dans sa version Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le logiciel pourra adopter n'importe quel précurseur AlB<sub>3</sub>.

## e) Bilan

Nous avons ici présenté plusieurs fonctionnalités paramétrables par l'utilisateur.

La méthode de filtrage – intégrale, surévaluée par bloc ou à la demande – peut être plus ou moins rapide et fiable: un appel de tous les filtres à chaque pas de simulation est infaillible mais très lent alors qu'un filtrage irréductible est beaucoup plus efficace mais délicat à concevoir. Pour cela l'appel des filtres à la demande peut-être graduellement raffiné par la pratique grâce à une « assistance au développement » intégrée au logiciel.

L'évitement des « allers-retours » résout le problème des événements rapides, faisant peu ou pas évoluer la configuration atomistique. La recherche d'un événement contrepartie, conduisant à une configuration équivalente, permet d'annuler un couple d'événements opposés pour attendre les seuls événements significatifs.

Ces deux fonctionnalités auront certainement une influence très variable sur la qualité et l'efficacité des simulations, suivant les paramètres structuraux mais aussi l'architecture matérielle et logicielle. Afin d'en évaluer l'impact, le logiciel pourra rapporter le temps de calcul passé dans les étapes sur lesquelles agissent ces procédures par rapport au temps de calcul total. On pourra ainsi identifier les options d'optimisation les plus adaptées à la simulation entreprise et à l'ordinateur utilisé.

Enfin, nous avons étendu la généralité de l'algorithme par une option de restriction stérique. En ouvrant un champ large sur la multitude de précurseurs utilisables par le procédé « Atomic Layer Deposition », elle donne un nouvel atout à notre simulateur: il pourra virtuellement tester divers précurseurs, évitant ainsi des expériences coûteuses.

## 5) Mécanismes réactionnels élémentaires intégrés

*Nous allons maintenant décrire les mécanismes réactionnels élémentaires actuellement intégrés au simulateur dans sa version  $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ . Ils seront présentés d'un « point de vue Monte-Carlo »: réactifs, produits, profil de réaction s'il est connu, aperçu du filtrage et éléments de la procédure de changement de configuration. Les mécanismes de la version  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seront décrits au [III-7].*

*Les premiers mécanismes décrits [III-5-a à III-5-e] ont été étudiés par DFT [Esteve] [II-1-d], préalablement au développement du simulateur Monte-Carlo. Ils concernent les toutes premières étapes de croissance: adsorption, désorption, chimisorption d'un précurseur métallique... La figure 51 illustre les résultats de leur étude par DFT et oriente le lecteur vers le paragraphe correspondant.*

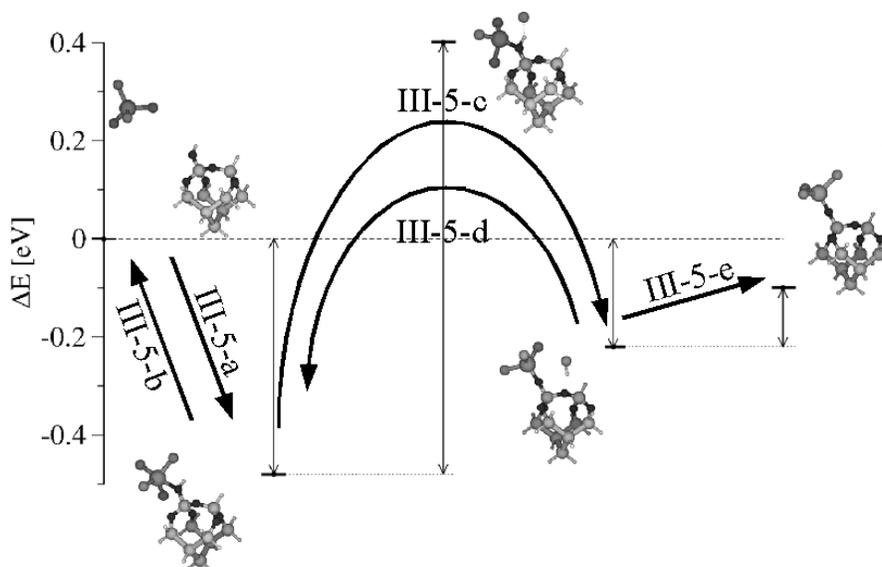


Figure 51: premiers mécanismes de dépôt et références aux paragraphes correspondants [Esteve].

Les mécanismes présentés en [III-5-f à III-5-h] sont l'adsorption, la désorption d'une molécule d'eau et l'hydrolyse par une molécule d'eau d'un groupement métallique.

A l'exclusion du mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane [III-5-p], tous les autres sont des mécanismes de « densification » [III-5-i à III-5-o]: ils tendent à construire le réseau cristallin dense de l'oxyde. Seuls quelques uns ont fait l'objet d'une étude DFT. Ces mécanismes sont présentés sous forme générique et présentent des variantes de diverses natures.

Les variantes liées aux substituants ne diffèrent du mécanisme générique que par les groupements réactifs mis en jeu (OH+OH ou OH+Cl par exemple). D'autres variantes se distinguent par l'éloignement relatif des réactifs (premiers voisins, seconds voisins, etc. ...). Dans ces deux cas, les barrières d'activation changeront d'une variante à l'autre, donnant des acceptances a priori différentes. Par conséquent, chacune de ces variantes doit être pourvue de sa propre énergie d'activation. Enfin, les variantes de conformation permettront de différencier pour un même mécanisme les divers cas d'agencements des réactifs et des produits de réaction (par exemple par rapport à un premier réactif, un second peut provenir de différents sites voisins). Ces variantes, équivalentes en énergie d'activation, seront utilisées pour les mécanismes de densification, mettant en scène plusieurs groupements métalliques. A ce titre, nous introduirons une nomenclature claire [III-5-i].

Nous donnerons, à chaque fois qu'ils sera connu, le profil de réaction avec l'énergie d'activation (notée  $E^\ddagger$ ) et le bilan d'énergie (grandeur algébrique notée  $\Delta E$ ). En outre, nous donnerons des critères de filtres ainsi que des détails sur la procédure de changement de configuration.

Par soucis de lisibilité « Me » désignera génériquement l'élément métallique (Hf ou Zr).

### a) Adsorption d'un précurseur métallique

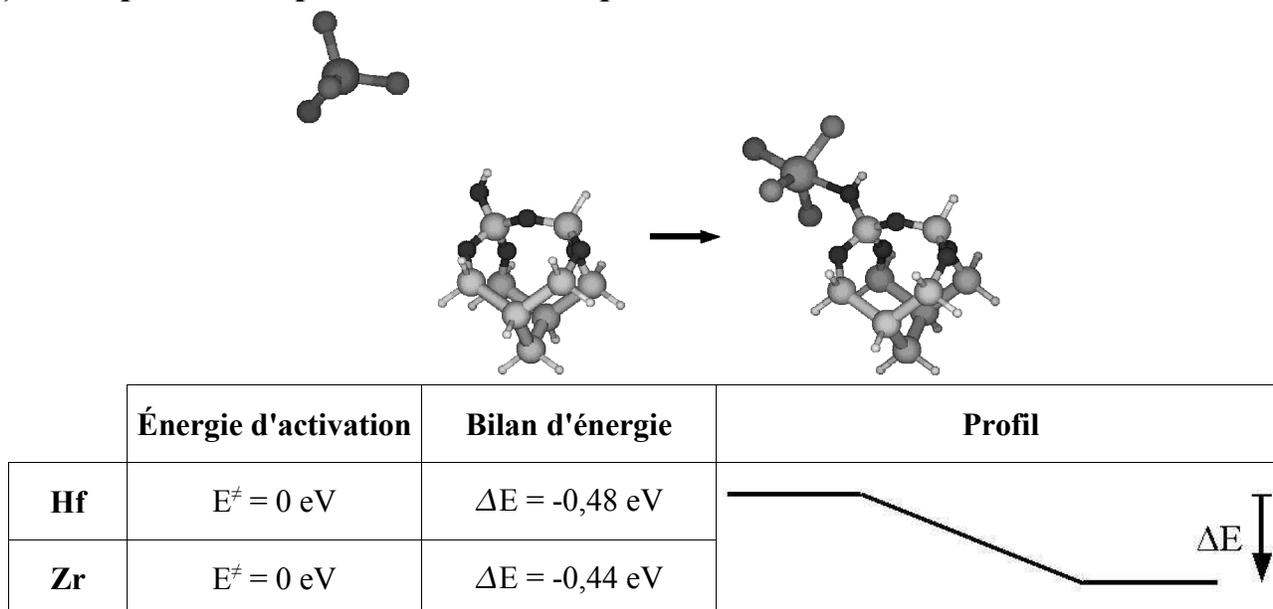


Figure 52: illustration et profil du mécanisme d'adsorption d'un précurseur métallique, d'après une étude DFT [Esteve].

C'est le tout premier mécanisme à envisager: une molécule gazeuse de précurseur métallique s'adsorbe de manière non dissociative sur un site d'accrochage du substrat. Le substrat peut être Si ou Me cristallin. Un site d'accrochage doit obligatoirement comporter un hydroxyle. Il sera aussi possible qu'un précurseur s'adsorbe sur un Me non cristallin pour former un « arbre » [III-5-i]. Cette réaction est spontanée, c'est-à-dire sans barrière, et admettra donc une acceptation dérivée de la statistique en phase gazeuse [III-3-b]. Aucune liaison n'est rompue mais une liaison Me-O est formée, stabilisant la structure.

Aperçu des critères de filtre:

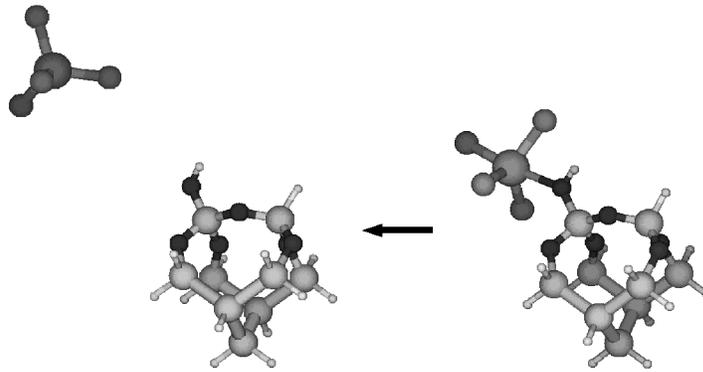
- le site est libre
- le site inférieur est cristallin ou non-cristallin sur cristallin
- le site inférieur présente au moins un OH
- aucun des plus proches voisins n'est occupé par un Me cristallin
- si restriction stérique [III-4-d]: aucun des plus proches voisins n'est occupé par un Me non-cristallin

Éléments de la procédure de configuration:

- le site reçoit une occupation d'un Me non-cristallin avec 4 Cl
- le site inférieur perd un OH

### b) Désorption d'un précurseur métallique

Le bilan d'énergie du mécanisme précédent, assez faible, permet l'événement opposé et devient son énergie d'activation. Le mécanisme de désorption sera donc en compétition avec le mécanisme



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,48 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,48 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,44 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,44 \text{ eV}$	

Figure 53: illustration et profil du mécanisme de désorption d'un précurseur métallique, d'après une étude DFT [Esteve].

d'adsorption. Si la procédure d'évitement des « allers-retours » est utilisée, il contraindra le logiciel à trouver une adsorption contrepartie pour éviter une désorption [III-4-b].

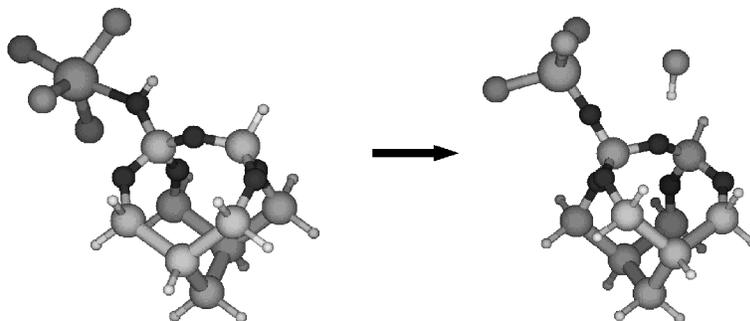
Aperçu des critères de filtre:

- le site est occupé par Me non cristallin
- Me a quatre substituants, qu'ils soient OH ou Cl.

Éléments de la procédure de configuration:

- le site reçoit une occupation vide
- le site inférieur gagne un OH

### c) Chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,88 \text{ eV}$	$\Delta E = +0,26 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,91 \text{ eV}$	$\Delta E = +0,31 \text{ eV}$	

Figure 54: illustration et profil du mécanisme de chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand, d'après une étude DFT [Esteve].

La chimisorption suppose la dissociation de l'hydroxyle du substrat et la rupture d'une liaison Me-Cl. Pour plus de détails, l'état de transition apparaît sur la figure 51. Il en résulte un groupement  $\text{MeCl}_3$  non-cristallin, lié à la surface par un oxygène, et une molécule HCl. Celle-ci n'est pas immédiatement éliminée puisqu'elle reste physisorbée au niveau du substrat. Ceci peut être une explication de la contamination au chlore expérimentalement observée. La réaction est endothermique: cela signifie que le mécanisme opposé sera favorisé. En outre la barrière assez haute rend la chimisorption difficile.

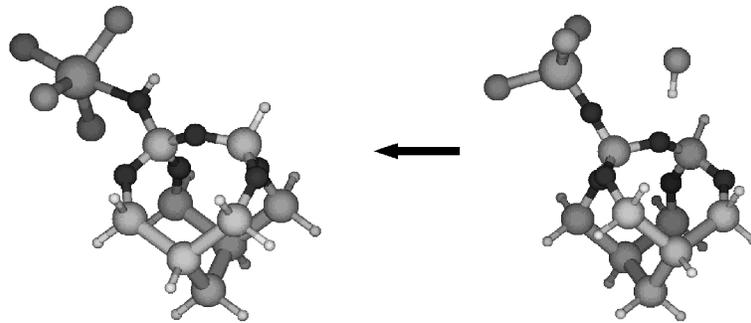
Aperçu des critères de filtre:

- le site est occupé par Me non cristallin
- Me a quatre substituants, dont au moins un Cl.

Éléments de la procédure de configuration:

- Me perd un Cl
- un HCl est physisorbé

#### d) Recombinaison d'un ligand sur un précurseur métallique



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,62 \text{ eV}$	$\Delta E = -0,26 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,60 \text{ eV}$	$\Delta E = -0,31 \text{ eV}$	

Figure 55: illustration et profil du mécanisme de recombinaison d'un ligand sur un précurseur métallique, d'après une étude DFT [Esteve].

Tant que la molécule HCl n'est pas désorbée, une recombinaison reste possible: on retrouve la même configuration qu'avant chimisorption.

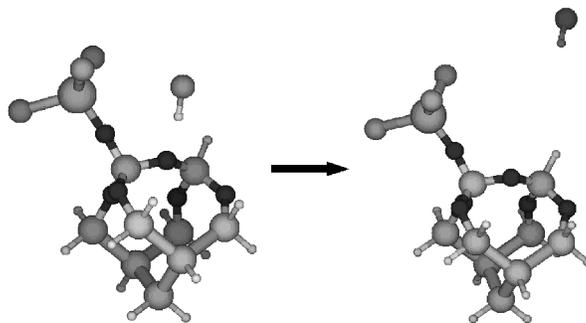
Aperçu des critères de filtre:

- le site est occupé par Me non cristallin
- HCl est présent

Éléments de la procédure de configuration:

- Me gagne un Cl
- HCl n'existe plus

### e) Désorption définitive d'un ligand de précurseur métallique



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,12 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,12 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,10 \text{ eV}$	$\Delta E = 0,10 \text{ eV}$	

Figure 56: illustration et profil du mécanisme désorption définitive d'un ligand de précurseur métallique, d'après une étude DFT [Esteve].

L'équilibre chimisorption-recombinaison est *a priori* fortement en faveur de la recombinaison. Mais le mécanisme de désorption de HCl, de faible barrière, peut inverser la tendance: une fois cette molécule désorbée, elle se trouve dans une phase gazeuse où HCl est à l'état de traces, en particulier si le pompage est efficace. C'est pourquoi une ré-adsorption est statistiquement exclue: on considère donc que la désorption est définitive.

Aperçu des critères de filtre:

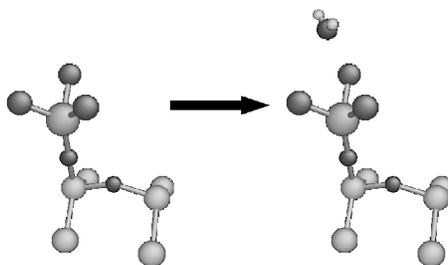
- HCl est présent sur le site

Éléments de la procédure de configuration:

- HCl n'existe plus

## f) Adsorption d'un précurseur oxydant

Les figures comporteront désormais des images provenant du module graphique du simulateur lui-même car les mécanismes présentés n'ont été que peu ou pas étudiés par DFT. Le système de départ est ici un groupement non-cristallin à trois chlores, lié au substrat par un oxygène. Si/SiO<sub>2</sub> est ici modélisé par une portion de deux monocouches de silicium et un pont siloxane comme il a été présenté au [III-2-e]. Nous décrivons ici le mécanisme d'adsorption du précurseur oxydant, l'eau. Ce second mécanisme d'adsorption est, comme le précédent, sans barrière donc piloté par la statistique en phase gazeuse. Le bilan d'énergie a été évaluée par DFT [Jeloaica2]. Au niveau du filtre, l'adsorption d'une molécule d'eau est autorisée au-dessus d'un métal, qu'il soit cristallin ou non. S'il est non cristallin, il doit être chimisorbé et donc présenter trois substituants. Ce métal doit compter au moins un Cl: en toute rigueur l'adsorption peut avoir lieu s'il n'y a pas de Cl, mais elle est inutile car ne peut conduire à une hydrolyse [III-5-h]. C'est pourquoi exclure ce cas revient à attendre les adsorptions potentiellement utiles. Par ailleurs, l'adsorption d'eau est possible sur un pont siloxane, en vue de son ouverture [III-5-o].



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0 \text{ eV}$	$\Delta E = -0,62 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0 \text{ eV}$	$\Delta E = -0,62 \text{ eV}$	

Figure 57: illustration et profil du mécanisme d'adsorption d'un précurseur oxydant.

Aperçu des critères de filtre:

- le site est libre
- le site inférieur est occupé par un Me cristallin ou un Me non cristallin chimisorbé (donc à trois substituants), comptant au moins un Cl ou est occupé par un silicium impliqué dans un pont siloxane

Éléments de la procédure de configuration:

- une molécule d'eau est placée sur le site

### g) Désorption d'un précurseur oxydant

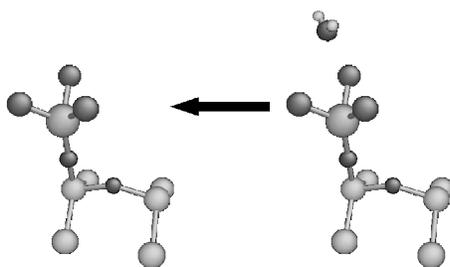
C'est le mécanisme opposé. Il ne fait pour l'instant pas l'objet d'une procédure d'évitement mais cela reste envisagé. Le bilan d'énergie de l'adsorption donne sa valeur à l'énergie d'activation de la désorption d'une molécule d'eau.

Aperçu des critères de filtre:

- le site est occupé par une molécule d'eau

Éléments de la procédure de configuration:

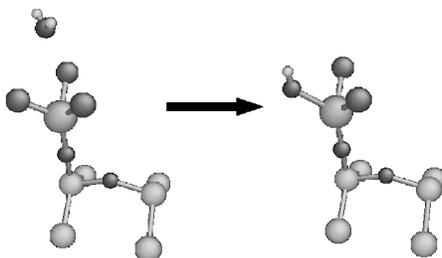
- la molécule d'eau n'existe plus



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,62 \text{ eV}$	$\Delta E = +0,62 \text{ eV}$	
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,62 \text{ eV}$	$\Delta E = +0,62 \text{ eV}$	

Figure 58: illustration et profil du mécanisme de désorption d'un précurseur oxydant.

## h) Hydrolyse d'un groupement métallique



	Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
<b>Hf</b>	$E^\ddagger = 0,92 \text{ eV}$	$\Delta E = ?$	?
<b>Zr</b>	$E^\ddagger = 0,92 \text{ eV}$	$\Delta E = ?$	

Figure 59: illustration et profil du mécanisme d'hydrolyse d'un groupement métallique.

Cette réaction consomme une molécule d'eau adsorbée sur le site supérieur pour hydrolyser le groupement métallique du site considéré, qu'il soit cristallin ou non: un Cl est remplacé par un OH. En première approximation, nous considérons que la première, la deuxième et la troisième hydrolyse sont un seul et même mécanisme. Toutefois, des études DFT [Jeloaica2] semblent contredire ces

considérations et suggèrent un effet de solvation: suivant le nombre de molécules d'eau avoisinant le groupement, l'énergie d'activation peut varier. Notre simulateur est en mesure de tenir compte de cet effet mais, faute de données fiables, il n'a pas encore été introduit dans le logiciel.

La figure 59 illustre l'hydrolyse dans le cas d'un groupement métallique non cristallin à trois chlores. Le profil n'est pas encore bien connu mais l'énergie d'activation a été évaluée par DFT [Jeloaica2]. A défaut, nous considérerons que le produit de réaction HCl est immédiatement évacué, rendant le retour impossible.

Aperçu des critères de filtre:

- le site est occupé par un Me cristallin ou un Me non cristallin chimisorbé (donc avec trois substituants)
- il existe au moins un Cl
- une molécule d'eau est adsorbée sur le site supérieur

Éléments de la procédure de configuration:

- la molécule d'eau n'existe plus
- Me perd un Cl
- Me gagne un OH

### i) Nomenclature et variances des mécanismes de densification

Les mécanismes suivants sont dits de densification car ils contribuent à la transition des états moléculaires vers un arrangement cristallin, tendant à construire la structure dense de l'oxyde. Leur étude par DFT est souvent dissuasive à cause du nombre d'atomes impliqués. Aussi ne serons-nous pas en mesure de donner leurs profils de réaction.

Dans leurs intitulés, les densifications pourront être simples, doubles, triples ou quadruples: cela correspond au nombre de groupements métalliques devenant cristallins au cours du mécanisme. On précisera également si la réaction se déroule au sein d'une couche (« intra ») ou implique des réactifs présent sur des couches différentes (« inter »). Certains mécanismes réaliseront un pontage s'étalant sur deux couches (« Pont »). Par soucis de lisibilité un groupement métallique non cristallin, chimisorbé (donc à trois substituants) et lié au système par un unique oxygène, sera appelé « brin ». Par opposition, un groupement métallique cristallin, moins mobile, lié au substrat par au moins deux liaisons et entouré d'oxygènes cristallins, sera appelé « agrégat ». Deux groupements non cristallins chimisorbés l'un sur l'autre constitueront un « arbre ».

Les variantes liées aux substituants qui réagissent ou liées à l'éloignement relatif entre réactifs seront des mécanismes à part entière, avec leurs propres énergies d'activation. Les substituants ne figureront pas dans les mécanismes génériques mais seront explicités dans les noms des mécanismes particuliers. De même l'éloignement relatif sera spécifié dans les mécanismes particuliers sous la forme 1V, 2V, 3V... signifiant que les réactifs sont premiers voisins, seconds voisins, troisièmes voisins...

Par exemple, les mécanismes présentés au [III-5-j] font partie de la famille « densification simple inter couche brin-agrégat » qui sera notée « Dens\_inter\_Brin-Agrégat ». Mais nous avons envisagé six variantes selon l'éloignement relatif et les substituants réagissant (figure 60).

Éloignement relatif des réactifs	Substituants réagissant	Notation
Premiers voisins (1V)	OH sur brin et OH sur agrégat	Dens_inter_1V_BrinOH-AgrégatOH
	OH sur brin et Cl sur agrégat	Dens_inter_1V_BrinOH-AgrégatCl
	Cl sur brin et OH sur agrégat	Dens_inter_1V_BrinCl-AgrégatOH
Seconds voisins (2V)	OH sur brin et OH sur agrégat	Dens_inter_2V_BrinOH-AgrégatOH
	OH sur brin et Cl sur agrégat	Dens_inter_2V_BrinOH-AgrégatCl
	Cl sur brin et OH sur agrégat	Dens_inter_2V_BrinCl-AgrégatOH

Figure 60: nomenclature des mécanismes de densifications, exemple des variantes (de substituants et d'éloignement) du mécanisme générique de « densification simple inter couche brin-agrégat ».

Quant aux variantes de conformation, elle ne servent qu'à décrire l'agencement des réactifs par rapport à la cellule considérée et les différentes possibilités de configuration. Elles ne sont pas des mécanismes à part entière et n'apparaissent pas dans la nomenclature. Nous ne les détaillerons pas toutes et nous nous restreindrons à quelques exemples pour un mécanisme générique [III-5-j].

Pour des raisons de clarté enfin, les illustrations des mécanismes feront le plus souvent apparaître les seules variantes « OH-OH », sur la couche 2 (immédiatement au-dessus du substrat Si/SiO<sub>2</sub>).

### j) Densification simple inter couche brin-agrégat

La première densification envisagée est aussi la plus simple: un groupement métallique non cristallin réagit avec une fonction d'un agrégat de la couche inférieure. Elle est illustrée pour la couche 2 (première couche d'oxyde) dans sa variante « Dens\_inter\_1V\_BrinOH-AgrégatOH » sur la figure 61.

Dans ce cas, le métal provient de la droite et se place en position cristalline vers la gauche. Il perd un OH en produisant une molécule H<sub>2</sub>O que l'on considère définitivement éliminée. Deux oxygènes sont alors placés en positions cristallines. Les fonctions qui n'ont pas réagi sont conservées (ici deux OH). En outre, tout groupement attaché au groupement métallique réactif, comme HCl ou un Me non cristallin chimisorbé au-dessus, doit être transféré vers le nouveau site.

Une variante de conformation existe, le métal provenant alors de la gauche.

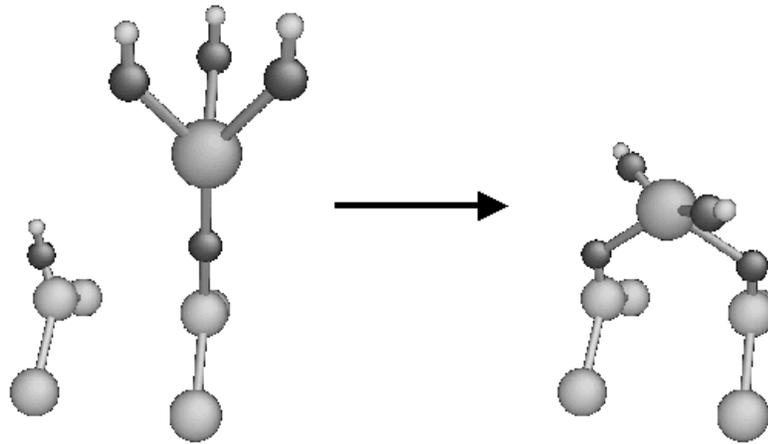


Figure 61: densification « Dens\_inter\_1V\_BrinOH-AgrégatOH » pour la couche 2.

Nous n'avons pas envisagé de réaction aux seconds voisins pour la couche 2. En revanche ceci est possible pour les couches supérieures: la figure 62 montre une telle densification sur la couche 3, la couche 2 ayant été artificiellement remplie.

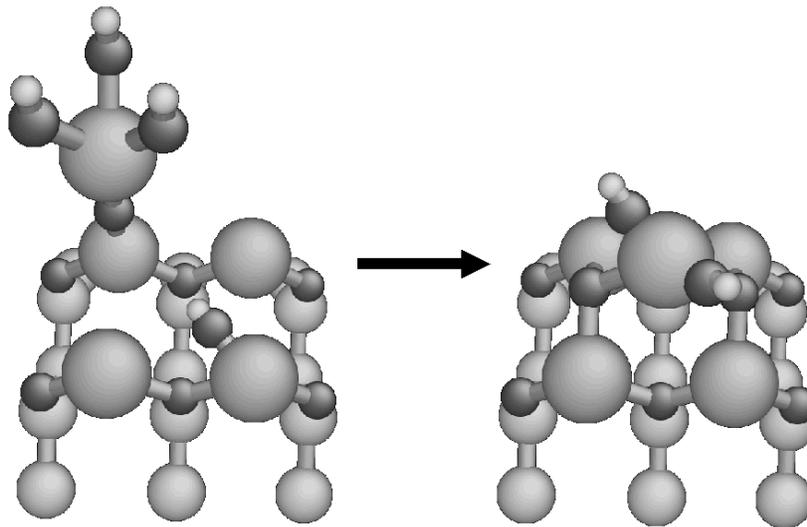


Figure 62: densification « Dens\_inter\_2V\_BrinOH-AgrégatOH » pour la couche 3.

Le métal ainsi que deux oxygènes se placent alors dans les positions cristallines prévues par notre modèle de configuration atomistique. Mais il existe une autre possibilité de placement des oxygènes. Cette variante de conformation est illustrée par la figure 63.

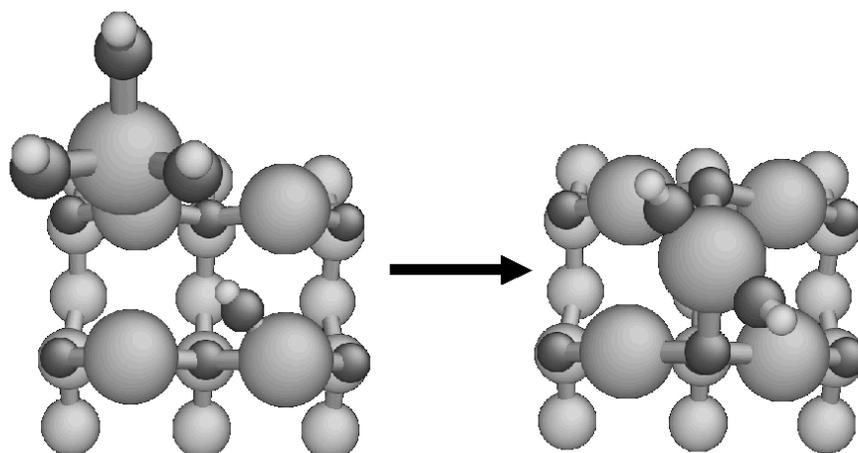


Figure 63: variante de conformation pour la densification  
« Dens\_inter\_2V\_BrinOH-AgrégatOH » sur la couche 3; les deux oxygènes  
cristallins se placent différemment.

Il existe encore d'autres variantes de conformation suivant la provenance du groupement métallique. En effet, sur les figures 62 et 63, il provient du Nord-Ouest et se déplace vers le Sud-Est. Mais il pourrait provenir du Nord-Est, du Sud-Ouest ou encore du Sud-Est. La figure 64 montre qu'il peut exister plusieurs conformations pour ce même mécanisme en fonction de la provenance du réactif et donc de la direction dans laquelle il réagit.

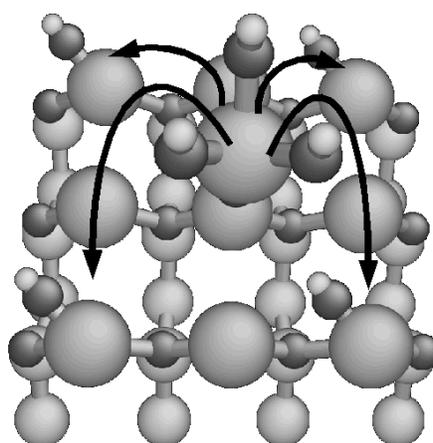


Figure 64: différentes possibilités d'un  
même mécanisme de densification  
« Dens\_inter\_2V\_BrinOH-AgrégatOH »  
pour la couche 3.

Ainsi, la densification peut avoir lieu sur l'une des quatre cellules représentées. On comprend ainsi qu'il est indispensable d'intégrer ces variantes dans les procédures de filtrage et de configuration. Pour cela, chaque élément du tableau des événements autorisés prendra une valeur propre à la conformation. S'il y

a plusieurs conformations possibles, la compétition sera résolue par un tirage aléatoire. Toutefois, c'est bien la même réaction chimique qui a lieu et c'est donc la même énergie d'activation qui sera utilisée, quelle que soit la conformation. Désormais, nous ne détaillerons plus les variantes de conformation afin de ne pas alourdir ce mémoire, mais elles existent pour tous les mécanismes de densification.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un Me non cristallin chimisorbé avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la couche inférieure ayant un Me cristallin avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les deux oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl, Me non cristallin...)
- placement des oxygènes cristallins

Variante de substituants et d'éloignement relatif:

- Dens\_inter\_1V\_BrinOH-AgrégatOH
- Dens\_inter\_1V\_BrinOH-AgrégatCl
- Dens\_inter\_1V\_BrinCl-AgrégatOH
- Dens\_inter\_2V\_BrinOH-AgrégatOH
- Dens\_inter\_2V\_BrinOH-AgrégatCl
- Dens\_inter\_2V\_BrinCl-AgrégatOH

### k) Densification simple intra couche brin-agrégat

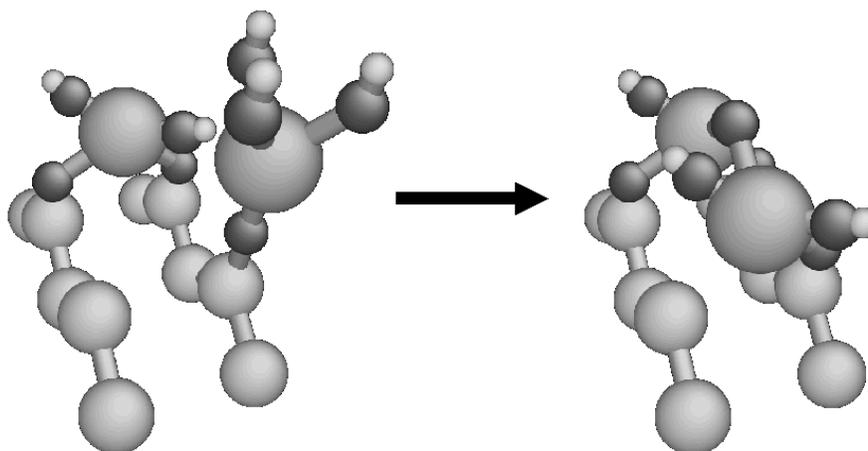


Figure 65: densification « Dens\_intra\_1V\_BrinOH-AgrégatOH » pour la couche 2.

Ce mécanisme diffère du précédent par le simple fait que le brin et l'agrégat sont sur la même couche. On observe donc une densification intra couche. Il en résulte qu'un des deux oxygènes sera ponté au-dessus des métaux cristallins obtenus. Mis à part ce détail, le déroulement de ce mécanisme est analogue au précédent. Seuls les premiers voisins sont concernés, des seconds seraient manifestement trop éloignés.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un Me non cristallin chimisorbé avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la même couche ayant un Me cristallin avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les deux oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl, Me non cristallin...)
- placement des oxygènes cristallins

Variante de substituants (pas de variantes d'éloignement relatif):

- Dens\_intra\_1V\_BrinOH-AgrégatOH
- Dens\_intra\_1V\_BrinOH-AgrégatCl
- Dens\_intra\_1V\_BrinCl-AgrégatOH

## 1) Densification double intra couche brin-brin

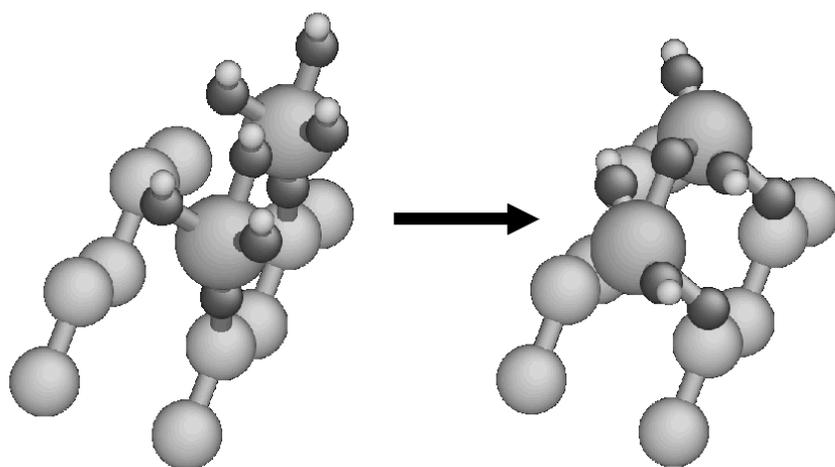


Figure 66: densification « Dens\_intra\_1V\_BrinOH-BrinOH », pour la couche 2.

Dans ce cas, deux groupements métalliques réagissent, conduisant à deux groupements cristallins. Trois oxygènes deviennent cristallins, dont un est ponté au-dessus des deux métaux. La figure 66 présente ce mécanisme lorsque les deux brins sont premiers voisins.

Les brins étant assez mobiles, une densification avec des seconds voisins a également été prévue (figure 67).

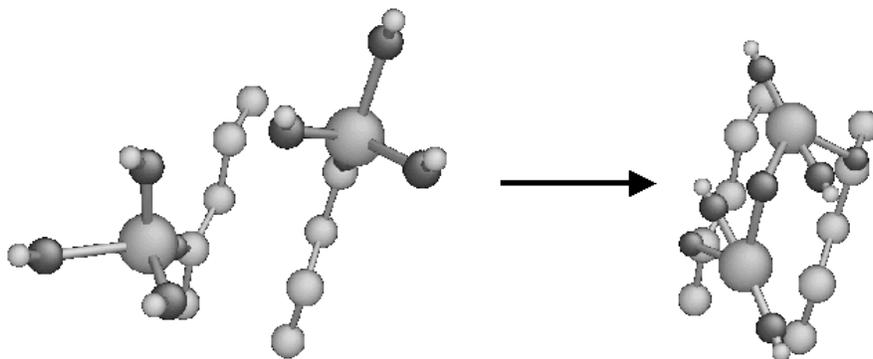


Figure 67: densification « Dens\_intra\_2V\_BrinOH-BrinOH », pour la couche 2.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un second site libre au voisinage (densification double)
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un Me non cristallin chimisorbé avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la même couche ayant un Me non cristallin chimisorbé avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les trois oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- placement d'un Me cristallin sur le second site au voisinage (densification double)
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl, Me non cristallin...)
- placement des oxygènes cristallins

Variante de substituants et d'éloignement relatif:

- Dens\_intra\_1V\_BrinOH-BrinOH
- Dens\_intra\_1V\_BrinOH-BrinCl
- Dens\_intra\_2V\_BrinOH-BrinOH
- Dens\_intra\_2V\_BrinOH-BrinCl

### m)Densification double par pontage sur agrégat

Ces mécanismes font apparaître un nouveau groupement: deux groupements non cristallins l'un sur l'autre que nous appellerons « arbre ». Un arbre a un rayon d'action supérieur à celui d'un simple brin: on envisage alors des réactions aux seconds (figure 68) et troisièmes voisins (figure 69) cristallins. C'est ici une fonction du brin supérieur de l'arbre qui réagit avec un groupement cristallin voisin. La densification est donc double: un métal devient cristallin sur le site considéré et un second se ponte au-dessus des deux autres. Trois oxygènes doivent être placés en positions cristallines, en prenant soin de réaliser une chaîne Sub-O-Me-O-Me-O-Me-Sub cohérente (Sub. représentant le substrat). De multiples variantes de conformation existent mais ne seront pas détaillées ici.

Les mécanismes de pontage ont été imaginés pour palier le problème du manque d'hydroxyles sur le substrat de départ. En formant des arches, nous pensons réussir à recouvrir le substrat pour parvenir ensuite à un régime permanent de croissance.

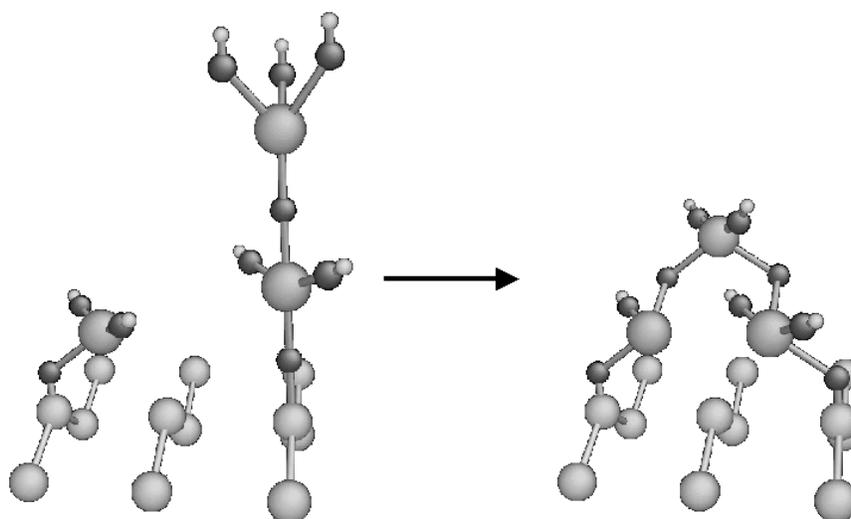


Figure 68: densification « Dens\_Pont\_2V\_ArbreOH-AgrégatOH », couche 2.

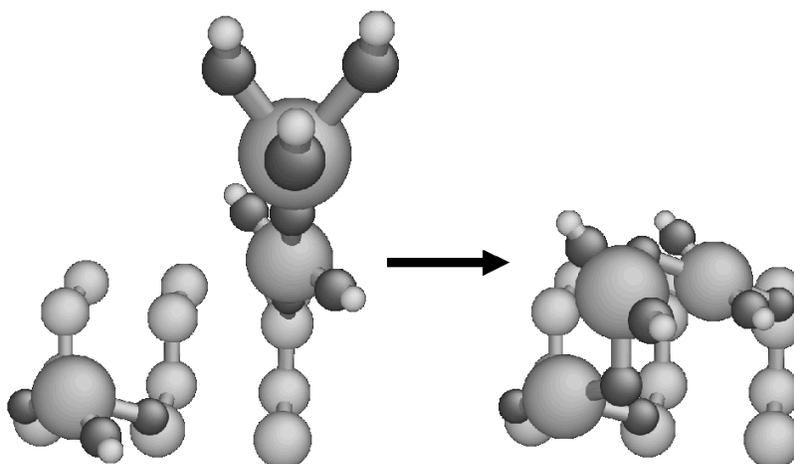


Figure 69: densification « Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-AgrégatOH », couche 2.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un second site libre au voisinage (densification double)
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un arbre avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la même couche ayant un Me cristallin avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les trois oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- placement d'un Me cristallin sur le second site au voisinage (densification double)
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl, Me non cristallin...)
- placement des oxygènes cristallins

Variantes de substituants et d'éloignement relatif:

- Dens\_Pont\_2V\_ArbreOH-AgrégatOH
- Dens\_Pont\_2V\_ArbreOH-AgrégatCl
- Dens\_Pont\_2V\_ArbreCl-AgrégatOH
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-AgrégatOH
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-AgrégatCl
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreCl-AgrégatOH

## n) Densification triple par pontage sur brin

Ici, un arbre réagit sur un brin, conduisant à trois métaux et quatre oxygènes, chacun à placer en position cristalline. On obtient alors le même type de pont qu'avec les mécanismes précédents. La réaction peut avoir lieu aux troisièmes voisins.

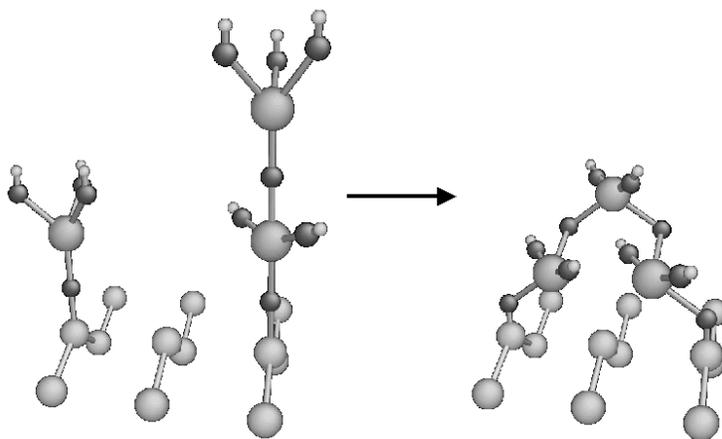


Figure 70: densification « Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-BrinOH », couche 2.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un deuxième site libre au voisinage (densification triple)
- il existe un troisième site libre au voisinage (densification triple)
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un arbre avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la même couche ayant un brin avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les quatre oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- placement d'un Me cristallin sur le deuxième site au voisinage (densification triple)
- placement d'un Me cristallin sur le troisième site au voisinage (densification triple)
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl, Me non cristallin...)
- placement des oxygènes cristallins

Variantes de substituants:

- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-BrinOH
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-BrinCl
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreCl-BrinOH

### o) Densification quadruple par pontage mutuel

Enfin, les mécanismes les plus complexes sont ceux où deux arbres se pontent mutuellement, conduisant à quatre métaux cristallins avec cinq oxygènes cristallins. Ces mécanismes sont prévus pour des arbres troisièmes voisins et s'étalent sur trois couches: deux métaux avec deux oxygènes, puis à nouveau deux métaux avec deux oxygènes et enfin un dernier oxygène au sommet. Les quatre métaux cristallins forment alors un tétraèdre, ébauche de la structure cristalline  $\text{MeO}_2$ .

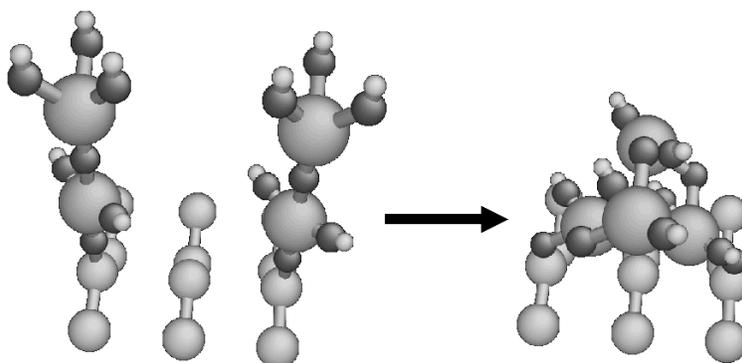


Figure 71: densification « Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-ArbreOH », couche 2.

Aperçu des critères de filtre:

- le site n'est pas occupé par un Me cristallin
- il existe un deuxième site libre au voisinage (densification quadruple)
- il existe un troisième site libre au voisinage (densification quadruple)
- il existe un quatrième site libre au voisinage (densification quadruple)
- il existe un premier site de provenance sur la même couche ayant un arbre avec une première fonction réactive
- il existe un second site de provenance sur la même couche ayant un arbre avec une seconde fonction réactive
- il existe des possibilités pour placer les cinq oxygènes cristallins

Éléments de la procédure de configuration:

- placement d'un Me cristallin sur le site
- placement d'un Me cristallin sur le deuxième site au voisinage (densification quadruple)
- placement d'un Me cristallin sur le troisième site au voisinage (densification quadruple)
- placement d'un Me cristallin sur le quatrième site au voisinage (densification quadruple)
- perte des fonctions réactives
- transfert des fonctions non réactives et autres états attachés éventuels (HCl)
- placement des oxygènes cristallins

Variantes de substituants:

- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-ArbreOH
- Dens\_Pont\_3V\_ArbreOH-ArbreCl

## p) Ouverture d'un pont siloxane

Ce dernier mécanisme n'est pas une densification. Il s'inspire d'observations expérimentales où l'on constate une augmentation du nombre des hydroxyles du substrat suite à un traitement préliminaire à l'eau. Ce mécanisme peut aussi se produire durant les phases d'injection d'eau. De plus, la présence d'un siloxane peut empêcher une densification sur ce site: sa suppression pourrait débloquer des mécanismes.

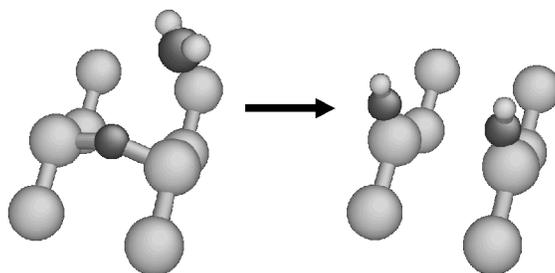


Figure 72: mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane par une molécule d'eau préalablement adsorbée.

Comme il a été dit précédemment [III-5-f], l'adsorption d'eau est autorisée au-dessus d'un silicium impliqué dans un pont siloxane. Si une molécule d'eau est présente alors elle peut « ouvrir » le pont, créant ainsi deux hydroxyles ( $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Si-OH}$ ). En première approximation, la réaction opposée est négligée.

Le profil de réaction est inconnu mais une étude ultérieure permettra d'étalonner l'énergie d'activation de ce mécanisme sur des données expérimentales [IV-4-a].

Aperçu des critères de filtre:

- le site comporte un siloxane
- une molécule d'eau est adsorbée au-dessus

Éléments de la procédure de configuration:

- suppression de l'oxygène du siloxane
- suppression de  $\text{H}_2\text{O}$
- ajout d'un OH sur chacun des deux siliciums

## q) Bilan

Toutes variantes de substituants et d'éloignement relatif confondues, notre simulateur compte ainsi trente trois mécanismes. Les deux mécanismes d'adsorption sont pilotés par une acceptance dérivée de la théorie cinétique des gaz. Chacun des autres a sa propre énergie d'activation, donnant une acceptance par la loi d'Arrhenius. Mais toutes les barrières ne sont pas connues: seuls les mécanismes les plus simples ont pu faire l'objet d'une étude quantique. S'il est vrai que l'on peut poursuivre les calculs DFT, il pourrait être opportun de trouver d'autres moyens pour évaluer les énergies d'activation des mécanismes les plus complexes. Confronter les simulations Monte-Carlo et certains résultats expérimentaux pourrait apporter des réponses.

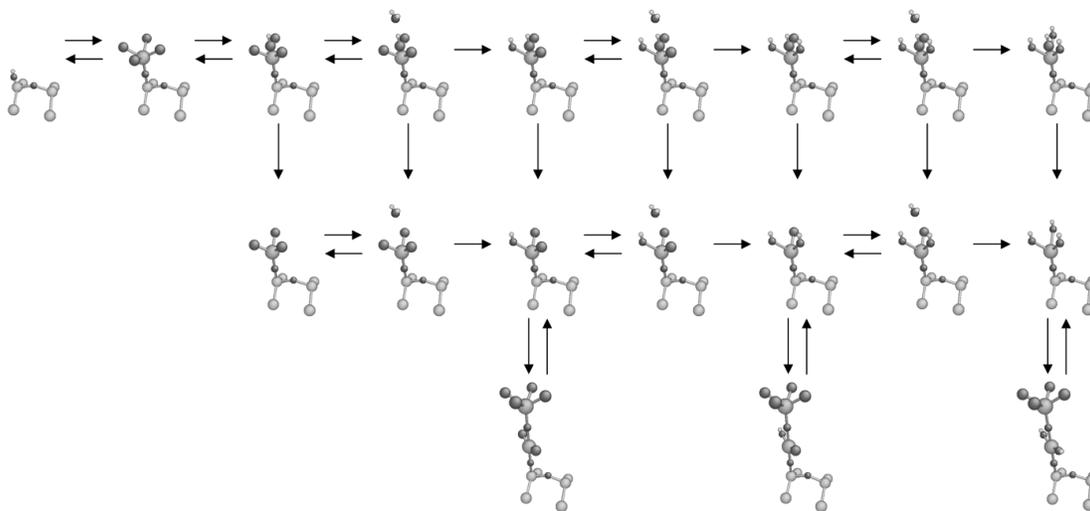


Figure 73: cartographie des différents états non cristallins accessibles par les premiers mécanismes de croissance et d'hydrolyse avant une éventuelle densification.

Les premiers mécanismes de croissance, combinés aux mécanismes d'hydrolyse, conduisent à des états non cristallins variés. On peut alors les inventorier sur une « carte » (figure 73).

Tous ces groupements non cristallins, brins ou arbres, sont la matière première des mécanismes de densification. Suivant les réactifs impliqués, on pourra envisager des densifications à plus ou moins longue portée. La pratique même de la simulation Monte-Carlo permet d'identifier des configurations fréquentes, suscitant l'intégration des mécanismes manifestement requis. Au cours du temps, le développement du logiciel a donc été orienté par ses propres résultats intermédiaires. Les densifications simples ne semblaient pas suffisantes, à cause du manque de fonctions OH sur le substrat initial. C'est pourquoi des densifications multiples, avec brins ou arbres, ont été ensuite implémentées. Ainsi le seul exercice de la conception du logiciel, nous a progressivement amené à une première conclusion: il semble que les toutes premières couches d'oxyde « high-k » ne peuvent être complètement remplies. Le recouvrement total du substrat, observé expérimentalement au bout de quelques cycles ALD, serait alors atteint cumulativement, par la formation d'« arches », grâce aux mécanismes de pontages en particulier.

## 6) Cas de l'alumine: modélisation de la configuration atomistique

*Une seconde version de notre simulateur traite du dépôt ALD d'alumine sur Si/SiO<sub>2</sub> (100). Une nouvelle étude cristallographique apparaît alors indispensable, aboutissant à un modèle cristallin de configuration atomistique propre à ce nouveau matériau. Mais l'idée directrice reste la même: trouver un système de repérage systématique, efficace et léger, tenant compte de différentes structures cristallographiques et des états non cristallins.*

*La gestion de la configuration atomistique, les voisinages et la modélisation du substrat seront très brièvement évoqués. Les décrire à nouveau aurait été redondant: ces aspects ne sont que peu affectés par le nouveau modèle cristallin.*

### a) Étude cristallographique

Sous le nom d'alumine se cachent en fait de nombreuses variétés cristallographiques et/ou morphologiques dont certaines restent mal connues. Traditionnellement en chimie, on adjoint à la formule brute une lettre grecque pour distinguer des composés de même stoechiométrie mais qui présentent des propriétés physico-chimiques différentes. Ainsi l'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fut la première identifiée: c'est une structure hexagonale compacte d'oxygènes dont deux tiers des sites octaédriques interstitiels sont occupés par un Al. C'est la structure cristalline de la seule alumine anhydre que l'on trouve à l'état naturel, également appelée corindon, et qui sert de base à divers cristaux précieux suivant les impuretés présentes (ruby, saphir, topaze, améthyste, émeraude) [Santos].

Le corindon est très utilisé dans divers domaines: revêtements ultra résistants, catalyseurs micro poreux. Ses qualités ont suscité de nombreuses études pour optimiser sa synthèse industrielle, en particulier à partir d'hydroxyde d'aluminium. A ces occasions ont été découvertes de nombreuses aluminés dites « de transition »:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'abord abusivement considérées comme des polymorphes de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, leurs structures propres ont progressivement été identifiées quoiqu'il reste encore beaucoup de travail à accomplir.

Pour ce qui nous concerne, des études DFT [Pinto] nous ont poussé à considérer que les couches ultra minces d'alumine déposées par ALD s'apparenteront plus à des alumines de transition, en particulier  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qu'à du corindon massif. La structure cristallographique de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être vue comme une spinelle défectueuse. Un archétype de la structure spinelle est  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  [Wyckoff]. En remplaçant les Mg par des Al, qualifiés alors d'interstitiels, on obtient la structure spinelle  $\text{Al}_3\text{O}_4$ , qui sera à la base de la structure  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure 74). Le sous réseau des atomes d'oxygène est une structure cubique à faces centrées. Dans une couche, une « rangée » d'aluminiums s'insère une fois sur deux entre deux rangées d'oxygènes. L'orientation des lignes d'aluminiums change de  $90^\circ$  d'une couche à l'autre. De plus, les oxygènes sont attirés vers les aluminiums. Ces déplacements, qui ont lieu à la fois dans le plan mais aussi dans la direction verticale, ne sont pas représentés sur la figure 74. Il en résulte, dans chaque couche, deux sites interstitiels tétraédriques où l'espace disponible est maximum. C'est dans ces sites que viennent se loger les aluminiums interstitiels (remplaçant les Mg de la structure  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ).

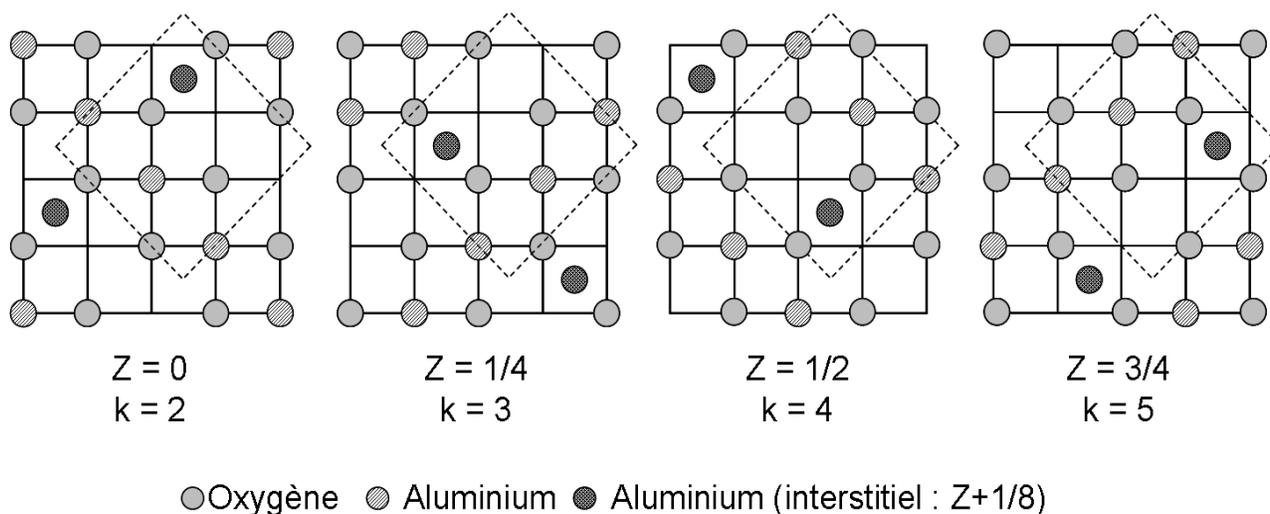


Figure 74: structure spinelle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; la coordonnée  $Z$  est donnée en fraction du paramètre de la maille conventionnelle; l'indice  $k$  correspond au numéro de couche, la première étant la monocouche superficielle de silicium (non représentée); les déplacements des oxygènes n'apparaissent pas.

Comme nous l'avons dit pour le cas Zr/Hf, cette structure n'est qu'un maillage de base pour notre modélisation de la configuration atomistique: elle n'a pas vocation à être intégralement occupée. En effet, l'alumine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est une structure spinelle défectueuse, c'est-à-dire une structure  $\text{Al}_3\text{O}_4$  présentant des lacunes d'aluminium. Ce sont les mécanismes de croissance qui introduiront ces défauts, menant à une stoechiométrie cohérente.

## b) Cellule élémentaire bidimensionnelle

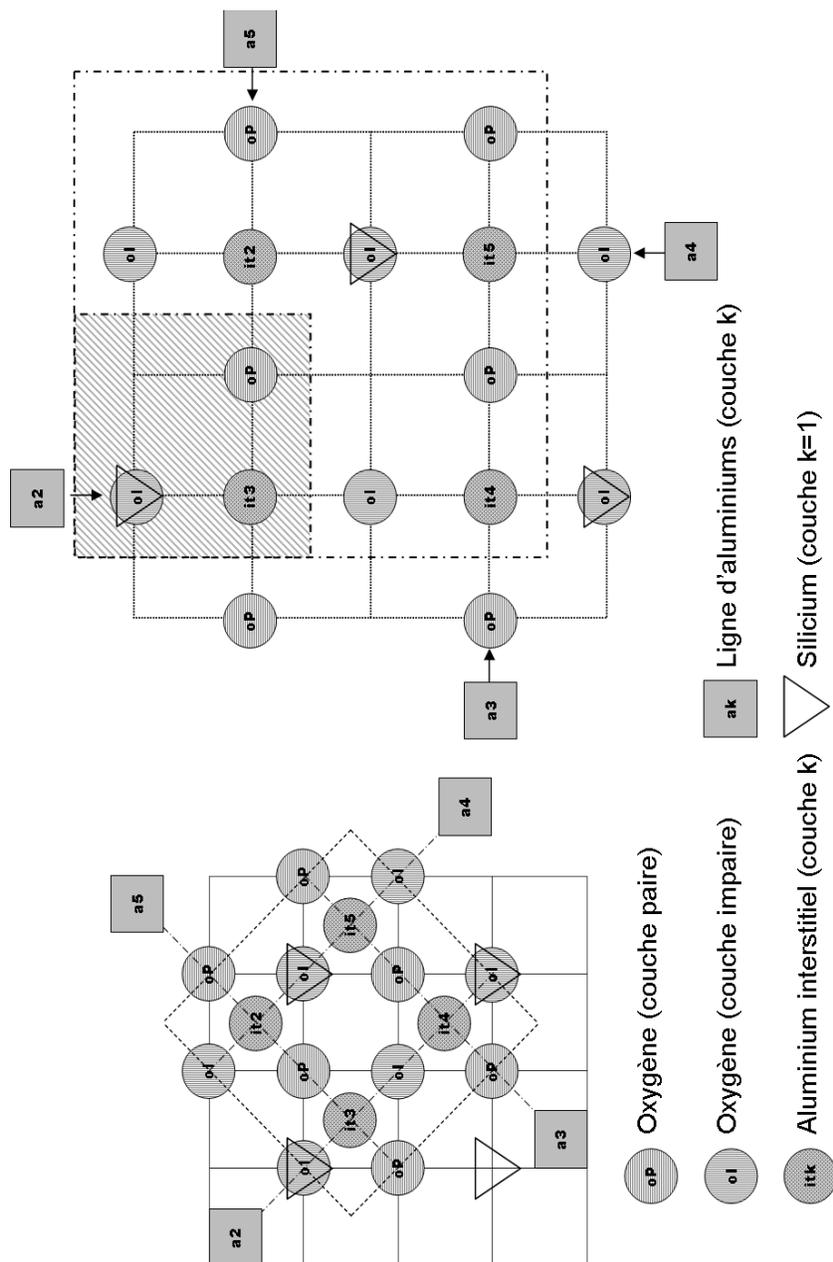
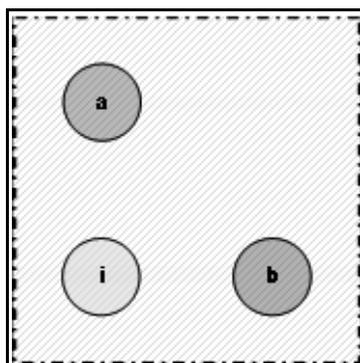


Figure 75: identification de la maille primitive de la structure spinelle  $Al_2O_3$  (à gauche) et accord avec la surface  $Si(100)$ ; définition de la cellule élémentaire bidimensionnelle (hachurée) pour le modèle cristallin de configuration atomistique après une rotation de  $45^\circ$  de la maille primitive (à droite).

Il convient désormais de définir la cellule élémentaire qui sera à la base du modèle cristallin de configuration atomistique pour  $Al_2O_3$ . Une maille primitive de la structure spinelle est délimitée sur la

figure 74 par des traits pointillés. Elle est isolée à gauche sur la figure 75, les quatre couches étant superposées; à droite, on en obtient après une rotation de  $45^\circ$  une représentation plus lisible. Suivant le numéro de couche  $k$ , les oxygènes sont situés sur les sites « oP » ( $k$  pair) ou « oI » ( $k$  impair) et les aluminiums sont présents sur une des rangées « ak », à la place des oxygènes absents. Il existe un aluminium interstitiel par couche  $k$ , sur le site « itk ». Le paramètre de maille conventionnelle de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vaut  $7,90 \text{ \AA}$  et deux siliciums d'une surface (100) sont séparés par  $3,84 \text{ \AA}$  [Wyckoff] soit  $7,68 \text{ \AA}$  pour trois Si consécutifs. Cet accord de mailles permettra de connecter les deux structures: c'est pourquoi des atomes de siliciums sont également représentés même si leur position par rapport à la structure spinelle reste arbitraire. Une étude plus poussée sur l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  semble nécessaire pour répondre à cette question mais sortirait du cadre de nos travaux.

On peut isoler une cellule plus réduite encore (hachurée sur la figure 75 et reproduite sur la figure 76). Cette cellule contient trois sites: un Al, un O et un Al interstitiel. Rappelons qu'elle ne doit pas nécessairement être intégralement remplie. Dans une situation normale, tous les sites oxygènes et la moitié des sites aluminiums non interstitiels sont remplis, alors que les sites aluminiums interstitiels sont plus rarement occupés. Ainsi, de telles cellules bidimensionnelles pourront décrire des configurations locales  $\text{Al}_x\text{O}_y$  très variées et ce sont les mécanismes réactionnels élémentaires qui, en laissant des lacunes dans ce maillage surévalué, mèneront à une stoechiométrie globale réaliste, tendant vers  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



*Figure 76: cellule élémentaire bidimensionnelle et différents sites internes prédéfinis; « a » et « b » peuvent recevoir Al ou O; « i » ne peut recevoir que Al interstitiel.*

La figure 77 fait apparaître plusieurs cellules élémentaires bidimensionnelles qui permettent de bâtir la maille conventionnelle de la structure spinelle (traits discontinus).

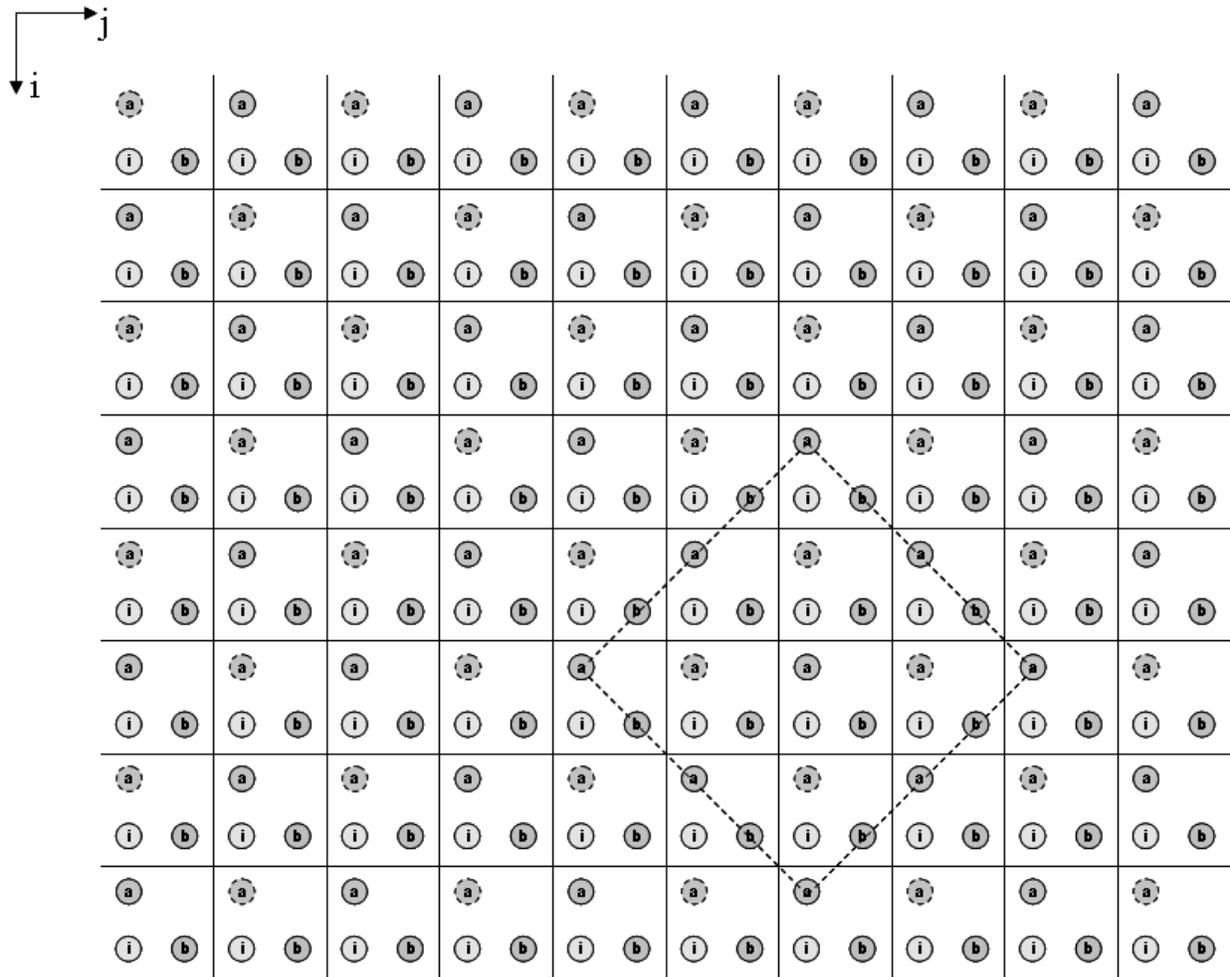


Figure 77: modèle cristallin de configuration atomistique représenté par 80 cellules élémentaires bidimensionnelles; la cellule conventionnelle de la structure spinelle apparaît en traits discontinus; les sites « a » entourés de pointillés correspondent aux positions des siliciums de la couche 1.

### c) Traitement de la configuration atomistique

Chaque cellule élémentaire bidimensionnelle contient donc trois sites prédéfinis pouvant recevoir différentes espèces. D'un point de vue algorithmique, les sites « a », « b » et « i » deviennent des champs d'occupation. Rappelons que les atomes seront schématiquement attachés à ces sites mais seront implicitement « quelque part autour ». De plus, des raffinements doivent être apportés pour tenir compte des états non cristallins et des différents substituants.

Pour cela, les champs « a » et « b » pourront prendre différentes valeurs dites « principales »: 0 (vide), 1 (oxygène non cristallin), 2 (oxygène cristallin), 3 (aluminium non cristallin), 4 (aluminium cristallin) et 5 (présence d'une molécule d'eau). Contrairement au modèle cristallin Zr/Hf, les oxygènes non cristallins sont ici traités explicitement.

Le champ « i » ne peut pas recevoir d'oxygène: sa valeur principale pourra être 0 (vide), 3 (aluminium

non cristallin), 4 (aluminium cristallin) et 5 (présence d'une molécule d'eau).

De plus, pour chaque champs « a », « b » ou « i », deux valeurs « secondaires » donneront le nombre de méthyles et le nombre d'hydroxyles attachés à un éventuel aluminium du même site.

Toutes ces informations sont stockées dans un tableau de configuration atomistique analogue à celui que nous avons défini pour le cas de Zr/Hf [III-2-c].

#### d) Gestion du voisinage

Afin d'interroger efficacement la configuration atomistique pour filtrer les événements, un tableau de voisinage analogue à celui introduit au [III-2-d] pour Zr/Hf sera utilisé. Nous l'avons toutefois limité aux voisins cellulaires intra couche. Il sont définis de la même façon que pour le cas de Zr/Hf, nous ne reviendrons donc pas sur ce sujet.

#### e) Modélisation du substrat

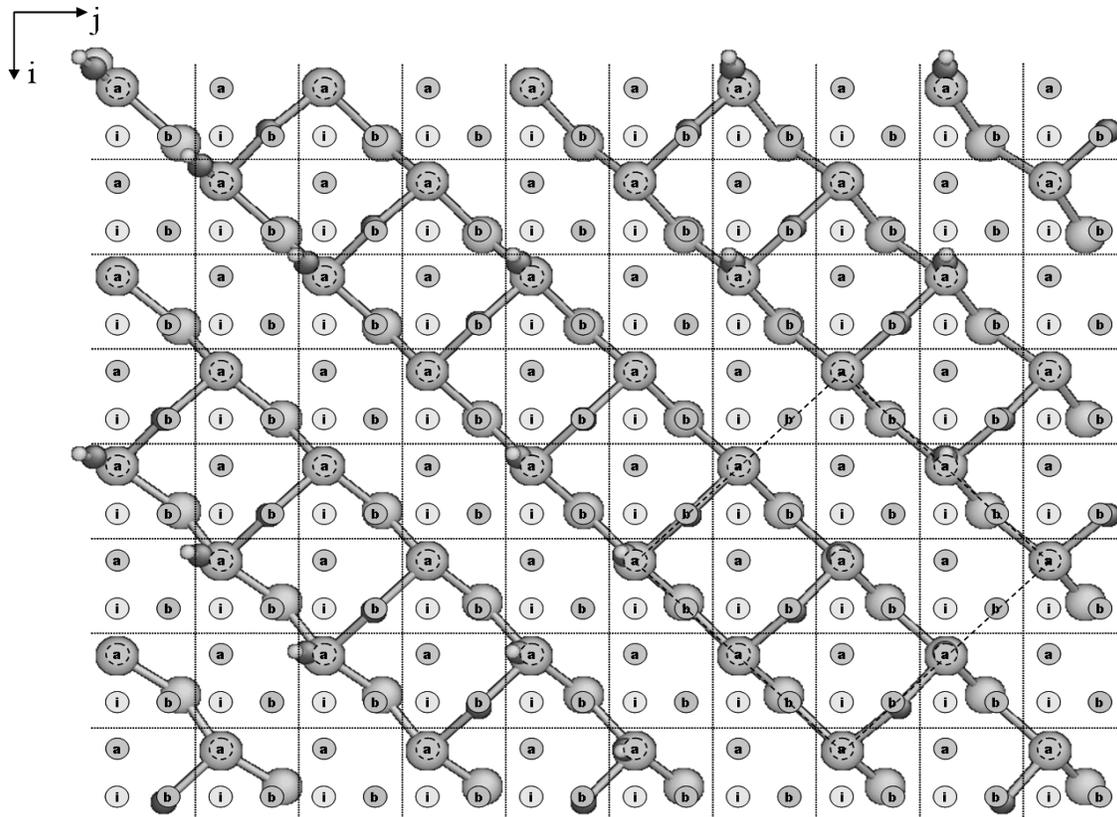


Figure 78: connexion du modèle cristallin au substrat Si/SiO<sub>2</sub>, modélisé ici par des rail de dimères siloxanes présentant des hydroxyles distribués aléatoirement.

Les mêmes options d'initialisation du substrat sont disponibles pour les versions Zr/Hf et Al du simulateur. Sans les répéter ici, donnons-en toutefois un exemple qui nous permet d'illustrer la connexion du modèle cristallin avec une surface Si/SiO<sub>2</sub> (100), ici initialisée avec des hydroxyles distribués aléatoirement sur des dimères siloxanes alignés en rails.

On remarque alors que la construction de la cellule élémentaire bidimensionnelle propre au système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implique une rotation de 45° par rapport au modèle cristallin du cas Zr/Hf.

## f) Bilan

La spécificité de la structure cristallographique de l'alumine nous a conduits à construire un second modèle cristallin de configuration atomistique. Il prend en compte tant Si/SiO<sub>2</sub> (100) que des structures locales Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> très variées et sensées tendre vers une stoechiométrie globale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au gré des mécanismes réactionnels élémentaires. En effet, c'est une structure spinelle Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui constitue la base de définition de la cellule élémentaire bidimensionnelle. De composition Al<sub>2</sub>O, ces cellules n'ont pas vocation à être intégralement remplies mais cette surévaluation volontaire offre la possibilité de traiter très finement la configuration atomistique. Cela peut s'avérer particulièrement puissant dans le cas d'un oxyde attendu fortement amorphe comme l'alumine [Wilk].

Les cellules, contenant des sites prédéfinis, sont repérées par des indices rendant le traitement beaucoup plus léger qu'avec des coordonnées continues: les atomes sont implicitement localisés « quelque part autour » des sites théoriques auxquels ils sont attachés.

De nouveaux champs d'occupation ont été définis pour étendre ce modèle à tous les aspects non cristallins: groupements moléculaires, substituants, molécules d'eau...

Les tableaux de configuration atomistique et de voisinage sont analogues à ceux de la version Zr/Hf du simulateur. En outre, le substrat est modélisé de la même façon, avec les mêmes paramètres d'initialisation. Cette généralité permet alors de profiter d'une grande partie du travail déjà effectué: de nombreuses procédures seront communes aux deux versions du logiciel.

## 7) Cas de l'alumine: mécanismes réactionnels élémentaires intégrés

*Nous allons ici décrire les mécanismes réactionnels élémentaires de la version Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du simulateur, en donnant leurs profils lorsqu'ils sont connus. Leurs ressemblances avec les mécanismes Zr/Hf nous permettent de les aborder plus succinctement. Nous ne donnerons pas de détail sur les procédures de filtrage et de changement de configuration, qui restent analogues au cas de Zr/Hf.*

*D'abord [III-7-a à III-7-c] seront présentés les premiers mécanismes de croissances, étudiés par DFT [Esteve] et illustrés sur la figure 79. On constate une différence avec le cas Zr/Hf: contrairement à HCl, le produit de chimisorption CH<sub>4</sub> est immédiatement éliminé en phase gazeuse. Il n'y aura donc pas de mécanismes de recombinaison et de désorption définitive du ligand pour cette version du logiciel.*

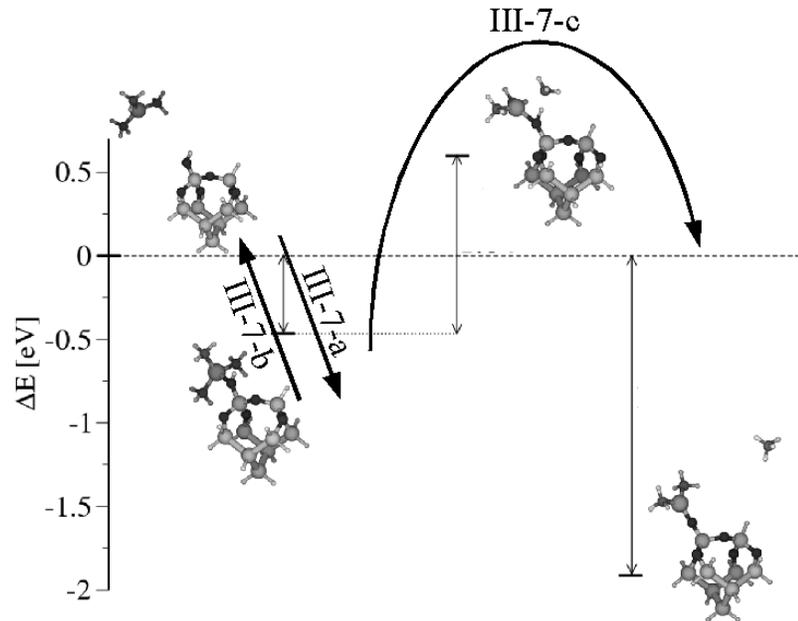
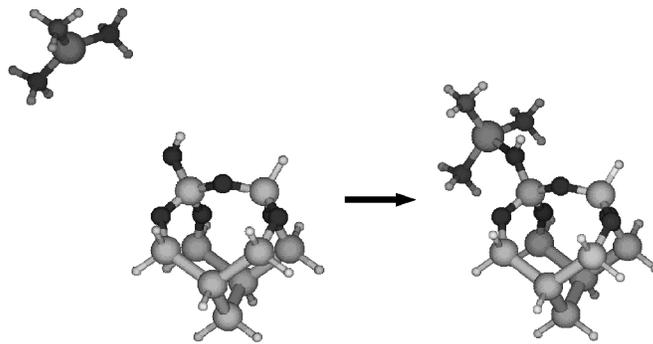


Figure 79: premiers mécanismes de dépôt et références aux paragraphes correspondants [Esteve].

Les mécanismes d'hydrolyse seront décrits en [III-7-d à III-7-f].

Enfin, cette version moins avancée n'inclut pour l'instant qu'un seul mécanisme de densification par pontage [III-7-g].

### a) Adsorption d'un précurseur métallique



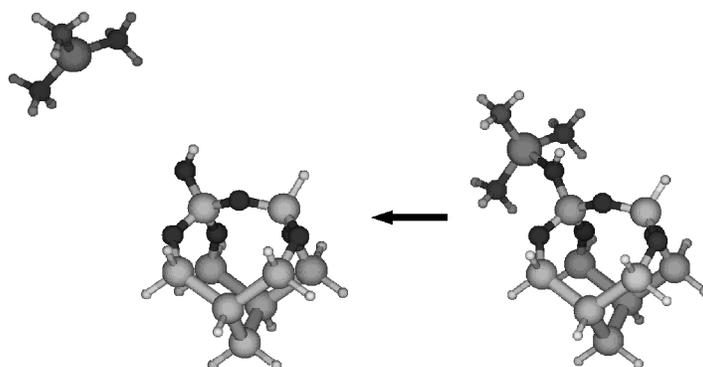
Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = 0 \text{ eV}$	$\Delta E = -0,46 \text{ eV}$	

Figure 80: illustration et profil du mécanisme d'adsorption d'un précurseur d'aluminium, d'après une étude DFT [Esteve].

Dans cette réaction, une molécule de triméthylaluminium est adsorbée sur un site d'accrochage (Si, Al cristallin ou Al brin avec un OH) avec une acceptance dérivée de la statistique en phase gazeuse.

### b) Désorption d'un précurseur métallique

Le mécanisme de désorption est également possible, renvoyant à la configuration initiale.

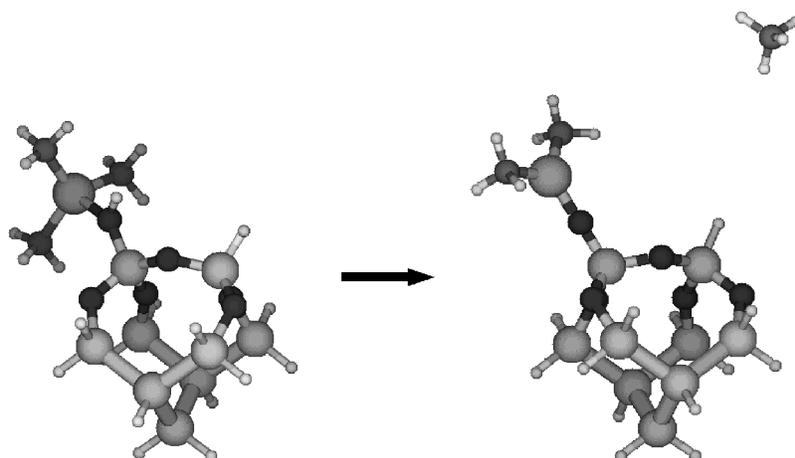


Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = 0,46 \text{ eV}$	$\Delta E = +0,46 \text{ eV}$	

Figure 81: illustration et profil du mécanisme de désorption d'un précurseur d'aluminium, d'après une étude DFT [Esteve].

### c) Chimisorption d'un précurseur métallique par départ d'un ligand

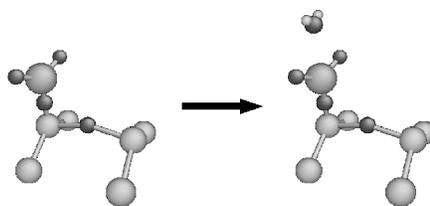
Si un précurseur métallique est présent, il peut y avoir chimisorption. Il y a alors départ d'un ligand sous la forme d'une molécule  $\text{CH}_4$ . La différence avec les cas de Hf ou Zr est que le méthane ne reste pas physisorbé au voisinage de la surface: il est immédiatement éliminé en phase gazeuse. Ceci empêche toute réaction de recombinaison du précurseur. De plus, contrairement à Zr et Hf, l'accrochage d'un précurseur triméthylaluminium est favorisé par une chimisorption fortement exothermique.



Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = 1,04 \text{ eV}$	$\Delta E = -1,45 \text{ eV}$	

Figure 82: illustration et profil du mécanisme de chimisorption d'un précurseur d'aluminium, d'après une étude DFT [Esteve].

#### d) Adsorption d'un précurseur oxydant



Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = 0 \text{ eV}$	$\Delta E = ?$	

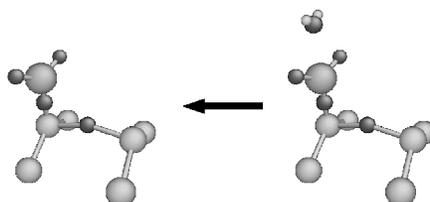
Figure 83: illustration et profil du mécanisme d'adsorption d'un précurseur oxydant.

Les images proviennent désormais du simulateur Monte-Carlo. Pour les rendre plus claires, les hydrogènes des groupements méthyles ne sont pas représentés.

L'adsorption d'une molécule d'eau peut avoir lieu sur un aluminium comportant au moins une fonction méthyle. Elle suit une acceptation basée sur la statistique en phase gazeuse. Le bilan d'énergie n'est pas connu.

### e) Désorption d'un précurseur oxydant

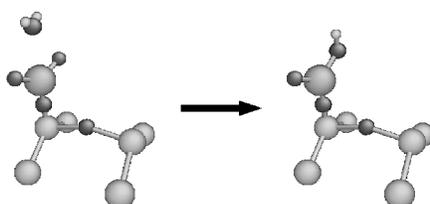
La désorption d'eau est envisagée mais son énergie d'activation est actuellement inconnue.



Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = ? \text{ eV}$	$\Delta E = ? \text{ eV}$	

Figure 84: illustration et profil du mécanisme de désorption d'un précurseur oxydant.

### f) Hydrolyse d'un groupement métallique



Énergie d'activation	Bilan d'énergie	Profil
$E^\ddagger = ?$	$\Delta E = ?$	?

Figure 85: illustration et profil du mécanisme d'hydrolyse d'un groupement métallique.

Si une molécule d'eau est adsorbée, il peut y avoir hydrolyse sur le site en-dessous. Les première et deuxième hydrolyses sont *a priori* considérées équivalentes et sont donc un seul et même mécanisme.

A notre connaissance, aucune étude quantique n'a pour l'instant été menée à ce sujet: profil de réaction et barrières sont inconnus à ce jour.

### g) Pontage covalent sur brin

Cet unique mécanisme de densification est en fait assez « permissif »: il nécessite trois Al dont deux sont l'un sur l'autre et le troisième au voisinage. Le plus élevé des trois Al doit être non cristallin pour être assez mobile alors que les deux autres peuvent être de n'importe quelle nature.

Celui du dessus vient se placer en position cristalline entre les deux autres. A cette occasion, il y a réaction entre leurs différents substituants suivant trois variantes de substituants (OH-OH, OH-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-OH). Il en résultera deux oxygènes cristallins encadrant l'aluminium central.

La réaction n'est envisagée qu'aux premiers voisins. Il existe de nombreuses variantes de conformation que nous ne détaillerons pas.

On considère que les métaux, quoiqu'en positions cristallines, sont liés de façon covalente. Ainsi, ils ne seront pas encore considérés comme des ions: ceci est laissé à la charge d'autres mécanismes à imaginer pour un développement futur.

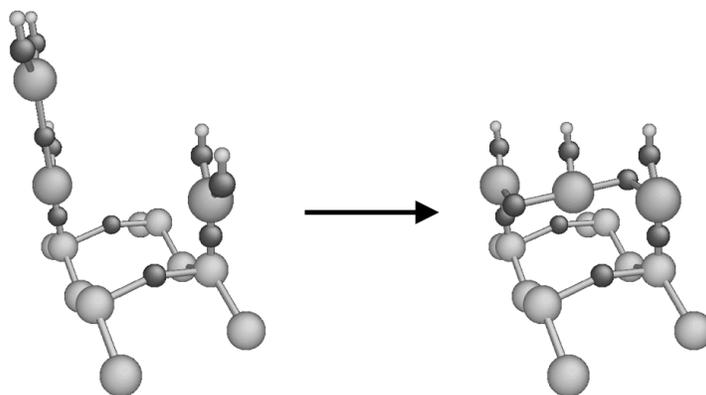


Figure 86: mécanisme de densification par pontage covalent.

### h) Bilan

La version Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de notre logiciel est beaucoup moins avancée mais intègre déjà l'essentiel des premiers mécanismes de dépôt et d'hydrolyse, rendant accessibles des configurations variées (figure 87).

Un mécanisme de pontage permet de remplir les couches en augmentant la coordinance des aluminiums mais d'autres mécanismes sont nécessaires pour rendre les simulations plus réalistes.

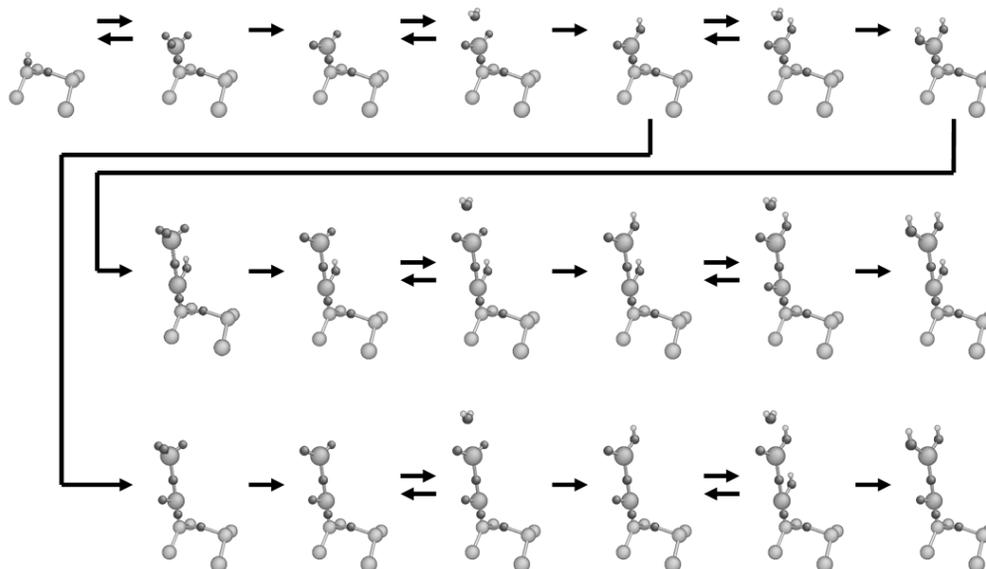


Figure 87: cartographie des différents états non cristallins accessibles par les premiers mécanismes de croissance et d'hydrolyse avant une éventuelle densification.

## 8) Architecture logicielle

Cette partie donne des informations plus concrètes sur le code source du simulateur. Développé en Fortran 90, et comptant quelques 10 000 lignes de code, il est délibérément découpé en de nombreux modules et sous procédures interdépendants. Ceci permet d'isoler un certain nombre de procédures génériques (environ 40% de la totalité du code), valables pour quasiment n'importe quel matériau. Inversement, certaines sont spécifiques à l'oxyde étudié. Les fichiers d'entrée sont également présentés, récapitulant les divers paramètres et options du simulateur. Les résultats de simulations pourront prendre différentes formes: configurations atomistiques brutes, représentations graphiques, journaux, liste d'événements...

### a) Vue d'ensemble

La figure 88 est un diagramme bloc de notre logiciel de simulation Monte-Carlo, baptisé « Hikad-kmc ». On voit apparaître les fichiers d'entrée et de sortie, le programme principal et de nombreuses sous procédures. Cette modularité garantit une généricité optimale: seules les sous procédures dont le nom générique se termine par « \_X » sont spécifiques à l'oxyde étudié (« \_A » pour Al et « \_Z » pour Zr/Hf).

Les premières sous procédures initialisent les paramètres (SR\_InitParam), la liste des mécanismes avec leurs énergies d'activation (SR\_InitMechanisms), la configuration atomistique de départ (SR\_InitConfig\_X) et le tableau des voisins (SR\_InitNeighbours\_X). Les modules annexes contiennent les variables globales (M\_Declaration) et les informations d'interface entre sous procédures (M\_Interfaces).

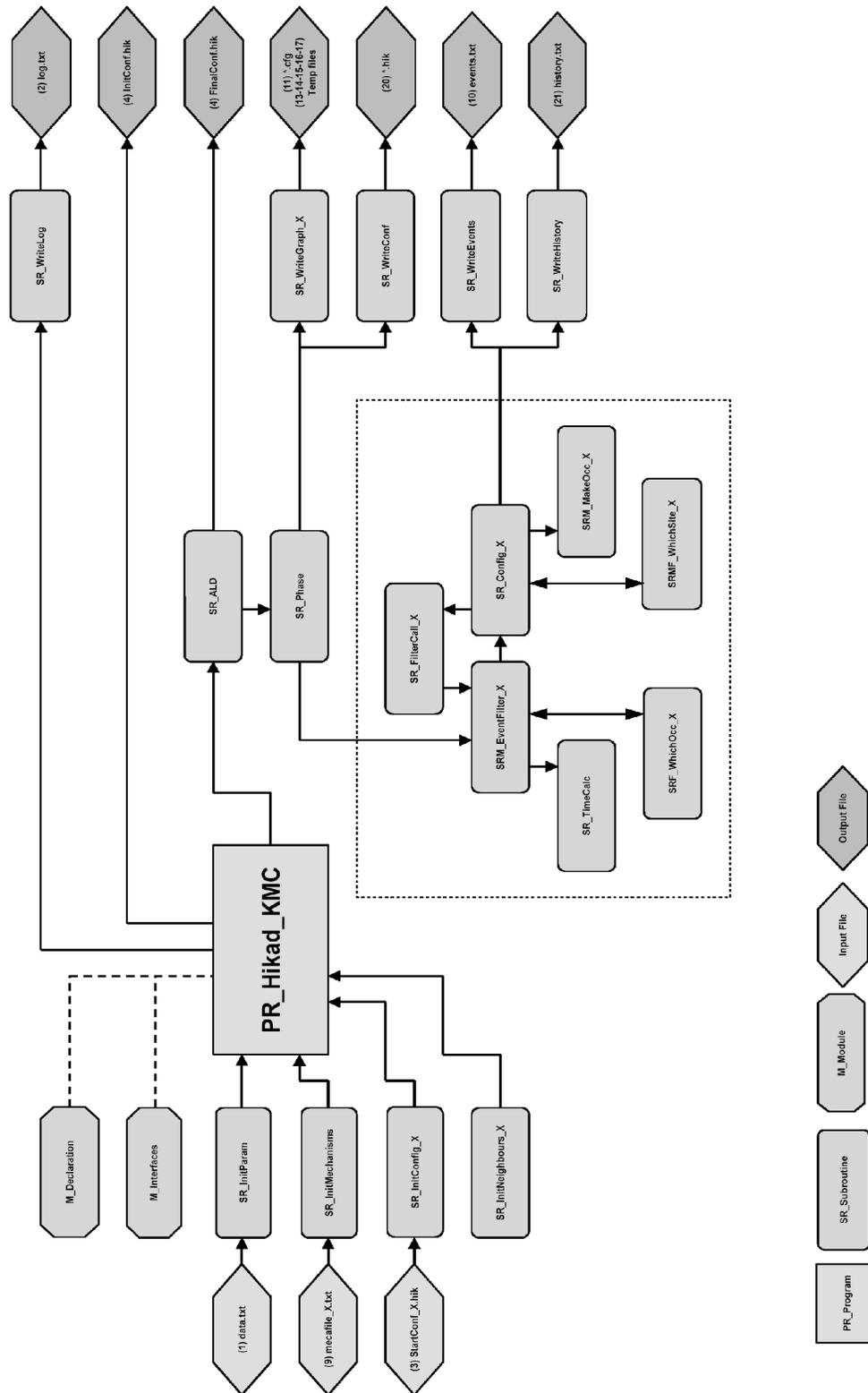


Figure 88: diagramme bloc du simulateur « Hikad-kmc ».

Le programme principal « PR\_Hikad\_KMC » centralise les informations et lance les sous procédures. « SR\_ALD » gère les phases du processus « Atomic Layer Deposition »: durée, paramètres thermodynamiques, comptage des événements... « SR\_Phase » calcule les acceptances et lance les premiers filtres en chaque début de phase ALD.

Le cycle Monte-Carlo se matérialise par trois sous procédures, « SRM\_EventFilter\_X » (filtrage), « SR\_Config\_X » (changement de configuration) et « SR\_FilterCall\_X » (appels de filtres), assistées par des fonctions annexes de calcul des temps d'occurrence (SR\_TimeCalc), d'interrogation de la configuration (SRF\_WhichOcc\_X) et de voisinage (SRMF\_WhichSite\_X), et d'édition de configuration (SRM\_MakeOcc\_X).

Enfin, d'autres procédures sont chargées d'écrire les différents fichiers de sortie décrits par la suite.

## b) Fichiers d'entrée: paramètres, énergies d'activation et configuration initiale

Le fichier « data.txt » contient une partie des paramètres nécessaires à une simulation: paramètres structuraux, options Monte-Carlo, limitations, paramètres ALD, initialisation de configuration et options d'entrée/sortie.

Un exemple commenté est donné ci-dessous.

```

-----
----- Hikad Data File -----
-----
----- Structural Parameters -----
Metal = Al ou Zr ou Hf
totL = nombre total de lignes (dimension du substrat)
totC = nombre total de colonnes (dimension du substrat)
cellparam = paramètre de maille de l'oxyde « high-k » (en angstroms)
-----
----- MonteCarlo Parameters -----
nu = fréquence de tentative (en THz)
SteRes = option de restriction stérique (vrai ou faux)
SmartFilter = méthode d'appels de filtre (0:intégral, 1: par bloc, 2:à la demande ou 3:à la demande avec assistance au développement)
SmartEvents = option d'évitement des « allers-retours » (vrai ou faux)
Stats = option d'évaluation des performances de l'algorithme (vrai ou faux)
-----
----- Limiting Parameters -----
Tfin = durée de l'expérience (en secondes)
nevtfin = nombre maximum d'événements
ncyclefin = nombres de cycles ALD à effectuer
-----
----- ALD Parameters -----
Mprc = masse molaire du précurseur métallique (en g/mol)
curph = phase ALD de départ (1, 2, 3 ou 4)
T1 = durée des phases 1 (en secondes)
Th1 = température des phases 1 (en Kelvin)
P1 = pression des phases 1 (en mbar)
T2 = durée des phases 2 (en secondes)
Th2 = température des phases 2 (en Kelvin)
T3 = durée des phases 3 (en secondes)
Th3 = température des phases 3 (en Kelvin)
P3 = pression des phases 3 (en mbar)
T4 = durée des phases 4 (en secondes)
Th4 = température des phases 4 (en Kelvin)
-----
----- Initial Configuration Parameters -----
Recovery = option pour démarrer avec une configuration atomistique sauvegardée (vrai ou faux)
InitDi = méthode d'initialisation des dimères siloxanes sur Si/SiO2 (100) (aléatoire=RANdOm, rail=RAIL, croisée=CROSSs,
aucun=NODImers, remplissage de la couche 2 par MeO2(OH)2=FuL2)
InitOH = méthode d'initialisation des hydroxyles sur Si/SiO2 (100) (aléatoire=RANdOm, rail=RAIL, croisée=CROSSs, aléatoire sur
dimère=RandomOnDImer)
pOH = pourcentage de Si superficiels hydroxylés
-----
----- Feedback / Output -----
Userfbk = option d'interaction avec l'utilisateur (faux = exécution autonome ou vrai = exécution contrôlée par l'utilisateur)
Logfbk = création d'un fichier journal d'exécution « log.txt » (vrai ou faux)
Eventsfbk = création d'un journal « humainement lisible » des événements « events.txt » (vrai ou faux)
Historyfbk = création d'un journal compact des événements « history.txt » (vrai ou faux)
Graphfbk = création de fichiers graphiques (*.cfg) à la volée (vrai ou faux)
GraphExpTyp = fréquence d'export graphique
lin = linéaire -> tous les Ga événements
qud = quadratique -> tous les Ga*n2 événements
xpn = exponentiel -> tous les Gan événements
pha = à chaque phase ALD
cyc = à chaque cycle ALD
Ga = paramètre d'export graphique

```

```

gsize = taille de la portion du système pour l'export graphique
Conffbk = création de sauvegardes de configuration atomistique (*.hik) à la volée (vrai ou faux)
ConfExpTyp = fréquence des sauvegardes
    lin = linéaire -> tous les Gc événements
    qud = quadratique -> tous les Gc*n° événements
    xpn = exponentiel -> tous les Gc° événements
    pha = à chaque phase ALD
    cyc = à chaque cycle ALD
Gc = paramètre de sauvegarde de configuration
BackUp = option de sauvegarde et archivage des fichiers d'entrée/sortie (vrai ou faux)
----- End of Data File -----

```

L'option « Recovery », si elle est activée, nécessite alors un autre fichier d'entrée « StartConf\_X.hik » qui n'est autre qu'une sauvegarde de configuration atomistique d'une simulation précédente. Cela permet de reprendre une simulation avec des paramètres différents, plus longtemps ou avec de nouveaux mécanismes. Un exemple de reprise de configuration sera donné au [IV-1-e].

Enfin, le fichier « Mecafile\_X.txt » est la liste des mécanismes assortie de leurs énergies d'activation. Les deux mécanismes d'adsorption, sans barrières, n'y figurent pas: ils sont implicitement numérotés 1 et 2. Un exemple du fichier « Mecafile\_Z.txt », utilisé pour Hf, est donné ci dessous:

```

----- Hikad : HF02 Mechanisms List -----
Description                               E
03 Description MeCl4                       0.48
04 Chimisorption par depart ligand         0.88
05 Description H2O                         0.619
06 Hydrolyse                               0.916
07 Recombination                           0.62
08 Desorption HCl                          0.12
09 Dens_Inter_1V_BrinOH-AgregatOH         1.5
10 Dens_Inter_1V_BrinOH-AgregatCl         1.5
11 Dens_Inter_1V_BrinCl-AgregatOH         1.5
12 Dens_Inter_2V_BrinOH-AgregatOH         1.5
13 Dens_Inter_2V_BrinOH-AgregatCl         1.5
14 Dens_Inter_2V_BrinCl-AgregatOH         1.5
15 Dens_Intra_1V_BrinOH-AgregatOH         1.5
16 Dens_Intra_1V_BrinOH-AgregatCl         1.5
17 Dens_Intra_1V_BrinCl-AgregatOH         1.5
18 Dens_Intra_1V_BrinOH-BrinOH            1.5
19 Dens_Intra_1V_BrinOH-BrinCl            1.5
20 Dens_Intra_2V_BrinOH-BrinOH            1.5
21 Dens_Intra_2V_BrinOH-BrinCl            1.5
22 Dens_Pont_2V_ArbreOH-AgregatOH         1.5
23 Dens_Pont_2V_ArbreOH-AgregatCl         1.5
24 Dens_Pont_2V_ArbreCl-AgregatOH         1.5
25 Dens_Pont_3V_ArbreOH-AgregatOH         1.5
26 Dens_Pont_3V_ArbreOH-AgregatCl         1.5
27 Dens_Pont_3V_ArbreCl-AgregatOH         1.5
28 Dens_Pont_3V_ArbreOH-BrinOH            1.5
29 Dens_Pont_3V_ArbreOH-BrinCl            1.5
30 Dens_Pont_3V_ArbreCl-BrinOH            1.5
31 Dens_Pont_4V_ArbreOH-BrinOH            9.0
32 Dens_Pont_4V_ArbreOH-BrinCl            9.0
33 Dens_Pont_4V_ArbreCl-BrinOH            9.0
34 Dens_Pont_3V_ArbreOH-ArbreOH           1.5
35 Dens_Pont_3V_ArbreOH-ArbreCl           1.5
36 Dens_Pont_4V_ArbreOH-ArbreOH           9.0
37 Dens_Pont_4V_ArbreOH-ArbreCl           9.0
38 Dens_Pont_5V_ArbreOH-ArbreOH           9.0
39 Dens_Pont_5V_ArbreOH-ArbreCl           9.0
40 Ouverture pont siloxane                1.3
----- Hikad : End of Mechanisms List -----

```

On retrouve tous les mécanismes décrits au [III-5] à l'exclusion des deux mécanismes d'adsorption. D'autres restent systématiquement « bloqués » par une barrière de 9 eV: ces mécanismes sont en fait en cours de développement ou seulement envisagés.

### c) Fichiers de sortie: journaux, représentations graphiques et histoire de l'évolution du système

Si l'option adéquate est activée, le logiciel écrit dans le fichier texte « log.txt » toutes les informations relatives à son exécution: récapitulatif des fichiers d'entrée, déroulement de la simulation, erreurs, avertissements... Un exemple est donné ci-dessous:

### III. ALGORITHME MONTE-CARLO CINÉTIQUE BASÉ SUR RÉSEAU

```

----- Hikad_KMC: Log File -----
Hikad_KMC -- Copyright(c) LAAS-CNRS 2005
Hikad_KMC started on 2005/05/18 at 15:39:34
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> KMC program running...
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Reading data (SR_InitParam)...
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitParam> Opening data file...
----- Hikad_KMCData File -----
----- Structural Parameters -----
Metal = Hf
totL = 10
totC = 10
cellparam = 5.115
----- MonteCarlo Parameters -----
nu = 10.00
SteRes = F
SmartFilter = 2
SmartEvents = F
Stats = F
----- Limiting Parameters -----
Tfin = 3200.000000000
nevtfin = 1000000000000000 or 10E15
ncyclefin = 10
----- ALD Parameters -----
Mprc = 320.30
curph = 1
T1 = 0.050000001
Th1 = 573.1
P1 = 1.3
T2 = 3.500000000
Th2 = 573.1
T3 = 0.000016961
Th3 = 573.1
P3 = 1.3
T4 = 3.500000000
Th4 = 573.1
----- Initial Configuration Parameters -----
Recovery = T
InitDi = Rand
InitOH = Rodi
pOH = 50
----- Feedback / Output -----
Userfbk = F
Logfbk = T
Eventsfbk = F
Historyfbk = T
Graphfbk = F
GraphExpTyp = pha
Ga = 100.000
gsize = 100
Conffbk = F
ConfExpTyp = cyc
Gc = 10.000
BackUp = F
----- End of Data File -----
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitParam> Continue ? (Y/N) y
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitParam> Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Reading mechanisms list (SR_InitMechanisms)...
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Opening mechanisms list file... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Found 40 mechanisms.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Allocating memory for 'MecaName'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Allocating memory for 'deltaE'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Reading mechanisms list...
----- Hikad : HF02 Mechanisms List -----
Description                                DeltaE
03 MeCl4 Desorption                        0.4800 eV
04 HCl Production                          0.8800 eV
05 H2O Desorption                          0.6190 eV
06 Hydrolysis                              0.9160 eV
07 HCl Recombination                       0.6200 eV
08 HCl Desorption                          0.1200 eV
09 Dens. Inter_CI_1N_cOH-iOH (all k)       1.5000 eV
10 Dens. Inter_CI_1N_cOH-iCl (all k)       1.5000 eV
11 Dens. Inter_CI_1N_cCl-iOH (all k)       1.5000 eV
12 Dens. Inter_CI_2N_cOH-iOH (all k not2)  1.5000 eV
13 Dens. Inter_CI_2N_cOH-iCl (all k not2)  1.5000 eV
14 Dens. Inter_CI_2N_cCl-iOH (all k not2)  1.5000 eV
15 Dens. Intra_CI_1N_cOH-iOH (all k)       1.5000 eV
16 Dens. Intra_CI_1N_cOH-iCl (all k)       1.5000 eV
17 Dens. Intra_CI_1N_cCl-iOH (all k)       1.5000 eV
18 Dens. Intra_CC_1N_cOH-cOH (k=2)         1.5000 eV
19 Dens. Intra_CC_1N_cOH-cCl (k=2)         1.5000 eV
20 Dens. Intra_CC_2N_cOH-cOH (k=2)         1.5000 eV
21 Dens. Intra_CC_2N_cOH-cCl (k=2)         1.5000 eV
22 Dens. Bridge_TI_2N_tOH-iOH (k=2)       1.5000 eV
23 Dens. Bridge_TI_2N_tOH-iCl (k=2)       1.5000 eV
24 Dens. Bridge_TI_2N_tCl-iOH (k=2)       1.5000 eV
25 Dens. Bridge_TI_3N_tOH-iOH (k=2)       1.5000 eV

```

```

26 Dens. Bridge_TI_3N_tOH-iCl (k=2) 1.5000 eV
27 Dens. Bridge_TI_3N_tCl-iOH (k=2) 1.5000 eV
28 Dens. Bridge_TC_3N_tOH-cOH (k=2) 1.5000 eV
29 Dens. Bridge_TC_3N_tOH-cCl (k=2) 1.5000 eV
30 Dens. Bridge_TC_3N_tCl-cOH (k=2) 1.5000 eV
31 Dens. Bridge_TC_4N_tOH-cOH 9.0000 eV
32 Dens. Bridge_TC_4N_tOH-cCl 9.0000 eV
33 Dens. Bridge_TC_4N_tCl-cOH 9.0000 eV
34 Dens. Bridge_TT_3N_tOH-tOH (k=2) 1.5000 eV
35 Dens. Bridge_TT_3N_tOH-tCl (k=2) 1.5000 eV
36 Dens. Bridge_TT_4N_tOH-tOH 9.0000 eV
37 Dens. Bridge_TT_4N_tOH-tCl 9.0000 eV
38 Dens. Bridge_TT_5N_tOH-tOH 9.0000 eV
39 Dens. Bridge_TT_5N_tOH-tCl 9.0000 eV
40 Siloxane Bridge Opening 1.3000 eV
----- Hikad KMC: End of Mechanisms List -----
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Continue ? (Y/N) y
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitMechanisms> Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Initializing constants... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Initializing global variables... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Initializing configuration (SR_InitConfig).
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Allocating memory for 'nsurf'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Trying to restore configuration...
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Allocating memory for 'OldOcc'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Allocating memory for 'Occ_Z'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Generating 3D structure and neighbourhood (SR_InitNeighbours_Z).
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitNeighbours_Z> Allocating memory for 'v3D_Z'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitNeighbours_Z> Working... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Existing configuration restoration complete.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_InitConfig_Z> Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Saving initial configuration file 'InitConf.hik'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\PR_Hikad_KMC> Running "Atomic Layer Deposition" (SR_ALD)...
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Allocating memory for 'calreac'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Allocating memory for 'EventFilter'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Allocating memory for 'Proba'... Done.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Initial parameters : time = 0.000 event = 0 cycle = 0
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Beginning with Phase 1.
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Start simulation ? (Y/N) y
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Starting a new ALD cycle...
2005/05/18 - 15:39:34s\SR_ALD> Phase 1 (Precursor Deposition) : time = 0.000 event = 0 cycle = 1
2005/05/18 - 15:59:47s\SR_ALD> Phase 2 (Precursor Purge) : time = 0.050 event = 322076 cycle = 1
2005/05/18 - 15:59:48s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 3.550 event = 322082 cycle = 1
2005/05/18 - 15:59:52s\SR_ALD> Phase 4 (Water Purge) : time = 3.550 event = 323116 cycle = 1
2005/05/18 - 15:59:53s\SR_ALD> End of current ALD cycle : time = 7.050 event = 323116 cycle = 1
2005/05/18 - 15:59:53s\SR_ALD> Starting a new ALD cycle...
2005/05/18 - 15:59:53s\SR_ALD> Phase 1 (Precursor Deposition) : time = 7.050 event = 323116 cycle = 2
2005/05/18 - 16:00:19s\SR_ALD> Phase 2 (Precursor Purge) : time = 7.100 event = 330248 cycle = 2
2005/05/18 - 16:00:20s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 10.600 event = 330248 cycle = 2
2005/05/18 - 16:00:24s\SR_ALD> Phase 4 (Water Purge) : time = 10.600 event = 331296 cycle = 2
2005/05/18 - 16:00:25s\SR_ALD> End of current ALD cycle : time = 14.100 event = 331301 cycle = 2
(...)
2005/05/18 - 16:01:06s\SR_ALD> Starting a new ALD cycle...
2005/05/18 - 16:01:06s\SR_ALD> Phase 1 (Precursor Deposition) : time = 56.400 event = 338493 cycle = 9
2005/05/18 - 16:01:18s\SR_ALD> Phase 2 (Precursor Purge) : time = 56.450 event = 340704 cycle = 9
2005/05/18 - 16:01:19s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 59.950 event = 340704 cycle = 9
2005/05/18 - 16:01:23s\SR_ALD> Phase 4 (Water Purge) : time = 59.950 event = 341824 cycle = 9
2005/05/18 - 16:01:24s\SR_ALD> End of current ALD cycle : time = 63.450 event = 341825 cycle = 9
2005/05/18 - 16:01:24s\SR_ALD> Starting a new ALD cycle...
2005/05/18 - 16:01:24s\SR_ALD> Phase 1 (Precursor Deposition) : time = 63.450 event = 341825 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:25s\SR_ALD> Phase 2 (Precursor Purge) : time = 63.500 event = 341828 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:25s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 67.000 event = 341828 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:30s\SR_ALD> Phase 4 (Water Purge) : time = 67.000 event = 342874 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:31s\SR_ALD> End of current ALD cycle : time = 70.500 event = 342874 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:31s\SR_ALD> ALD process complete (the maximum number of cycles has been reached).
2005/05/18 - 16:01:31s\SR_ALD> Final parameters : time = 70.500 event = 342874 cycle = 10
2005/05/18 - 16:01:31s\SR_ALD> Saving final configuration file 'FinalConf.hik'... Done.
2005/05/18 - 16:01:31s\PR_Hikad_KMC> Calculation time : 0 h 21 min 56 s .
2005/05/18 - 16:01:31s\PR_Hikad_KMC> WORK COMPLETE !

```

Les fichiers d'extension « .hik » sont des sauvegardes compactes de la configuration atomistique à divers pas de simulation: ils ne sont pas formatés et ne peuvent être lus que par le logiciel lui-même. Ils serviront à des analyses ultérieures. En particulier, les fichiers « InitConf.hik » et « FinalConf.hik » sont les configurations initiale et finale.

Les fichiers d'extension « .cfg » sont des fichiers graphiques, lisible par un logiciel de visualisation atomistique particulièrement puissant « AtomEye » [Li]. Leur création nécessite d'employer des fichiers temporaires qui peuvent ralentir la vitesse d'exécution mais nous verrons au [IV-1-c] qu'il est possible de les écrire après simulation. De plus, un script a été écrit pour traduire ces fichiers « .cfg » en fichiers « .xyz », lisibles par de nombreux autres programmes de visualisation.

Le fichier « history.txt » contient toute l'histoire de l'évolution du système: c'est la liste de tous les événements qui se sont effectivement produits au cours de la simulation. Ainsi, on pourra *a posteriori* naviguer dans le temps grâce à un outil d'analyse présenté au [IV-1] et se concentrer sur les moments-

clés du processus de croissance. Ce fichier est peu formaté et assez compact pour limiter sa taille. Cela le rend assez peu lisible et c'est pourquoi une version plus formatée peut en être donnée, en cours de simulation ou par un formatage ultérieur. C'est le fichier « events.txt » dont est donné un aperçu ci-dessous:

```
----- Hikad : Events File -----
This file was create by the post simulation analysis tool.

Metal = Hf
totL = 10      totC = 10      cellparam = 5.115
nu = 10.00    Mprc = 320.30    curph = 3
Phase 1 :    T1 = 0.050000001    Th1 = 573.1    P1 = 1.3
Phase 2 :    T2 = 3.500000000    Th2 = 573.1
Phase 3 :    T3 = 0.050000001    Th3 = 573.1    P3 = 1.3
Phase 4 :    T4 = 3.500000000    Th4 = 573.1
InitDi = Rand  InitOH = Rodi    pOH = 50
```

Time (ms)	Event #	ALD Cycle #	ALD Phase	site (i,j,k)	Event description.
0.000000000	0	Cycle 0	Phase 0	( 0, 0, 0)	00 Test.
0.000000008	1	Cycle 1	Phase 1	( 8, 8, 3)	01 Precursor arrival
0.000000008	2	Cycle 1	Phase 1	( 8, 8, 3)	03 MeCl4 Desorption
0.000000144	3	Cycle 1	Phase 1	( 9, 3, 3)	01 Precursor arrival
0.000000144	4	Cycle 1	Phase 1	( 9, 3, 3)	03 MeCl4 Desorption
0.000000222	5	Cycle 1	Phase 1	( 5, 3, 3)	01 Precursor arrival
0.000000222	6	Cycle 1	Phase 1	( 5, 3, 3)	03 MeCl4 Desorption
0.000000394	7	Cycle 1	Phase 1	( 6, 7, 3)	01 Precursor arrival
0.000000394	8	Cycle 1	Phase 1	( 6, 7, 3)	03 MeCl4 Desorption
0.000000446	9	Cycle 1	Phase 1	( 3, 5, 3)	01 Precursor arrival
0.000000446	10	Cycle 1	Phase 1	( 3, 5, 3)	03 MeCl4 Desorption

(...)

## 9) Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé dans le détail la conception de notre simulateur. Il repose sur un algorithme original de type cinétique en temps continu. Cela permet de rendre les simulations fidèles à une expérience réelle car basées sur des événements successifs choisis parmi des mécanismes élémentaire prédéfinis.

De plus, nous avons construit un modèle de représentation de la configuration atomistique basé sur un réseau cristallin hypothétique capable de décrire avec précision l'état du système à chaque instant sans pour autant demander une trop grande puissance de calcul. Cette modélisation découle d'études cristallographiques préalables qui nous ont permis de définir une cellule élémentaire simple, capable de tenir compte de toute les subtilités de la croissance des oxydes étudiés à l'échelle visée. La gestion des voisins s'en trouve grandement facilitée et permet de préparer l'intégration des mécanismes réactionnels élémentaires. La modélisation du substrat a également fait l'objet d'une attention particulière (distribution et densité des siloxanes et hydroxyles) ce qui ouvre la voie à une étude fine de sa réactivité et de l'importance de sa préparation.

La dynamique repose sur le calcul des temps d'occurrence des événement autorisés après filtrage grâce à une acceptance en temps continu basée sur la loi d'Arrhenius ou sur la théorie cinétique des gaz pour l'adsorption des précurseurs. C'est ainsi la cinétique et non la thermodynamique qui régit l'évolution de systèmes ouverts et hors équilibre.

Diverses optimisations et options ont été imaginées tant pour améliorer les performances du logiciel que pour en faciliter l'utilisation: limitation des appels de filtres, assistance au développement, évitement des « allers-retours », option de restriction stérique du précurseur métallique.

Nous disposons actuellement d'une quarantaine de mécanismes réactionnels élémentaires pour la version Zr/Hf du simulateur: mécanisme de dépôt et d'hydrolyse, mécanismes de densification et ouverture de pont siloxane. Tous ces mécanismes ont été décrits en détail d'un « point de vue Monte-

Carlo », avec quelques précisions apportées par la DFT lorsqu'elles étaient disponibles.

La version Al du logiciel diffère de la précédente par un modèle cristallin spécifique à la structure cristallographique de l'alumine. De même, les mécanismes élémentaires lui sont particuliers. Toutefois, tout le reste de l'algorithme est commun aux deux versions, ce qui témoigne de la grande généralité de la méthode adoptée.

## IV. EXPLOITATION, VALIDATION, RÉSULTATS

*Ce dernier chapitre concerne tout d'abord l'exploitation des résultats du logiciel: développé dans un contexte industriel, nous l'avons voulu fiable, souple et capable de produire facilement et rapidement des informations intelligibles à partir de données souvent massives. Un module dédié à ces tâches a été spécialement développé et sera succinctement décrit au travers d'un exemple.*

*Ce sont ensuite des tests préliminaires qui nous serviront à évaluer la validité de l'algorithme: influence de la fréquence de tentative, option de restriction stérique, impacts des optimisations... Ces premières simulations ne seront en général pas ou peu fiables si on les compare à l'expérience, leur but étant seulement de procéder à une validation algorithmique et à un premier paramétrage du simulateur.*

*Ces travaux, portant génériquement sur  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  et  $Al_2O_3$ , ont été orientés vers la croissance de  $HfO_2$  avec le précurseur  $HfCl_4$  dans la mesure où nous avons eu accès à de nombreux résultats concernant ce matériau. Si  $ZrO_2$  reste très proche de  $HfO_2$ , le cas de l'alumine est particulier et notre étude en est restée limitée à des tests préliminaires [Mazaleyrat]. C'est pourquoi [IV-3] et [IV-4] traiteront exclusivement de  $HfO_2$ .*

*Les simulations des premiers instants de croissance nous permettront de tester les premiers mécanismes réactionnels élémentaires, préalablement étudiés par DFT: les barrières calculées permettent-elles de reproduire les couvertures expérimentales ? quel rôle joue la préparation du substrat ou encore la température sur l'équilibre de chimisorption ? Observe-t-on la saturation de surface attendue ? De plus, nombres de mécanismes élémentaires intégrés au simulateur n'ont pu être étudiés par DFT, en particulier les densifications: des énergies d'activation arbitraires ont conduit à des erreurs que nous avons pu corriger par étalonnage.*

*Enfin, nous nous intéresserons à la cinétique de croissance, expérimentalement caractérisée par un régime transitoire lent et un régime permanent plus rapide. Nous essaierons de reproduire ces deux tendances. À cette occasion, nous ferons l'étalonnage de la barrière du mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane. Les durées simulées accessibles seront tributaires des limitations de la méthode sur laquelle repose notre simulateur. En effet, elle souffre potentiellement d'un effet de blocage pour les longues durées simulées: les mécanismes qui n'ont pas été explicitement décrits ne peuvent se produire, ce qui stoppe artificiellement l'évolution du système.*



## 1) Module d'analyse

« Hikad » est une plate-forme de simulation de la croissance ALD d'oxydes à fortes permittivités. Elle repose sur deux applications: la première, décrite en détail au [III], est le simulateur Monte-Carlo cinétique; la seconde est un module d'analyse dédié à l'exploitation des résultats de simulations. C'est cette application que nous présentons ici: en s'insérant dans l'architecture logicielle du simulateur, elle reprend toutes ses fonctionnalités et permet de naviguer dans l' « histoire » des simulations d'après les journaux d'événements. Le module d'analyse permet, après ou même pendant une simulation, de trouver les moments-clés de la croissance, de créer divers fichiers de sortie (graphiques, de configuration...), et de réaliser des analyses diverses (couverture, cristallinité, coordinence...). Nous montrerons enfin les capacités de la plate-forme « Hikad » par un exemple faisant appel aux deux applications simultanément et à leurs fonctionnalités les plus avancées.

### a) Principe de fonctionnement

La modularité du simulateur, mise en évidence par son architecture logicielle au [III-8-a], permet une grande généricité. Mais elle a également facilité le développement du module d'analyse: celui-ci reprend une grande partie des sous procédures du simulateur (figure 89).

On remarque sur le diagramme bloc que toutes les sous procédures existantes sont *a priori* disponibles. Toutefois, le module d'analyse ne réalise pas de simulations, ce qui rend inutiles toutes les actions de filtrage, calcul de temps, initialisation de la configuration et écriture des journaux des événements. Sur la figure 89, les sous procédures et fichiers correspondants sont hachurés: ils ne seront pas utilisés. En revanche, les fichiers de configuration (InitConf.hik, FinalConf.hik, \*.hik) et le journal compact des événements (history.txt) d'une simulation préalable deviennent des fichiers d'entrée du module d'analyse. Sachant la configuration initiale et la liste des événements qui se sont effectivement produits au cours d'une simulation précédente, le module d'analyse sera ainsi capable de recréer toutes les configurations atomistiques atteintes aux différents pas de simulation. On pourra donc « voyager » à volonté dans le temps et obtenir les configurations correspondantes. Si le fichier « history.txt » est absent, les configurations accessibles seront limitées aux fichiers « \*.hik ». On pourra *a posteriori* générer des fichiers de sortie (graphique ou de configuration) ou encore analyser la configuration courante à n'importe quel instant. Il sera même possible d'utiliser le module d'analyse en cours de simulation, pour contrôler son déroulement sans en attendre la fin.

La figure 90 montre une session de travail typique sur la plate-forme « Hikad »: une simulation est en cours (fenêtre supérieure) et on réalise parallèlement un contrôle par le module d'analyse (fenêtre de gauche) en invoquant par exemple un programme de visualisation de la configuration atomistique courante (fenêtre de droite).

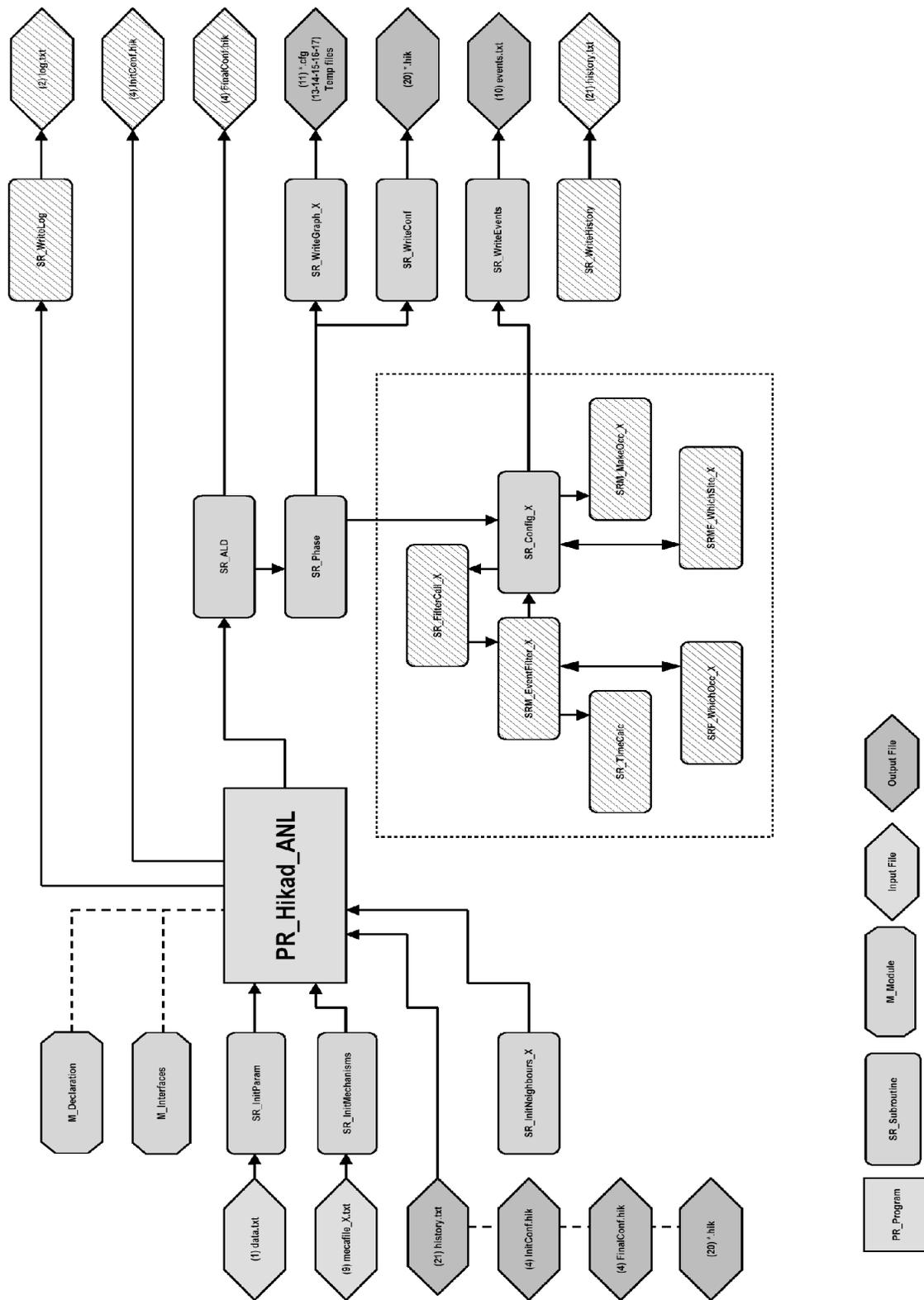


Figure 89: diagramme bloc du module d'analyse « Hikad-anl »

```

galmazley@tuquerouille: /home/galmazley/Local_PPr_hike_Src - Terminal - Konsole
Session Edition Affichage Signets Configuration Aide
2005/01/14 - 11:06:32s\SR_ALD> Starting a new ALD cycle...
2005/01/14 - 11:06:32s\SR_ALD> Phase 1 (Precursor Deposition) : time = 0.000 event = 0 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:39s\SR_ALD> Phase 2 (Precursor Purge) : time = 0.050 event = 519 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:40s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 3.550 event = 519 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:49s\SR_ALD> Phase 4 (Water Purge) : time = 3.555 event = 1907 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:52s\SR_ALD> End of current ALD cycle : time = 7.055 event = 2015 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:52s\SR_ALD> ALD process complete (the maximum number of cycles has been reached).
2005/01/14 - 11:06:52s\SR_ALD> Final parameters : time = 7.055 event = 2015 cycle = 1
2005/01/14 - 11:06:52s\SR_ALD> Saving final configuration file 'FinalConf.hik'... Done.
2005/01/14 - 11:06:52s\PR_Hikad_KMC> Calculation time : 0 h 0 min 20 s.
2005/01/14 - 11:06:52s\PR_Hikad_KMC> Algorithm performance statistics :
2005/01/14 - 11:06:52s\PR_Hikad_KMC> Configuration : 11.73 % Filters : 37.46 % SmartEvents : 180 shortcut(s).
2005/01/14 - 11:06:52s\PR_Hikad_KMC> WORK COMPLETE !
lgalmazley@tuquerouille lLocal_PPr_hike_Src] $

galmazley@tuquerouille: /home/galmazley/Local_PPr_hike_Src - Terminal
Session Edition Affichage Signets Configuration Aide
Main Menu:
Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< --- + --- >
Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
(b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

Gone to the beginning of cycle 01, phase 03 (Warning: skipped phase(s)!)

000000000520/000000002015 > C
2005/01/14 - 11:07:47s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000000520.cfg.

Main Menu:
Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< --- + --- >
Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
(b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

Graphic file created !

000000000520/000000002015 >

Terminal
Likely MAX(neighbor) = ( 45 50 89 45 23 13 ) atoms,
atom-atom list created.
Uncompressed atom-atom list: 1717 entries, 327248 bytes allocated,
max=8, min=0, avg=1.25 (2.7%), std.dev.=0.94 (2.1%).
Compressed atom-atom list: 1717 entries, 15440 bytes allocated,
max=8, min=0, avg=1.25, std.dev.=0.94 (75.3%).
All bin-related allocations freed.

```

Figure 90: session et espace de travail sur la plate-forme « Hikad »

## b) Navigation dans l'historique des événements

Le module d'analyse s'exécute en ligne de commande et présente en permanence un menu résumant ses différentes fonctionnalités, ainsi qu'un prompteur indiquant le numéro de l'événement courant et le nombre total d'événements (figure 91).

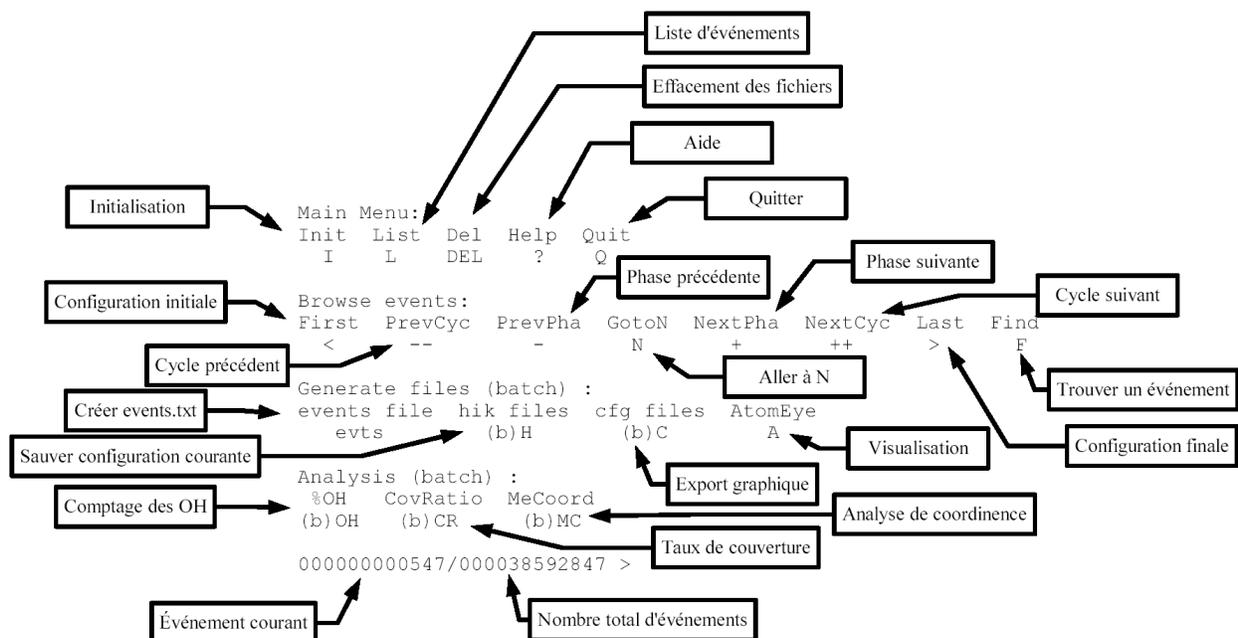


Figure 91: vue générale du menu du module d'analyse

```

000000000520/000000002015 > l
  
```

nevt	time	Cyc	Pha	i	j	k	m	e	Mechanism label
000000000510	0.000093953	01	01	20	13	2	1	1	01 Precursor arrival
000000000511	0.000094549	01	01	20	13	2	3	1	03 MeCl4 Desorption
000000000512	0.000101464	01	01	13	14	2	1	1	01 Precursor arrival
000000000513	0.000102137	01	01	13	14	2	3	1	03 MeCl4 Desorption
000000000514	0.000103210	01	01	13	14	2	1	1	01 Precursor arrival
000000000515	0.000103217	01	01	13	14	2	4	1	04 HCl Production
000000000516	0.000103217	01	01	13	14	2	8	1	08 HCl Desorption
000000000517	0.000104439	01	01	20	13	2	1	1	01 Precursor arrival
000000000518	0.000104570	01	01	20	13	2	4	1	04 HCl Production
000000000519	0.000104570	01	01	20	13	2	8	1	08 HCl Desorption
>>> 000000000520	3.550000001	01	03	5	18	2	2	1	02 H2O arrival
000000000521	3.550000001	01	03	5	17	2	40	1	40 Siloxane Bridge Opening
000000000522	3.550000008	01	03	10	18	2	2	1	02 H2O arrival
000000000523	3.550000008	01	03	10	17	2	40	1	40 Siloxane Bridge Opening
000000000524	3.550000013	01	03	7	7	2	2	1	02 H2O arrival
000000000525	3.550000013	01	03	7	6	2	40	1	40 Siloxane Bridge Opening
000000000526	3.550000020	01	03	6	7	2	2	1	02 H2O arrival
000000000527	3.550000020	01	03	6	6	2	40	1	40 Siloxane Bridge Opening
000000000528	3.550000034	01	03	16	10	3	2	1	02 H2O arrival
000000000529	3.550000034	01	03	16	10	2	6	1	06 Hydrolysis
000000000530	3.550000036	01	03	5	14	3	2	1	02 H2O arrival

Figure 92: liste des événements passés et à venir autour de l'événement n°520.

La commande « Init », initialise le logiciel: il explore à nouveau les fichiers de données et surtout le fichier journal des événements (history.txt) au cas où il aurait été modifié. C'est particulièrement utile lorsqu'on analyse les données d'une simulation en cours d'exécution.

La commande « List » affiche vingt événements passés et à venir, autour de l'événement courant (figure 92).

« Del » efface les fichiers « \*.hik » et « \*.cfg » pour éviter d'éventuels conflits.

« Help » donne des éléments d'aide à l'utilisateur, et « Quit » interrompt le logiciel.

Ensuite, une série de commandes permet une véritable navigation dans l'historique des événements: elles sont résumées dans le tableau de la figure 93.

Commande	Raccourci clavier	Description
First	<	Chargement de la configuration initiale (fichier InitConf.hik)
PrevCyc	--	Cycle ALD précédent
PrevPha	-	Phase ALD précédente
GotoN	<b>N</b>	Chargement de la configuration n° N, en faisant tous les changements de configuration jusqu'au N <sup>ème</sup> événement (sauf si marque-page).
NextPha	+	Phase ALD suivante
NextCyc	++	Cycle ALD suivant
Last	>	Chargement de la configuration finale (fichier FinalConf.hik)
Find	<b>F</b>	Trouver un événement en précisant son site (i,j,k) et son mécanisme (m); « 0 » signifie n'importe quelle valeur.

Figure 93: commandes de navigation dans l'historique des événements.

Il faut noter qu'il existe autant de configurations atomistiques successives que d'événements dans le fichier « history.txt »: ainsi la configuration N est obtenue en faisant tous les changements de configuration de l'état initial à l'événement N: c'est ce que réalise la commande « GotoN ».

Les configurations initiale et finale sont systématiquement sauvegardées par le simulateur (fichiers InitConf.hik et FinalConf.hik) et peuvent être restaurées directement, donc très rapidement.

Les commandes de recherche de phase/cycle ALD précédent(e)/suivant(e) explorent le fichier journal « history.txt » pour trouver le numéro de l'événement correspondant et invoquer « GotoN » avec la valeur N adaptée.

La commande « Find » recherche le prochain événement répondant aux critères formulés par l'utilisateur. Celui-ci précise s'il veut effectuer une recherche en avant ou en arrière (+/-) ainsi que les indices du site (i,j,k) et le numéro de mécanisme (m) recherchés. Les critères i, j, k et m peuvent prendre la valeur 0, signifiant « n'importe quelle valeur ». Par exemple pour HfO<sub>2</sub>, une recherche avec les paramètres « +,i=0,j=0,k=2,m=8 » tentera de trouver la prochaine désorption définitive de ligand HCl (m=8) sur n'importe quel site de la couche 2 (figure 94). Si un tel événement existe, le module d'analyse charge la configuration correspondante.

```

Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< -- - N + ++ > F

Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
evts (b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

000000000000/000000002015 > f
Recherche ...

Find (i,j,k,m) event...
0 means 'any'
Forward/Backward (+/-) ? +
row index i = 0
col. index j = 0
layer index k = 2
meca. index m = 8
... vers l'avant (+) ...
... sur n'importe quelle cellule bidimensionnelle (i=0, j=0) ...
... de la deuxième couche (k=2) ...
... d'une désorption définitive de ligand HCl (m=8) ...

2005/01/14 - 14:53:38s\PR_Hikad_ANL_Z> Trying to recover configuration # 000000000001
2005/01/14 - 14:53:38s\PR_Hikad_ANL_Z> Configuration # 000000000001 loaded.
2005/01/14 - 14:53:38s\PR_Hikad_ANL_Z> Hik Bookmark successfully loaded.
2005/01/14 - 14:53:38s\PR_Hikad_ANL_Z> Now going to nevl = 000000000005
2005/01/14 - 14:53:38s\SR_WriteConf> Exporting Hiks/000000000005.hik.
Utilisation du marque-page n°1

Main Menu:
Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< -- - N + ++ > F

Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
evts (b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

Gone to nevt = 000000000005.
Sauvegarde du marque-page n°5

000000000005/000000002015 > █

```

Figure 94: exemple de recherche d'un événement particulier.

La commande « GotoN » est utilisée implicitement par toutes les autres commandes de navigation. Or, pour un grand nombre d'événements, il se peut que son exécution soit assez lente, quoique toujours plus rapide qu'une simulation. De même, la recherche d'un événement particulier repose sur une exploration séquentielle du fichier « history.txt » qui peut être très volumineux. Pour optimiser le module d'analyse, nous avons eu recours à deux types de « marque-pages ». D'abord, les changements de phases et cycles ALD sont alors consignés dans un tableau mémorisant les événements correspondant afin d'éviter des recherches fastidieuses. En outre, avant chaque chargement d'une configuration atomistique, la configuration courante est systématiquement sauvegardée sous la forme d'un fichier « #.hik », # étant le numéro d'événement. Le logiciel pourra donc s'appuyer sur ces marque-pages pour les changements de configuration. Par exemple, si l'on veut charger la configuration n° 5 000 000 et s'il existe une sauvegarde « 4500000.hik », le logiciel effectuera les changements de configuration à partir de cette dernière plutôt qu'à partir de la configuration initiale: ceci économise 4 500 000 changements de

configuration. Pour cette raison, il est recommandé de lancer les simulations avec un export automatique de fichiers « \*.hik », à raison d'un pour quelques centaines de milliers d'événements. En tout état de cause, le simple fait de naviguer dans l'historique des événements génère des marque-pages, rendant les changements de configuration quasi instantanés après les quelques premières commandes.

### c) Création de fichiers « hors simulation »

Les commandes de navigation ne font que trouver et charger en mémoire la configuration atomistique désirée. D'autres commandes permettent de créer des fichiers de sortie exploitables par l'utilisateur. Créer ces fichiers « hors simulation » permet de décharger le simulateur de cette tâche et augmente sa vitesse d'exécution: en effet les accès au disque dur sont connus pour ralentir les processus informatiques.

Tout d'abord, la commande « evts » génère le fichier « events.txt » [III-8-c]. Rappelons que c'est un journal des événements, plus lisible que « history.txt », mais également plus volumineux: il est conseillé de ne pas le créer si le nombre d'événements dépasse quelques milliers.

En tapant « H », on crée une sauvegarde de la configuration courante sous la forme d'un fichier « #.hik », # étant le numéro d'événement. Il pourra servir de marque-page mais aussi de configuration de départ pour une nouvelle simulation en utilisant l'option « Recovery » du simulateur [III-8-b] [IV-1-e]. Les fichiers « \*.hik » contiennent les paramètres structuraux et le tableau de configuration atomistique courant. Ce format n'est pas standard: seuls le simulateur et le module d'analyse sont capables de les lire.

La commande « C » écrit un fichier « #.cfg », # étant le numéro d'événement. Les fichiers « \*.cfg » sont des fichiers de coordonnées formatés, lisibles par le logiciel de visualisation « AtomEye » [Li]. Ce logiciel a été développé pour pouvoir gérer jusqu'à plusieurs millions d'atomes: il nous est apparu particulièrement adapté à nos travaux par rapport à la multitude de logiciels de visualisation dont la plupart ont été pensés au mieux pour des macromolécules ou des cristaux de dimensions restreintes. De plus, il permet de réaliser des plans de coupe ou encore une lecture séquentielle de multiples fichiers « \*.cfg », véritable suivi de la croissance au cours du temps. La commande « A » invoque « AtomEye » pour une intégration harmonieuse et efficace dans l'espace de travail de la plate-forme.

Un script annexe traduisant les fichiers « \*.cfg » au format standard « \*.xyz » a malgré tout été conçu afin de pouvoir visualiser les configurations avec les très nombreux logiciels gérant ce format.

Toutes les commandes précédées d'un « (b) » peuvent faire l'objet d'un traitement automatique par lots. Ainsi en tapant « bh » ou « bc », on peut générer tous les fichiers voulus en une seule instruction. Les paramètres d'export par défaut sont ceux du fichier de données « data.txt » mais sont modifiables par l'utilisateur: il est possible alors de créer des fichiers « \*.hik » ou « \*.cfg » tous les  $G$  événements, tous les  $G \times n^2$  événements, tous les  $G^n$  événements, à chaque phase ALD ou encore à chaque cycle ALD ( $G$  et  $n$  étant des entiers naturels;  $G$  est donné par l'utilisateur).

Ceci peut être très utile pour créer des marque-pages « \*.hik » tous les 100 000 événements par exemple.

On peut également exporter la configuration atomistique sous forme graphique « \*.cfg » à chaque changement de phase ALD, pour les visualiser de façon séquentielle dans « AtomEye »: cet exemple concret est illustré sur la figure 95. On remarquera l'utilisation des marque-pages (« Bookmarks »).

```

Main Menu:
Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< -- - N + ++ > F

Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
evts (b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

00000000005/000000002015 > bc

```

Demande d'export graphique par lot (bc) ...

```

Please check graphic export parameters:

GraphExpTyp = lin (1)
Ga = 1.000 (2)
gsize = 100 (3)

```

... paramètres par défaut: export linéaire (lin) (1) de taille maximum 100x100 (3) tous les Ga=1 événements (2) ...

... modification par l'utilisateur du type d'export (1) ...

```

Change which value ? (1,2,3 or 0 to process or Q to go to main menu)1
Enter new value : pha

```

... export à chaque phase ALD (pha) ...

```

Please check graphic export parameters:

GraphExpTyp = pha (1)
Ga = 1.000 (2)
gsize = 100 (3)

```

... nouveaux paramètres d'export ...

... lancement de l'export graphique par lot (0) ...

```

Change which value ? (1,2,3 or 0 to process or Q to go to main menu)0
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Trying to recover configuration # 00000000000
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Configuration # 000000000000 loaded.
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Hik Bookmark successfully loaded.
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Now going to nevt = 00000000000.
2005/01/14 - 14:57:20s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000000000.cfg.
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Trying to recover configuration # 000000000001
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Configuration # 000000000001 loaded.
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Hik Bookmark successfully loaded.
2005/01/14 - 14:57:20s\PR_Hikad_ANL_Z> Now going to nevt = 000000000001.
2005/01/14 - 14:57:20s\SR_WriteConf> Exporting Hiks/000000000001.hik.
2005/01/14 - 14:57:20s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000000001.cfg.
2005/01/14 - 14:57:21s\PR_Hikad_ANL_Z> Trying to recover configuration # 000000000520
2005/01/14 - 14:57:21s\PR_Hikad_ANL_Z> Configuration # 000000000520 loaded.
2005/01/14 - 14:57:21s\PR_Hikad_ANL_Z> Hik Bookmark successfully loaded.
2005/01/14 - 14:57:21s\PR_Hikad_ANL_Z> Now going to nevt = 000000000520.
2005/01/14 - 14:57:21s\SR_WriteConf> Exporting Hiks/000000000520.hik.
2005/01/14 - 14:57:21s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000000520.cfg.
2005/01/14 - 14:57:21s\SR_WriteConf> Exporting Hiks/000000001908.hik.
2005/01/14 - 14:57:21s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000001908.cfg.
2005/01/14 - 14:57:21s\SR_WriteGraph_Z> Exporting Cfgs/000000002015.cfg.
2005/01/14 - 14:57:22s\PR_Hikad_ANL_Z> Trying to recover configuration # 000000000000
2005/01/14 - 14:57:22s\PR_Hikad_ANL_Z> Configuration # 000000000000 loaded.
2005/01/14 - 14:57:22s\PR_Hikad_ANL_Z> Hik Bookmark successfully loaded.
2005/01/14 - 14:57:22s\PR_Hikad_ANL_Z> Now going to nevt = 000000000000.

Main Menu:
Init List Del Help Quit
I L DEL ? Q

Browse events:
First PrevCyc PrevPha GotoN NextPha NextCyc Last Find
< -- - N + ++ > F

Generate files (batch) :
events file hik files cfg files AtomEye
evts (b)H (b)C A

Analysis (batch) :
%OH CovRatio MeCoord
(b)OH (b)CR (b)MC

5 graphic file(s) created !

00000000000/000000002015 >

```

Divers changements de configuration et exporst graphiques (configuration n°0, n°1, n°520, n°1908, n°2015) avec utilisation des marque-pages (Bookmarks) disponibles (n°0, n°1, n°520)

5 fichiers graphiques \*.cfg ont été créés

Figure 95: export graphique par lots; modification par l'utilisateur des paramètres d'export et déroulement.

## d) Fonctions d'analyse

La partie inférieure du menu présenté sur la figure 91, regroupe les commandes d'analyse.

La commande « OH » analyse l'abondance de fonctions hydroxyles sur la surface cristalline en contact avec la phase gazeuse, qu'elle soit du silicium ou de l'oxyde « high-k ». Les sites occupés par un OH sont en effet les sites d'accrochage potentiel de précurseurs métalliques: il peut être utile d'en connaître la densité.

« CR » réalise une étude du remplissage couche par couche et de la couverture cumulée. Rappelons que le tableau de configuration atomistique est initialisé avec des dimensions fixes. Sa hauteur en particulier est une surévaluation du nombre de couches en fin de simulation. On peut à tout moment l'interroger pour connaître l'état d'occupation de toutes ces couches. Les couches entièrement vides seront ignorées. Cette analyse différenciera les atomes métalliques cristallins et non cristallins et donnera le taux d'occupation de chaque couche: on disposera du taux de Hf cristallins, du taux de Hf non cristallins et du taux de couverture (somme). En outre, le logiciel calculera les mêmes taux de recouvrement (cristallins, non cristallins et total) de façon cumulative en prenant en compte toute les couches: on obtiendra ainsi le taux de recouvrement réel, c'est-à-dire le recouvrement du substrat « vu de dessus ». Ces données seront directement comparables aux mesures obtenues par diffusion d'ions à basse énergie [II-4-d] [Blin]. On pourra aussi évaluer la cristallinité des couches, rapport entre les nombres d'atomes métalliques cristallins et non cristallins.

La fonction « MC » fera une analyse de la coordinence des atomes métalliques: les abondances relatives des différentes coordinences (de 4 à 8 pour Zr/Hf) seront données pour chaque couche. C'est en effet la coordinence des atomes, plutôt que la cristallinité, qui caractérise la nature ionique ou covalente du matériau.

Toutes ces commandes réalisent une analyse de la configuration atomistique courante. Or, on peut souhaiter réaliser ces analyses à différents pas de simulation. C'est pourquoi il est possible d'effectuer ces actions par lots, comme l'export de fichiers exposé précédemment: de la même façon, l'analyse demandée pourra s'effectuer tous les  $G$  événements, tous les  $G \times n^2$  événements, tous les  $G^n$  événements, à chaque phase ALD ou encore à chaque cycle ALD ( $G$  et  $n$  étant des entiers naturels;  $G$  est donné par l'utilisateur). Les commandes d'analyse par lots sont « bOH » pour l'abondance d'hydroxyles superficiels, « bCR » pour les taux de couverture, « bMC » pour l'analyse de coordinence.

## e) Exemple d'utilisation avancée

Nous donnons ici une illustration des capacités de la plate-forme « Hikad » par une session de travail typique, utilisant simultanément le simulateur « Hikad-kmc » et le module d'analyse « Hikad-anl ».

Supposons que nous ayons commencé une simulation utilisant un substrat  $20 \times 20$  et comptant 5 cycles ALD. Pour plus d'efficacité, aucun export régulier de fichiers de sortie n'a été programmé, mis à part le fichier journal des événements « history.txt ». Après une certaine durée, pouvant atteindre plusieurs heures, le simulateur atteint le deuxième cycle ALD: il le mentionne à l'écran. Or, il nous est *a priori* impossible de visualiser les différentes configurations atomistiques puisqu'aucun fichier graphique n'est créé « à la volée » par le simulateur.

Mais nous pouvons exécuter simultanément le module d'analyse afin de contrôler le déroulement de la

simulation: le fichier « history.txt » reste accessible même s'il est en cours d'écriture par le simulateur. En navigant dans cet historique des événements, nous nous « rendons » au début du deuxième cycle ALD et invoquons « AtomEye » pour avoir une représentation graphique (figure 96) de la configuration atomistique à cet instant.

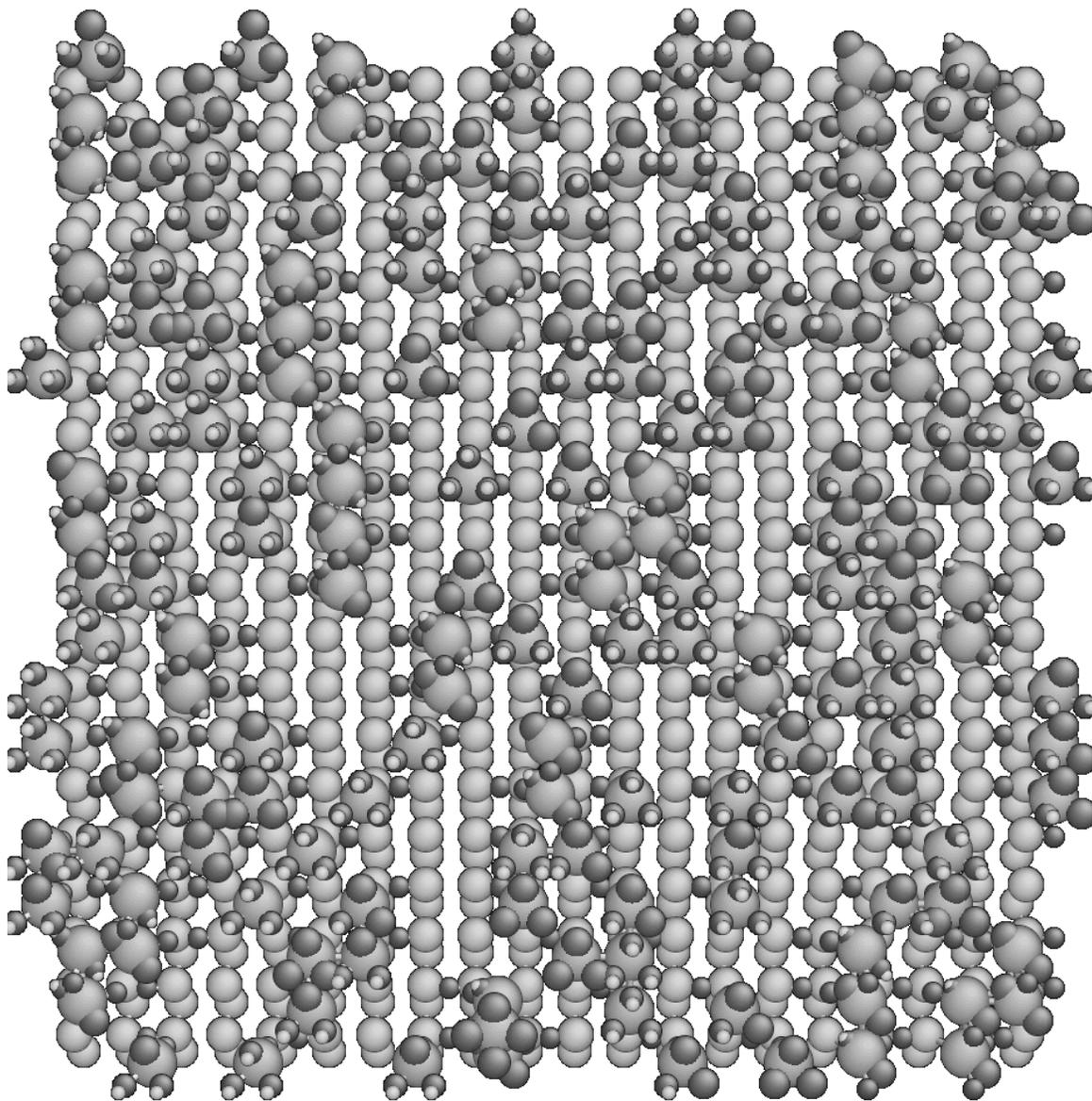


Figure 96: représentation graphique de la configuration atomistique en début de deuxième cycle ALD

On constate alors qu'il demeure un grand nombre de chlores, témoignant que la phase d'hydrolyse précédente était manifestement trop brève: nous avons fait une erreur de saisie dans le fichier d'entrée « data.txt ».

Une première stratégie consiste à corriger la durée des phases 3 (injection d'eau) et à relancer simplement la simulation. Les phases 1 et 2, qui s'étaient pourtant correctement déroulées, sont dans ce

cas inutilement répétées: nous perdons un temps de calcul utile qui peut s'élever à plusieurs heures.

Idéalement, il faudrait pouvoir reprendre la simulation en phase 3, avec la durée corrigée. La plateforme « Hikad » offre une telle souplesse: il suffit de sauvegarder la configuration atomistique en fin de phase 2 et de l'utiliser dans une nouvelle simulation commençant par la phase 3. Concrètement, on utilise le module d'analyse pour naviguer jusqu'au début de la phase 3 et on exporte le fichier « \*.hik » correspondant (figure 97).

Ce fichier est ensuite renommé « StartConf\_Z.hik ». Puis on relance la simulation – avec des paramètres corrects cette fois-ci! – en activant l'option de restauration de configuration existante « Recovery » [III-8-b] et en spécifiant au simulateur de commencer par la phase 3 (« curph=3 » dans « data.txt » [III-8-b]). La fenêtre du simulateur permet de contrôler le bon déroulement de la reprise de configuration (figure 98).

Cet exemple d'utilisation avancée de la plate-forme « Hikad » démontre sa souplesse et sa puissance. Le simulateur peut être déchargé de l'export automatique de fichiers, ce qui augmente ses performances. Le fichier journal des événements « history.txt » offre au module d'analyse la possibilité de naviguer à l'événement près dans l'histoire de l'évolution du système. Des fonctionnalités de recherche et de marque-pages ont été ajoutées pour rendre cette exploration aussi efficace que possible. La création de fichiers peut se faire « hors simulation » au choix de l'utilisateur, par fichiers uniques ou par lots. L'intégration avec un logiciel de visualisation puissant et adapté aux grands nombres d'atomes rend le module d'analyse particulièrement transparent et intuitif. Au delà de cette navigation visuelle, des études chiffrées peuvent être réalisées sur la configuration courante ou automatiquement par lots: abondance des hydroxyles, couvertures, cristallinité, coordinence... Enfin, comme nous l'avons montré, le module d'analyse peut accéder aux données en cours d'écriture par le simulateur: ceci offre un contrôle en temps réel des simulations, sans en attendre la fin.



```

19 Dens. Intra_CC_1N_cOH-cCl (k=2) 1.5000 eV
20 Dens. Intra_CC_2N_cOH-cOH (k=2) 1.5000 eV
21 Dens. Intra_CC_2N_cOH-cCl (k=2) 1.5000 eV
22 Dens. Bridge_TI_2N_tOH-iOH (k=2) 1.5000 eV
23 Dens. Bridge_TI_2N_tOH-iCl (k=2) 1.5000 eV
24 Dens. Bridge_TI_2N_tCl-iOH (k=2) 1.5000 eV
25 Dens. Bridge_TI_3N_tOH-iOH (k=2) 1.5000 eV
26 Dens. Bridge_TI_3N_tOH-iCl (k=2) 1.5000 eV
27 Dens. Bridge_TI_3N_tCl-iOH (k=2) 1.5000 eV
28 Dens. Bridge_TC_3N_tOH-cOH (k=2) 1.5000 eV
29 Dens. Bridge_TC_3N_tOH-cCl (k=2) 1.5000 eV
30 Dens. Bridge_TC_3N_tCl-cOH (k=2) 1.5000 eV
31 Dens. Bridge_TC_4N_tOH-cOH 9.0000 eV
32 Dens. Bridge_TC_4N_tOH-cCl 9.0000 eV
33 Dens. Bridge_TC_4N_tCl-cOH 9.0000 eV
34 Dens. Bridge_TT_3N_tOH-tOH (k=2) 1.5000 eV
35 Dens. Bridge_TT_3N_tOH-tCl (k=2) 1.5000 eV
36 Dens. Bridge_TT_4N_tOH-tOH 9.0000 eV
37 Dens. Bridge_TT_4N_tOH-tCl 9.0000 eV
38 Dens. Bridge_TT_5N_tOH-tOH 9.0000 eV
39 Dens. Bridge_TT_5N_tOH-tCl 9.0000 eV
40 Siloxane Bridge Opening 9.3000 eV
----- Hike : End of Mechanisms List -----
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitMechanisms> Continue ? (Y/N) y
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitMechanisms> Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\PR_Hikad_KMC> Initializing constants... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\PR_Hikad_KMC> Initializing global variables... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\PR_Hikad_KMC> Initializing configuration (SR_InitConfig).
2005/01/14 - 16:19:36s\PR_Hikad_KMC> Allocating memory for 'nsurf'... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Trying to restore configuration...
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Allocating memory for 'OldOcc'... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Allocating memory for 'Occ_Z'... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Generating 3D structure and neighbourhood (SR_InitNeighbours_Z).
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitNeighbours_Z> Allocating memory for 'v3D_Z'... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitNeighbours_Z> Working... Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Existing configuration restoration complete.
2005/01/14 - 16:19:36s\SR_InitConfig_Z> Done.
2005/01/14 - 16:19:36s\PR_Hikad_KMC> Saving initial configuration file 'InitConf.hik'... Done.
2005/01/14 - 16:19:37s\PR_Hikad_KMC> Running "Atomic Layer Deposition" (SR_ALD)...
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Allocating memory for 'calreac'... Done.
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Allocating memory for 'EventFilter'... Done.
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Allocating memory for 'Proba'... Done.
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Initial parameters : time = 0.000 event = 0 cycle = 0
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> WARNING ! Beginning with Phase 3.
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Start simulation ? (Y/N) y
2005/01/14 - 16:19:37s\SR_ALD> Phase 3 (Hydrolysis) : time = 0.000 event = 0 cycle = 0

```

Avertissement que la configuration existante « StartConf\_Z.hik » a été correctement restaurée

Avertissement que la simulation commence par la phase 3 du premier cycle ALD

Figure 98: contrôle de la nouvelle simulation avec reprise de configuration existante en phase 3 dans la fenêtre d'exécution du simulateur.

## 2) Tests préliminaires

*Ces premiers essais vont nous servir à valider la méthode Monte-Carlo cinétique ainsi que les diverses options du simulateur. La fréquence de tentative pondère les acceptances en temps continu: quelle est son influence sur les résultats de simulations ? L'option de restriction stérique est-elle nécessaire pour un précurseur chloré ? Quels gains apportent les optimisations portant sur le filtrage et les « allers-retours » ? Autant de questions primordiales auxquelles il nous faut répondre avant d'engager des études plus poussées.*

### a) Influence de la fréquence de tentative

La fréquence de tentative est présente dans chaque acceptation dérivée de la loi d'Arrhenius: elle donne à une probabilité typique d'occurrence la signification physique d'une probabilité d'occurrence par unité de temps. Les tirages aléatoires déterminent alors des temps d'occurrence d'événements. Par conséquent, chaque pas Monte-Carlo aura sa durée propre [II-2-d] [III-1-a].

Mais cette fréquence, assimilable à celle d'un mode de vibration, n'est pas connue *a priori*. De plus, elle n'est pas unique: elle dépend localement des espèces présentes, des liaisons mises en jeu, de la température... Ainsi, l'étude des modes vibrationnels des groupements impliqués peut s'avérer utile. Mais, en l'absence de données précises sur ces modes, notre simulateur ne gère pas pour l'instant les multiples valeurs locales de la fréquence de tentative: celle-ci sera donc pour nous unique, sa valeur sera simplement de l'ordre de grandeur des modes de vibration du cristal de l'oxyde « high-k », soit  $10^{12}$  Hz. Cette approximation peut paraître assez abrupte mais elle se justifie si l'on étudie l'influence de la fréquence de tentative sur nos simulations.

Effectuons tout d'abord un simple calcul d'ordre de grandeur des acceptances de deux mécanismes, dont les énergies d'activation respectives valent  $E_1^\ddagger = 0,5$  eV et  $E_2^\ddagger = 1,0$  eV à  $T = 300^\circ\text{C}$  pour différentes valeurs de la fréquence de tentative  $\nu$ .

On rappelle: 
$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{E_m^\ddagger}{k_B T}\right)$$

$\nu$ (Hz)	$\lambda_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (s <sup>-1</sup> )
$10^9$	$4,04 \cdot 10^4$	1,63
$10^{10}$	$4,04 \cdot 10^5$	$1,63 \cdot 10^1$
$10^{11}$	$4,04 \cdot 10^6$	$1,63 \cdot 10^2$
$10^{12}$	$4,04 \cdot 10^7$	$1,63 \cdot 10^3$
$10^{13}$	$4,04 \cdot 10^8$	$1,63 \cdot 10^4$
$10^{14}$	$4,04 \cdot 10^9$	$1,63 \cdot 10^5$
$10^{15}$	$4,04 \cdot 10^{10}$	$1,63 \cdot 10^6$

Figure 99: acceptances de deux mécanismes (barrières de 0,5 et 1,0 eV) en fonction de la fréquence de tentative.

Si l'on considère les barrières d'activation, le mécanisme 1 est plus probable que le mécanisme 2, à fréquence de tentative constante. Dans l'hypothèse où la fréquence de tentative dépend du site, on constate que le mécanisme 2 ne prend l'avantage que si sa fréquence de tentative dépasse d'au moins  $10^5$  celle du mécanisme 1. Autant dire que les différences entre fréquences, largement inférieures à  $10^5$ , ne changeront rien aux cas de compétition, qu'une grande précision est alors inutile et qu'une fréquence de tentative uniforme et stationnaire suffira pour notre étude.

Toutefois, cette valeur unique doit être choisie avec soin puisqu'elle fixera l'échelle de temps de nos simulations. Rappelons l'expression des temps d'occurrence des événements autorisés:

$$T_{i,j,k,m} = -\frac{\ln(Z)}{\lambda_m}$$

- où
- $i,j,k$  sont les indices du site considérées
  - $m$  est le numéro du mécanisme élémentaire correspondant
  - $Z$  est un nombre aléatoire uniformément distribué entre 0 et 1
  - $\lambda_m$  est l'acceptance du mécanisme  $m$

Nous savons qu'en moyenne le temps d'occurrence d'un événement sera l'inverse de son acceptance [III-3-c]. Le temps moyen simulé sera donc inversement proportionnel à la fréquence de tentative. Le choix de sa valeur unique n'est donc pas sans incidence et n'est pas évident. On peut l'étalonner en réalisant des simulations des premiers instants de croissance pour plusieurs valeur de  $\nu$ .

Le tableau de la figure 100 montre des résultats de taux de couverture obtenus à l'issue d'une seule phase d'injection de précurseur  $\text{HfCl}_4$  à  $300^\circ\text{C}$  sur un même système pour différentes valeurs de la fréquence de tentative. Au départ, les hydroxyles sont distribués aléatoirement sur 50% des sites Si. Il n'y a pas de siloxanes. Les valeurs quantitatives obtenues ne sont pas nécessairement réalistes et n'ont pour l'instant aucune importance dans ce test préliminaire: c'est leur dépendance à  $\nu$  qui nous intéresse.

$\nu$ (Hz)	Couv. (%)
$10^{11}$	32
$10^{12}$	33
$10^{13}$	34
$10^{14}$	37
$10^{15}$	34

Figure 100: couverture arbitraire obtenue avec différentes valeurs de la fréquence de tentative.

On n'observe pas l'augmentation du taux de couverture attendue quand les événements sont rendus plus rapides. En effet, en multipliant par 10 la fréquence, les temps moyens sont divisés d'autant, ce qui devraient *a priori* conduire à un recouvrement plus grand, à durée d'expérience constante. Cette stagnation s'explique par une limitation des arrivées de précurseurs par le mécanisme d'adsorption dont l'acceptance, dérivée de la statistique en phase gazeuse, ne dépend pas de la fréquence de tentative [III-3-b]. De plus, la limitation des chimisorptions « durables » est due aux deux compétitions « adsorption-désorption » et « chimisorption-recombinaison » ainsi qu'au mécanisme de désorption définitive de  $\text{HCl}$  déplaçant l'équilibre global [Esteve] [III-5]. Or, une fréquence de tentative uniforme et stationnaire n'a aucune influence sur cet équilibre, quelle que soit sa valeur. Ainsi, les effets d'une fréquence de tentative excessive sont nivelés par le mécanisme d'adsorption régulant l'apport de matière première. Une fréquence trop faible peut ralentir artificiellement les événements.

Nous pouvons donc nous contenter d'une fréquence de tentative uniforme, stationnaire et très approximative: nous disposons en effet d'une marge assez grande tant sa valeur n'a que très peu d'influence sur les simulations. Par convention, nous la choisirons toujours égale à  $10^{13}$  Hz.

## b) Option de restriction stérique du précurseur métallique

Au cours de nos travaux, portant génériquement sur la croissance ALD des oxydes de zirconium, d'afnium et d'aluminium, nous avons eu accès à de nombreux résultats expérimentaux sur HfO<sub>2</sub> [Blin]. Ceci a bien entendu orienté nos efforts vers ce matériau en particulier. Ces travaux reposent exclusivement sur l'utilisation du précurseur HfCl<sub>4</sub>. Or, notre simulateur est capable de gérer de nombreux précurseurs HfB<sub>4</sub>, où B peut être un substituant halogéné, aminé, alkyle... [III-4-d]. Cette généralité nécessite, en plus de l'étude des mécanismes propres au précurseur utilisé, la prise en compte de leur encombrement stérique variable. C'est pour cette raison que nous avons introduit une option, ajoutant des critères de restriction stérique au filtre du mécanisme d'adsorption d'un précurseur métallique. Nous souhaitons ici vérifier si cette option doit bien être désactivée pour le précurseur HfCl<sub>4</sub>. Pour cela, nous avons réalisé deux séries de simulations (avec et sans restriction stérique), sur la première phase ALD (injection du précurseur métallique), à différentes températures. L'étude de la couverture du substrat par des précurseurs chimisorbés à l'issue de cette phase caractérise l'influence de l'option de restriction stérique. Rappelons que ces simulations sont préliminaires et ne servent qu'à valider une option du logiciel: elles n'ont pas encore la fiabilité requise pour une confrontation précise avec l'expérience.

La température a une influence directe sur la distribution des hydroxyles sur le substrat Si/SiO<sub>2</sub> [Zhuravlev]. Afin de réaliser une initialisation correcte du substrat de départ, nous avons calculé le pourcentage de siliciums superficiels occupés par au moins une fonction OH, d'après le modèle de Zhuravlev (figure 101). Nous n'avons pas distribué de ponts siloxanes.

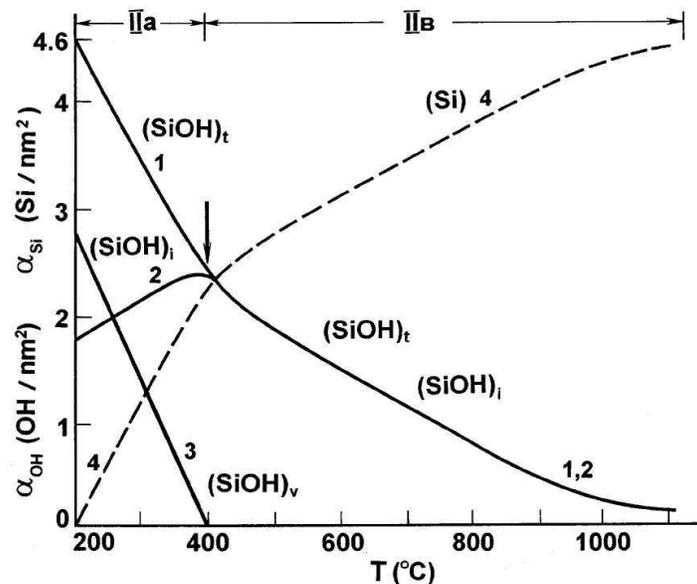


Figure 101: modèle de Zhuravlev de la distribution des hydroxyles sur une surface de silice en fonction de la température; les  $(SiOH)_v$  sont des hydroxyles vicinaux (ayant au moins un hydroxyle voisin); par opposition, les  $(SiOH)_i$  sont des hydroxyles isolés;  $(SiOH)_t$  représente le total alors que les  $(Si)$  sont des siliciums non hydroxylés [Zhuravlev]

Traduit dans les conventions de notre simulateur, ce modèle nous servira à déterminer le nombre d'hydroxyles à répartir sur le substrat de départ: les pourcentage donnés dans le tableau de la figure 102 correspondent au nombre de silicium présentant un OH.

T (°C)	% OH
200	68
250	59
300	52
350	43
400	34

Figure 102: correspondance entre température du substrat et abondance de sites hydroxylés, d'après le modèle de Zhuravlev [Zhuravlev].

Les résultats de couverture après une première phase ALD des deux séries de simulation sont comparés à l'expérience sur la figure 103. Les données expérimentales sont des mesures de diffusion d'ions à basse énergie [II-4-d] représentant le taux de couverture du substrat par l'oxyde d'hafnium, déposé par ALD au CEA-LETI [Blin].

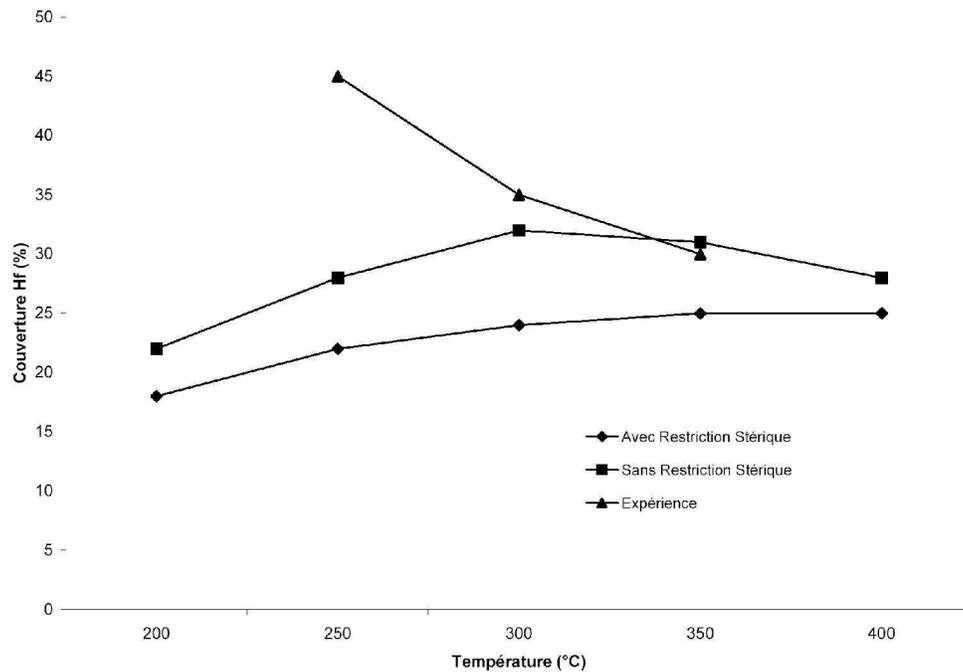


Figure 103: influence de l'option de restriction stérique sur les simulations d'une seule phase d'injection de précurseur HfCl4 à différentes températures et comparaison à l'expérience.

On observe une tendance analogue pour les deux séries de simulations en fonction de la température. Comme prévu, la restriction stérique a tendance à limiter le taux de couverture final. Il apparaît

clairement qu'elle doit être désactivée pour  $\text{HfCl}_4$  : dans ce cas, les simulations sont en très bon accord avec l'expérience, à  $350^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . La décroissance de la couverture simulée par rapport à la couverture expérimentale observée vers les basses températures sera expliquée ultérieurement.

### c) Évaluation des différentes méthodes de filtrage

Nous allons ici évaluer l'influence des différentes méthodes de filtrage décrites au [III-4-a] sur les performances du simulateur. Nous avons pour cela réalisé quatre simulations, avec les mêmes paramètres et substrats de départ, à la méthode de filtrage près: filtrage intégral, par bloc, à la demande et à la demande avec assistance au développement. Les dimensions du substrat de départ sont  $10 \times 10$  et on simule une première phase ALD typique: 50 ms d'injection de précurseur à  $300^\circ\text{C}$  sous 1,33 mbar.

La méthode de filtrage peut avoir une influence sur les simulations, du fait du caractère chaotique de l'évolution événement par événement: les configurations finales doivent pouvoir être jugées équivalentes. La figure 104 présente les configurations finales des quatre simulations.

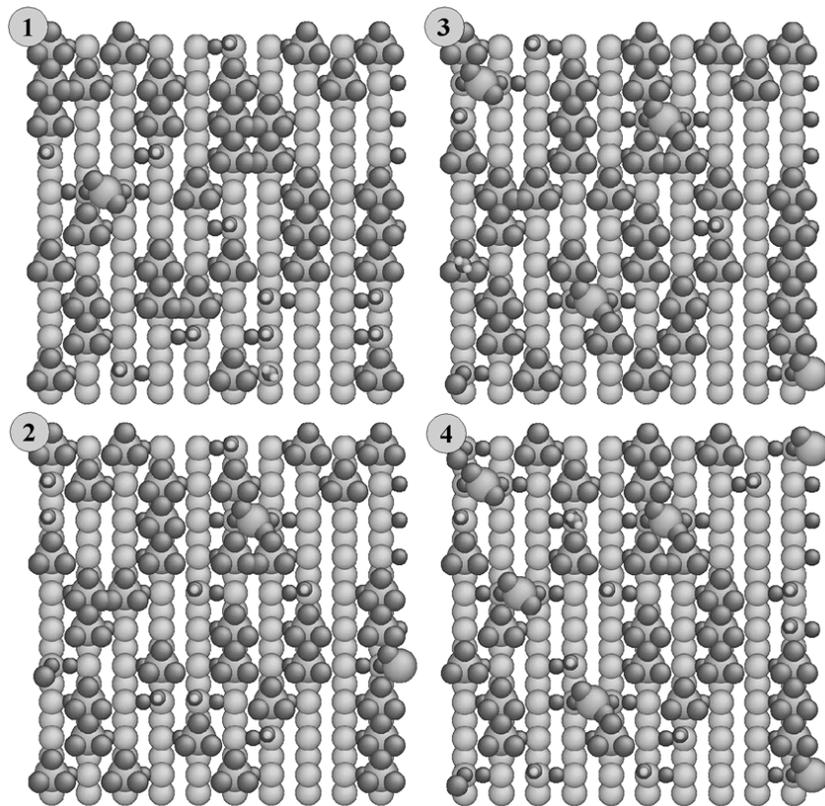


Figure 104: configuration finale de la simulation avec filtrage intégral (1), filtrage par bloc (2), filtrage à la demande (3) et filtrage à la demande avec assistance au développement (4).

Avec des taux de couverture d'hafnium variant entre 29 et 38%, dont une part marginale d'états cristallins, on peut estimer que la méthode de filtrage n'a pas d'influence significative sur le résultat final: la variation de couverture reste dans la marge généralement observée pour des initialisations

légèrement différentes.

On peut maintenant s'intéresser aux performances du simulateur. Le tableau de la figure 105 donne le nombre d'événements produits, le temps de calcul et la vitesse d'exécution pour chaque simulation.

Méthode de filtrage	Nombre d'événements produits	Temps de calcul	Vitesse d'exécution (événements par seconde)
Filtrage intégral	247491	14h06'7"	4,88
Filtrage par bloc	234820	1h23'38"	46,80
Filtrage à la demande	230634	6'28"	594,42
Filtrage à la demande avec assistance au développement	298627	17h11'27"	4,83

Figure 105: performances du simulateur en fonction de la méthode de filtrage.

A titre indicatif, les simulations ont été exécutées sur la machine utilisée pour le développement du code: c'est un ordinateur de bureau, de puissance modeste (processeur 32 bits AMD™ Athlon™ XP 1800+ accompagné de 2Go de mémoire vive cadencée à 133Mhz) fonctionnant sous GNU/Linux.

La simulation la plus lente est bien-sûr celle qui donne une assistance au développement: elle réalise un filtrage à la demande et un filtrage intégral pour les comparer et rapporter toute lacune de la procédure d'appels de filtres. Cette méthode n'a d'utilité que pour le développeur du code. Ensuite, la méthode de filtrage intégral n'est pas beaucoup plus rapide. Par contre, la méthode de filtrage par bloc, que l'on peut considérer comme infaillible, est dix fois plus performante. Enfin, le filtrage à la demande multiplie par plus de cent la vitesse d'exécution. Toutefois, cette méthode n'est pas nécessairement fiable: elle peut « oublier » d'autoriser des événements devenus possibles. C'est pourquoi elle doit passer par une phase de maturation, grâce à l'assistance au développement, avant de pouvoir être utilisée sereinement. À défaut, la méthode de filtrage par bloc est une alternative sûre.

#### d) Évitement des « allers-retours »

La méthode d'évitement des « allers-retours » recherche des raccourcis dans l'exploration de l'espace des configurations [III-4-b]. En annulant un événement considéré « inutile » et un événement « contrepartie », elle peut introduire des artefacts rendant les simulations irréalistes. Il nous faut donc vérifier qu'elle n'entraîne aucune perversion des résultats avant d'évaluer ses apports potentiels.

Nous avons simulé un cycle ALD standard: injection de précurseur pendant 50 ms suivie d'une purge de 3,5 s, puis injection d'eau pendant 50 ms et enfin une dernière purge de 3,5 s. La température est fixée à 300°C et les pressions partielles des précurseurs en phases gazeuse à 1,33 mbar. Les énergies d'activation des mécanismes proviennent de calculs DFT lorsqu'elles sont disponibles. Seuls les « allers-retours » des premiers instants de croissance nous intéressent: les barrières des autres mécanismes sont pour l'instant sans importance.

Considérons tout d'abord la configuration atomistique finale obtenue avec et sans activation de la méthode d'évitement des « allers-retours » (figure 106).

On compte un taux de recouvrement de 38% dans le cas 1, dont 14% d'hafniums cristallins. Dans le cas 2, ces mesures s'élèvent à 37% et 16%. On peut en conclure que la méthode d'évitement des « allers-retours » n'induit aucune erreur artificielle dans les simulations.

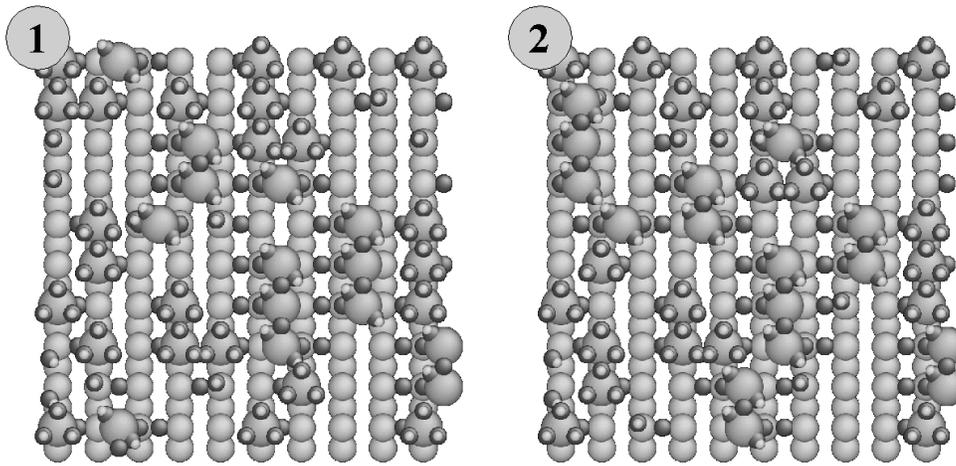


Figure 106: configuration finale obtenue sans (1) et avec (2) activation de la procédure d'évitement des « allers-retours »

Examinons maintenant le déroulement des deux simulations (figure 107).

Phase ALD	Cas n°1: sans évitement de « allers-retours »		Cas n°2: avec évitement de « allers-retours »	
	Nombre d'événements produits	Temps de calcul	Nombre d'événements produits	Temps de calcul
n°1 injection HfCl <sub>4</sub>	217 340	5'58"	8 253	7'27"
n°2 purge	1	≈0	6	≈0
n°3 injection H <sub>2</sub> O	2 151 021	58'38"	2 252 167	1h1'16"
n°4 purge	5	≈0	5	≈0

Figure 107: performances du simulateur avec sans évitement des « allers-retours ».

Les différentes phases de purge comptent très peu d'événements. Les deux phases d'injections d'eau sont très semblables. En effet, la procédure d'évitement concerne seulement les paires adsorption-désorption de précurseur métallique, se produisant essentiellement en phase n°1. C'est pourquoi la différence entre les deux simulations apparaît entre les deux phases d'injection de précurseur métallique. On compte 92 431 raccourcis empruntés dans le cas n°2, réduisant le nombre d'événements produits à 8 253 alors qu'il s'élevait à 217 340 dans le cas n°1. La procédure d'évitement trouve largement matière à fonctionner: 96% des événements de la phase n°1 du cas n°1 peuvent être considérés « inutiles ».

Par contre, la recherche d'événements « contreparties » grève les performances: dans notre exemple, le cas n°2 nécessite un temps de calcul plus long de 1'30". Toutefois, une implémentation sur un

calculateur parallèle pourrait inverser la tendance mais nous n'avons pas eu l'occasion de la mettre en oeuvre. Par ailleurs, l'évitement des « allers-retour », en réduisant le nombre d'événements produits, réduit d'autant la taille du fichier journal des événements « history.txt ». Celui-ci est donc plus léger et facile à traiter par le module d'analyse. De plus, un tel allègement peut autoriser des simulations *a priori* impossibles pour des raisons techniques: le fichier journal représente environ 50 Megaoctets par million d'événements. Un fichier réduit aux événements « utiles » garderait alors une taille raisonnable là où un fichier brut deviendrait vite impossible à gérer. Il faudrait toutefois généraliser la procédure d'évitement aux couples adsorption-désorption d'eau. À cette condition, des simulations sur des substrats encore plus étendus et sur des durées plus longues seraient possibles.

### e) Bilan

Toutes ces études préalables avaient pour but de légitimer la méthode Monte-Carlo cinétique en temps continu avant de la confronter à l'expérience de façon plus poussée. Il faut donc ici parler plus de validation que de véritables résultats.

Nous avons conforté notre approximation d'une fréquence de tentative uniforme et stationnaire. En outre, une étude chiffrée nous confirme qu'une grande précision sur sa valeur serait inutile: d'autres aspects nivellent les effets d'une éventuelle erreur, même grande.

L'option de restriction stérique a été testée et les effets attendus constatés: elle tend à limiter le taux de couverture. Dans le cas  $\text{HfCl}_4$ , une étude préliminaire confirme qu'il n'y aurait pas de restriction avec ce précurseur. Certaines anomalies persistent à basse température et seront abordées par la suite [IV-3-c].

Les options d'optimisation ont également été éprouvées: la méthode de filtrage à la demande multiplie par cent la vitesse de base du simulateur (filtrage intégral) mais doit être utilisée avec prudence. Le filtrage par bloc peut être un bon compromis: il garantit des performances honorables en restant infallible.

Enfin, la méthode d'évitement des « allers-retours » n'apporte aucun gain de performances sur une machine mono processeur mais pourrait montrer son potentiel après parallélisation du code. À tout le moins, elle limite le nombre d'événements produits: ceci offre une meilleure souplesse dans le traitement des données ainsi allégées et ouvre la voie à des simulations extrêmes.

## 3) Premiers instants de croissance

*Les tout premiers instants de croissance font massivement intervenir les mécanismes étudiés par DFT [Esteve] et qui furent les premiers à être intégrés au simulateur [III-5]. Il s'agit là d'une étape-clé du processus ALD: le dépôt de la première couche d'oxyde semble être problématique [Blin] du fait de sa forte dépendance à la préparation du substrat. Les premières densifications, plus lentes, ont lieu ensuite, quand les précurseurs sont majoritairement chimisorbés. Les barrières de ces mécanismes plus complexes, difficiles à calculer par DFT, nous étaient inconnues mais nous proposons une réponse à ce problème en les étalonnant sur des données expérimentales. C'est essentiellement la couverture du substrat qui servira de lien entre simulations, via le module d'analyse, et expériences, par les mesures de diffusion d'ions à basse énergie ou fluorescence X [Blin]. Après évaluation approximative des énergies d'activation des premières densifications possibles, la nouvelle maturité du*

simulateur permet d'étudier l'influence de la température sur la première phase ALD ainsi que la durée nécessaire à la saturation du substrat.

### a) Préparation du substrat: influence sur le taux de couverture

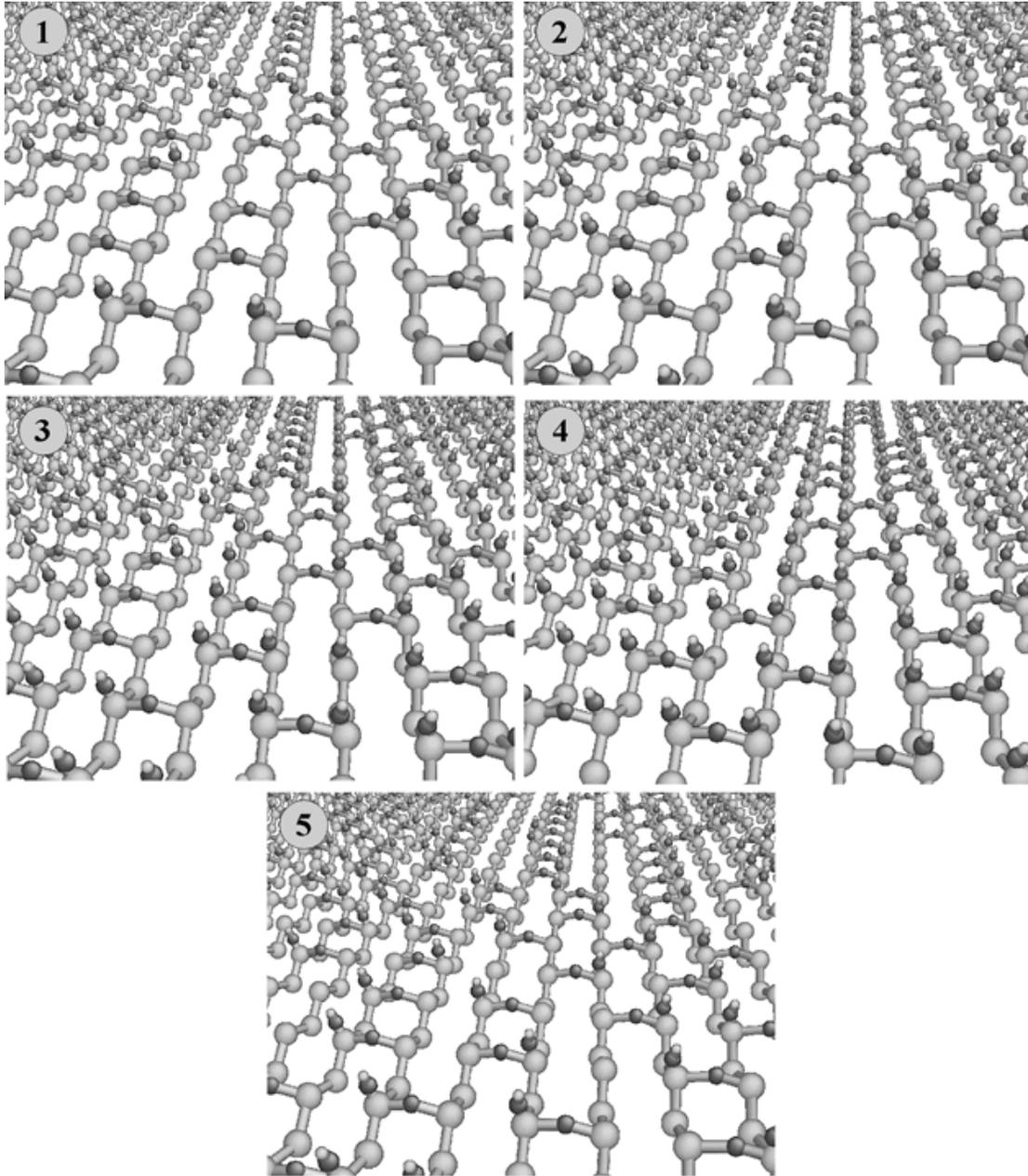


Figure 108: substrats Si/SiO<sub>2</sub> utilisés; 25% (1), 50% (2), 75% (3), 100% (4) d'hydroxyles; au plus un hydroxyle par dimère siloxane soit 47% (5); dans chaque cas, les ponts siloxanes sont distribués aléatoirement.

La surface Si/SiO<sub>2</sub> (100) hydroxylée peut être préparée de diverses manières [Blin] et présenter une abondance variable de sites d'accrochage. Nous avons ainsi simulé une première phase ALD, d'une durée assez longue pour saturer les sites réactifs (100 ms contre généralement 50 ms expérimentalement), à 300°C avec différents substrats de départ de taille 20×20 : 25%, 50%, 75% et 100% d'hydroxyles avec des siloxanes distribués aléatoirement. Pour un cinquième cas, nous avons utilisé l'option d'initialisation « au plus un OH par dimère », conduisant à 47% d'hydroxyles. Des images de ces cinq substrats sont données sur la figure 108.

Les taux de couvertures obtenus sont représentés sur le graphe de la figure 109: on distingue les états cristallins et non cristallins, le rapport de leurs abondances étant la cristallinité.

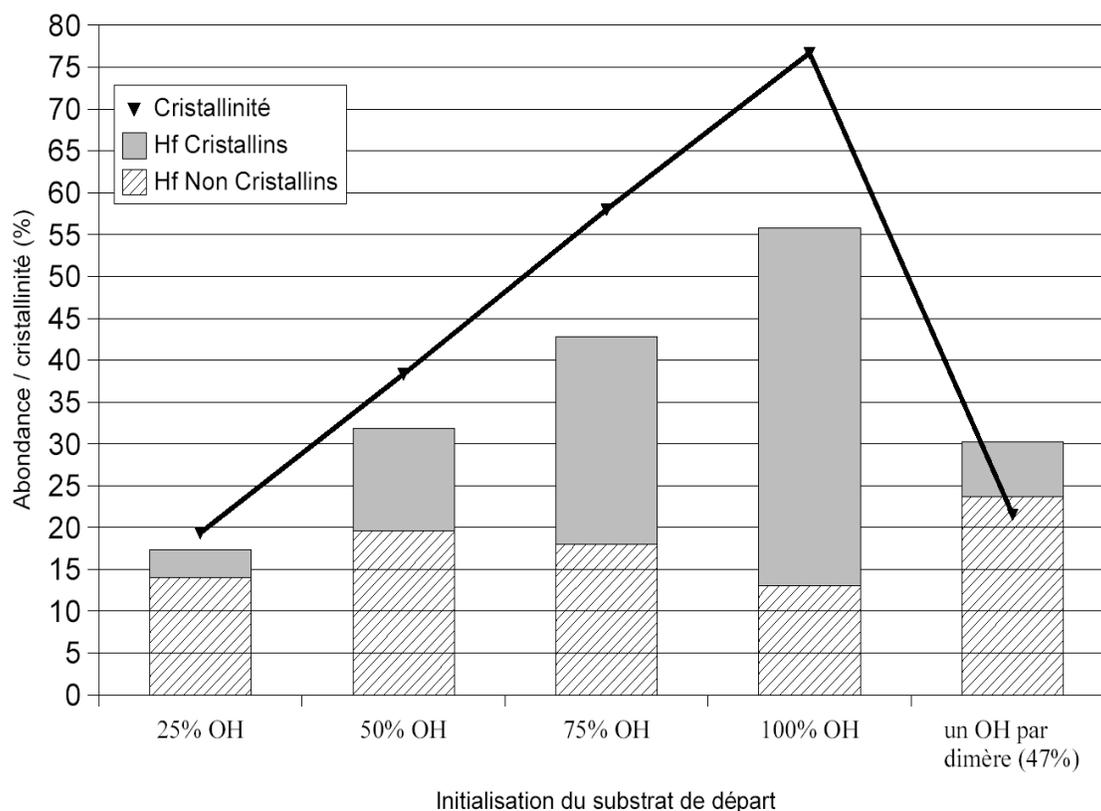


Figure 109: taux de couvertures (Hf cristallins en gris, non cristallins hachuré, les barres sont empilées pour donner le taux de couverture totale) et cristallinité après une première phase ALD de 100 ms dans des conditions standards.

On observe naturellement une augmentation de la couverture totale (somme des taux cristallins et non cristallins) lorsqu'on augmente le nombre de sites réactifs du substrat. De plus, la cristallinité suit la même tendance: ceci est dû à la possibilité pour un précurseur chimisorbé de se ponter s'il existe un OH à proximité (mécanisme « Dens\_inter\_1V\_BrinCl-AgrégatOH » [III-5-j]) avant même la phase d'hydrolyse. Dans le cas n°4 en particulier, on constate que la couverture totale s'élève à environ 55%, témoignant qu'une majorité d'hafniums se sont ainsi pontés, consommant chacun deux OH (un premier pour l'accrochage puis un second pour la densification). Nous ne pouvons encore juger si ceci est

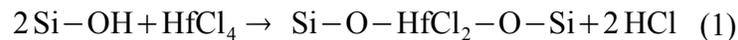
réaliste puisque les barrières de ces premières densifications sont inconnues et arbitraires à ce stade.

Expérimentalement, à l'issue du premier cycle ALD à 300°C sur un oxyde de silicium chimique, il a été mesuré une couverture totale de 35% (mesure par diffusion d'ions à basse énergie, [Blin]), en bon accord avec nos simulations à 50% OH et 47 % OH. Ces substrats sont en effet très probablement les plus fidèles à la réalité si l'on se base sur le modèle de Zhuravlev [Zhuravlev]. Par ailleurs, le dernier cas, en limitant les OH vicinaux, limite d'autant les densifications: la cristallinité est de 22% pour le cas n°5 contre 38% dans le cas n°2 avec 50% de OH.

Rappelons que pour l'instant, on ne peut pas accorder de légitimité à nos résultats de cristallinité: seuls les taux de couverture totale sont fiables. Mais en tout état de cause, l'excellent accord entre les couvertures totales à 47% ou 50% OH et le résultat expérimental confirme la grande fiabilité des études DFT des premiers mécanismes de croissance et le succès de leur implémentation à échelle mésoscopique.

## b) Étalonnage des énergies de premières densifications

Les énergies d'activation de tous les mécanismes de densification sont inconnues. Nous les avons arbitrairement fixées à 0,5 eV pour les simulations précédentes. Leurs valeurs sont sans incidences sur les taux de couverture à bas pourcentage d'hydroxyles mais peuvent le diminuer, pour de forts pourcentages, si elles sont sous-évaluées: dans ce cas, deux OH premiers voisins servent à ponter (chimisorption puis densification simple) un unique Hf:



Or, il semblerait que les barrières des premières densifications possibles soient plus élevées, conduisant alors la plupart du temps à deux chimisorptions sans densification:



La compétition entre les équations (1) et (2) peut être quantifiée grâce au taux de recouvrement expérimental [Blin]: nous pouvons estimer très approximativement qu'avec 90% d'hydroxyles nous devrions obtenir une couverture totale d'environ 80%, soit une cristallinité de 11%, ce qui est en total désaccord avec les simulations précédentes. Nous avons donc lancé plusieurs simulations d'une phase d'injection de précurseur à 300°C pendant 200 ms en faisant varier les énergies de toutes les densifications entre 0,3 et 1,8 eV: pour une simulation, la même valeur est affectée à toutes les densifications. Le graphe de la figure 110 donne les taux de couverture et cristallinités obtenus pour ces différents cas.

Pour les faibles énergies, on observe une forte cristallinité, preuve qu'une majorité d'atomes d'hafnium se pontent grâce au grand nombre d'hydroxyles. Pour des valeurs plus élevées, la chimisorption prend progressivement le dessus, conduisant alors à une cristallinité moindre mais à une couverture plus importante. La simulation qui s'approche le plus des 80% de couverture mesurée expérimentalement est celle qui fait appel à une énergie de 1,5 eV. Cet étalonnage est bien-sûr très approximatif: le critère expérimental traduit en termes atomistiques n'est pas forcément fiable et toutes les densifications sont considérées équivalentes, ce qui est quelque peu abrupt. C'est pourquoi la recherche d'une plus grande précision est inutile.

Mais à défaut, dans l'attente de contributions quantiques ou d'expérience plus fines, nous adopterons cette valeur unique comme première approximation pour toutes les densifications. Elle pourra d'ailleurs

servir de base à des calculs DFT par exemple. Ceci prouve que le simulateur peut se prêter à un étalonnage sur des données expérimentales même s'il reste très approximatif.

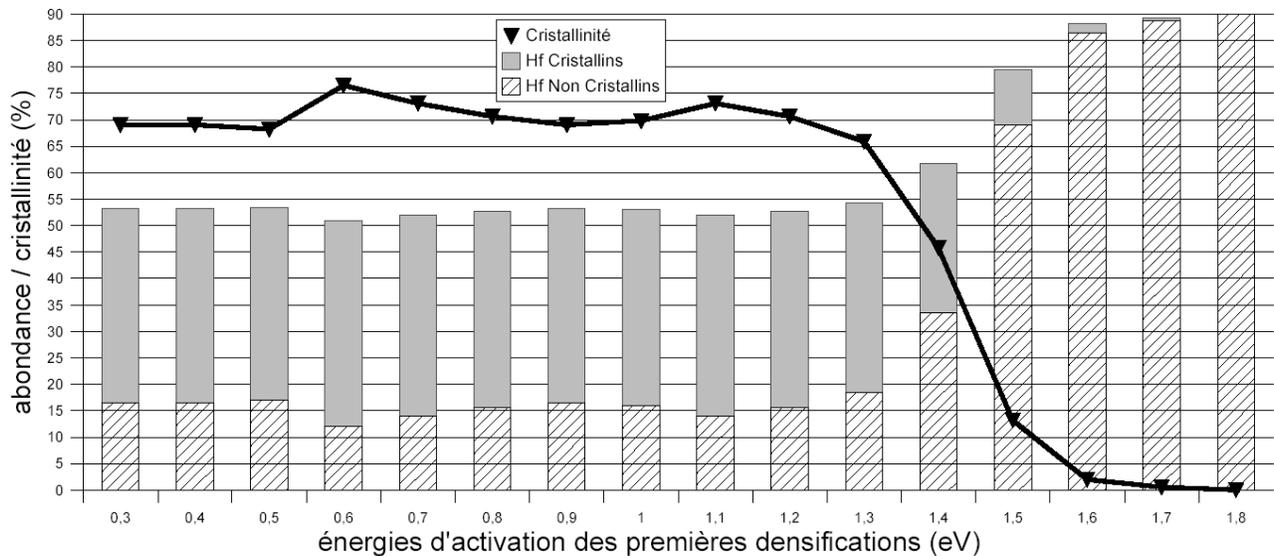


Figure 110: étalonnage des barrières des premières densifications possibles; on réalise une étude de couverture et de cristallinité pour différentes valeurs d'une énergie d'activation commune à tous les mécanismes de densification.

### c) Couverture en fonction de la température de dépôt

Avec cette nouvelle information, nous avons répété les simulations de test de la couverture en fonction de la température du procédé: phase d'injection de précurseur métallique pendant 50 ms sous 1,33 mbar suivie d'une purge assez longue (plusieurs secondes) afin de « laisser le temps » aux densifications, que nous savons maintenant plus lentes que les autres mécanismes. En effet, nous étions conscients que les résultats du [IV-3-a] présenteraient des erreurs sur la cristallinité, en particulier pour les forts taux d'hydroxyles sur le substrat: les barrières des premières densifications étaient trop faibles (0,5 eV alors que nous venons de les évaluer à 1,5 eV). Nous souhaitons ainsi examiner l'influence de ces énergies mieux appréciées sur les taux de couverture et la cristallinité pour différentes températures. L'abondance des OH est ici déduite du modèle de Zhuravlev [IV-2-b] (figure 102) [Zhuravlev]. La figure 111 présente de façon détaillée ces nouveaux résultats: taux de couverture, avec contribution de Hf cristallins et non cristallins, et cristallinité.

Par rapport au [IV-2-b], on observe d'abord une cristallinité moindre pour tous les cas, avec un pic à 25% pour 250°C. La limitation des densifications conduit naturellement à un taux de couverture total plus important (40% à 300°C contre 32% au [IV-2-b]). Cependant une tendance nouvelle apparaît, du fait de la variation de température: la couverture totale augmente de 200°C à 300°C puis diminue jusqu'à 400°C. Ceci confirme l'existence d'une température optimale de croissance, du moins pour le premier cycle ALD, comme nous l'avons évoqué au [I-4-d]. Toutefois l'interprétation en est ici légèrement différente. Deux effets contradictoires sont mis en jeu: l'abondance d'hydroxyles sur le

substrat de départ augmente quand la température diminue [Zhuravlev] mais une température trop faible défavorise statistiquement les chimisorptions de précurseurs par rapport aux désorptions, cinétiquement favorisées [Esteve].

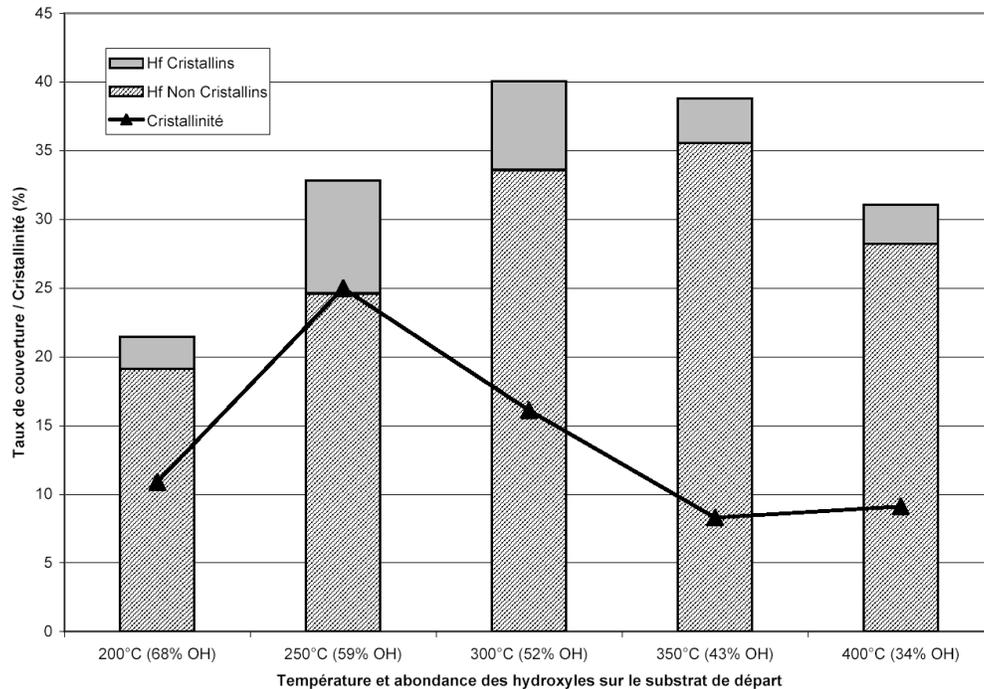


Figure 111: taux de couverture (Hf cristallins en gris, non cristallins en hachuré, les barres sont empilées pour donner le taux de couverture totale) et cristallinité après une phase ALD de 50 ms dans des conditions standards avec les barrières des densifications toutes fixées à 1,5 eV.

Si l'on compare la couverture totale simulée aux valeurs expérimentales obtenues par diffusion d'ions à basse énergie et fluorescence X, on constate un assez bon accord à 300°C et 350°C (figure 112), avec une tendance similaire pour les hautes températures. La légère surestimation de la couverture par nos simulations peut être imputée à l'utilisation du modèle de Zhuravlev, basé sur de la silice poreuse qui peut présenter une plus grande densité d'hydroxyles qu'un substrat silicium hydroxylé [Zhuravlev]. Toutefois, la diminution de couverture en dessous de 300°C n'est pas observée expérimentalement: peut-être existe-t-il un ou plusieurs mécanismes d'accrochage, statistiquement importants à basse température, et que nous n'avons pas prévus dans le simulateur ? Ceci n'est pas d'une importance capitale puisque les températures standards de croissance sont dans la gamme 300-350°C.

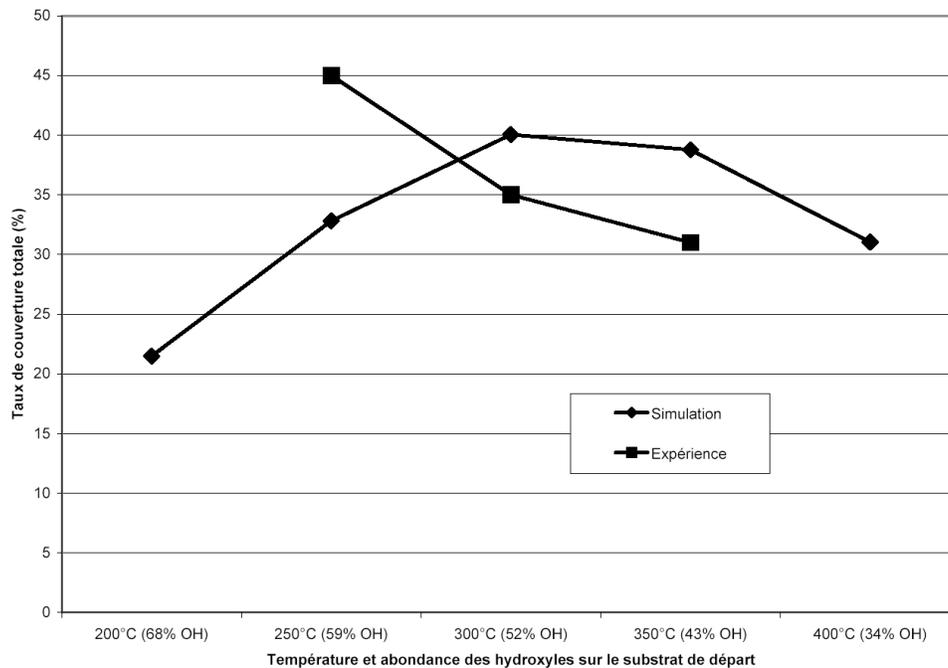


Figure 112: comparaison simulation-expérience du taux de couverture totale pour différentes températures de croissance en suivant le modèle de Zhuravlev pour l'initialisation des hydroxyles du substrat initial.

#### d) Saturation de surface

La dernière question que nous nous sommes posée concerne le temps de la phase d'injection de précurseur métallique: la valeur type 50 ms est-elle suffisante ou au contraire surévaluée ? Peut-on proposer une optimisation des durées du procédé ALD grâce à des simulations ?

La figure 113 représente l'évolution du taux de couverture (totale) en fonction du temps au cours d'une phase d'injection de précurseur métallique à 300°C sous 1,33 mbar.

Il y a saturation de la couverture vers 48%: cela correspond au maximum sachant que le substrat de départ comptait 52% de sites réactifs et que quelques Hf se densifient et consomment dans ce cas deux OH là où les autres n'en consomment qu'un seul. À la durée standard 50 ms, la couverture vaut 40,00%. À 100 ms, elle vaut 47,50%. La durée standard ne peut donc être réduite sans une forte réduction de la couverture. En outre, elle pourrait selon nos simulations être augmentée à 100 ms ou même 150 ms, à tout le moins pour la toute première phase ALD. Cela dit, la durée standard des phases d'injection de précurseur métallique est une donnée expérimentale difficile à mesurer en dessous de 100 ms: la valeur 50 ms donnée par un équipement ALD industriel doit être considérée comme indicative puisqu'elle tend à devenir inférieure à sa propre incertitude de mesure. Par ailleurs, rappelons que le modèle de Zhuravlev utilisé pour connaître la densité d'hydroxyles à la surface initiale semble conduire à une surévaluation, expliquant nos valeurs de couvertures.

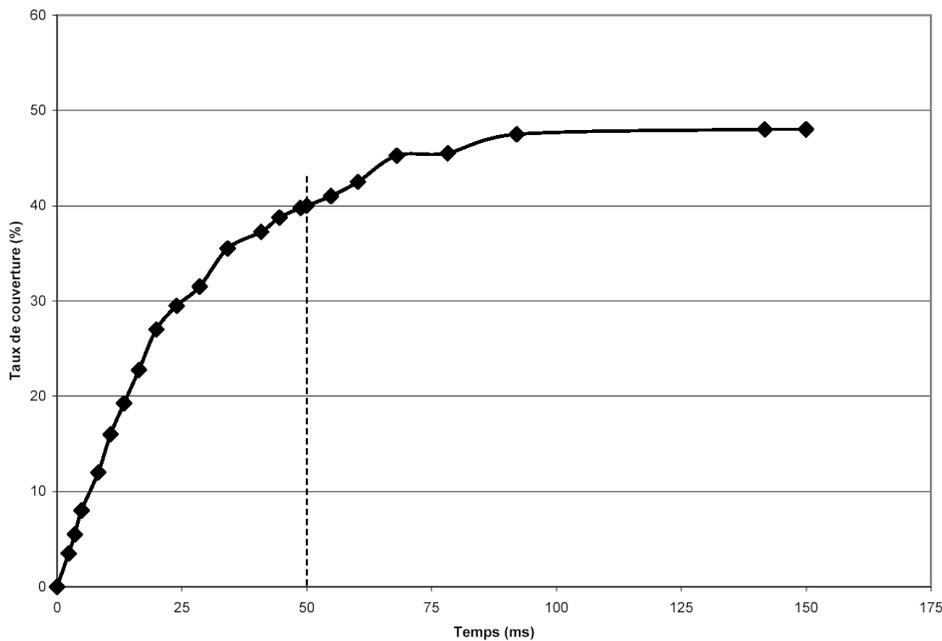


Figure 113: évolution de la couverture totale en fonction du temps pour la première phase ALD à 300°C sous 1,33 mbar.

### e) Bilan

Les premiers instants de croissance font massivement intervenir les premiers mécanismes réactionnels étudiés préalablement par DFT. Nous avons ainsi vérifié leur excellente validité par des tests de taux de couverture du substrat par les atomes d'hafnium. On constate d'ailleurs une forte dépendance à la préparation du substrat (distributions des siloxanes et hydroxyles).

La cristallinité obtenue dans ces premières simulations semblait excessive: les barrières des premières densifications possibles étaient manifestement trop faibles. Nous avons pu trouver une approximation de leurs valeurs en réalisant un étalonnage sur des données expérimentales de couverture.

Après étalonnage, de nouveaux essais ont confirmé les premiers et corrigé les erreurs de cristallinité. Le modèle de Zhuravlev a servi à initialiser le substrat de départ en fonction de la température. Nous avons ainsi mis en évidence une température optimale pour l'accrochage des précurseurs métalliques au cours de la première phase ALD, fruit d'une compétition entre deux effets contraires. Toutefois, les expériences ne font pas apparaître ceci à basse température. De nouveaux mécanismes semblent manquer à notre simulateur pour le rendre fiable en dessous de 300°C. Mais la croissance est généralement effectuée à 300°C, voire plus.

Nous avons enfin mis en évidence la saturation du substrat par les précurseurs. Une légère surestimation du temps nécessaire et de la couverture limite serait due à une surestimation des hydroxyles par le modèle de Zhuravlev, qu'il faudrait adapter aux substrats utilisés dans notre cas. Dans tous les cas, à ce décalage près, les tendances étaient conformes aux résultats expérimentaux.

## 4) Cinétique de croissance

Ce qui précède aura servi à valider la méthode et les premiers mécanismes élémentaires, sans dépasser le premier demi cycle de croissance. Nous allons maintenant tenter de dépasser cette étape en réalisant des simulations sur plusieurs cycles ALD dans des conditions standards (à 300°C sous 1,33 mbar pour les deux précurseurs). Sauf mention contraire, les phases d'injection se feront sur 50 ms et les purges sur 4 s.

Expérimentalement, plusieurs régimes de croissance interviennent successivement [Blin]: après le premier cycle, consommant un grand nombre de précurseur métallique, un régime transitoire lent s'établit jusqu'à couverture complète du substrat. Ensuite, c'est un régime permanent, plus rapide, où  $HfO_2$  est déposé sur  $HfO_x(OH)_n$ . Dans la mesure des possibilités de notre méthode de simulation à l'échelle atomique, nous essaierons de reproduire tous ces aspects de la cinétique de croissance sur des substrats  $10 \times 10$  voire  $20 \times 20$  sur une dizaine de cycles ALD.

### a) Régime transitoire

Chronologiquement, nous avons d'abord lancé une simulation de 10 cycles ALD alors que le logiciel n'intégrait pas encore le mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane [III-5-o]. La figure 114 montre l'évolution de la couverture cumulée et de la cristallinité globale.

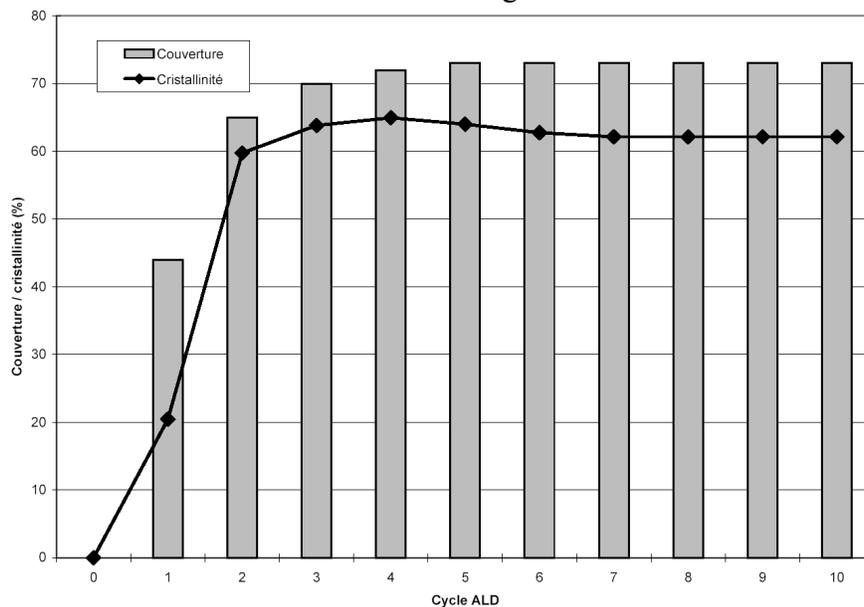


Figure 114: évolution de la couverture cumulée et de la cristallinité globale sur 10 cycles ALD.

On constate un grand nombre d'accrochages au cours du premier cycle conduisant à 44% de couverture. Cette valeur est légèrement plus grande que dans l'expérience, sans doute à cause d'une surévaluation de la densité d'hydroxyles par le modèle de Zhuravlev. Puis, du cycle 2 à 5 la couverture sature progressivement jusqu'à un maximum de 73%. Au delà du cycle 5, la croissance est artificiellement bloquée: par manque de mécanismes, aucun événement nouveau ne peut se produire, la configuration

reste figée. Le taux de cristallinité suit la même tendance et se stabilise à 62%, signe que les densifications ont bien eu lieu. Toutefois, on ne peut se satisfaire de ce blocage: l'expérience montre une croissance, certes lente, après la forte couverture du premier cycle [Blin]. Il a pour cela été proposé le mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane par une molécule d'eau [III-5-o]: cette réaction est attendue dans les phases d'hydrolyse et aurait pour effet de lever les blocages de certaines densifications par la présence d'un oxygène siloxane peu réactif et de générer de nouveaux hydroxyles pour augmenter la couverture de la première couche.

La barrière de ce mécanisme demeurant inconnue, nous avons réalisé un étalonnage sur des données expérimentales comme nous l'avions fait pour les premières densifications [IV-3-b]. Expérimentalement, un traitement préliminaire par l'eau à 300°C sous 1,33 mbar pendant 800 ms conduit en fin de cycle à un recouvrement de 52% contre 37% sans traitement [Blin]. Nous avons donc simulé ce procédé pour différentes valeurs de l'énergie d'activation du mécanisme d'ouverture de pont siloxane (figure 115).

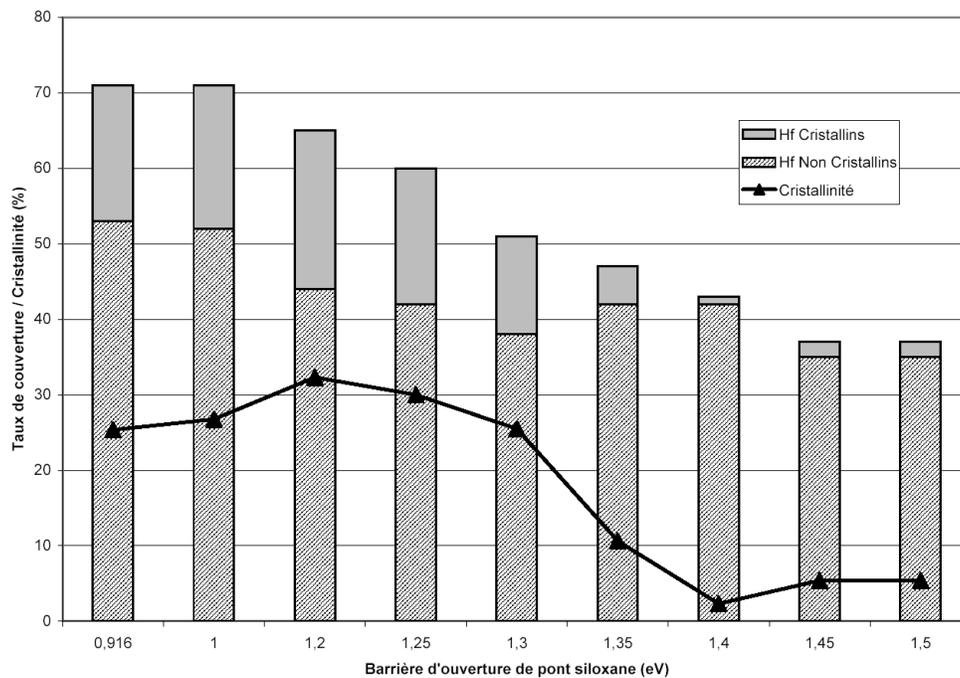


Figure 115: couverture et cristallinité obtenues après un demi cycle ALD standard précédé d'un traitement par l'eau en fonction de l'énergie d'activation du mécanisme d'ouverture d'un pont siloxane.

Plus les ponts siloxanes sont faciles à ouvrir (faible barrière), plus la couverture et la cristallinité résultantes sont importantes: en effet les ouvertures de ponts induisent de nouveaux sites d'accrochage et autorisent des densifications jusque là bloquées par certains siloxanes. Pour une barrière de 1,3 eV, on obtient une couverture totale de 51%, très proche de ce qui est observé expérimentalement (52%): nous conserverons cette valeur pour toutes les simulations qui suivront. Pour les mêmes raisons qu'au [IV-3-b], la recherche d'une meilleure précision nous est apparue inutile.

Avec ce nouveau mécanisme et connaissant approximativement sa barrière, nous avons relancé une

simulation sur 10 cycles. Toutefois, avec une barrière de 1,3 eV, les ouvertures de ponts siloxanes sont très rares. Aussi, nous n'avons pas observé d'effet significatif sur 10 cycles. On peut toutefois conclure qu'un régime de croissance lente s'instaure: il faut « attendre » un nombre suffisant d'ouvertures de ponts et de densifications pour recouvrir totalement le substrat. Malheureusement, nous n'avons pas eu l'occasion d'atteindre la fin de ce régime transitoire: l'échelle de temps dépasse les capacités actuelles de notre simulateur. Le recours à une procédure d'évitement des « allers-retours » pour l'adsorption-désorption d'eau pourrait largement accélérer les simulations et permettrait peut-être d'atteindre un recouvrement total.

En complément, les figures 116 et 117 donnent la composition de chaque couches de la configuration finale.

La première couche compte une majorité d'état non cristallins: le substrat ne dispose pas d'hydroxyles en nombre suffisant pour assurer toutes les densifications. Au-dessus, les densifications sont majoritaires, conduisant à des arches (mécanismes de pontages). Des ouvertures de ponts siloxanes sont nécessaires pour propager la croissance vers les couches supérieures. Dans ses premiers cycles, la technique ALD ne dépose pas une couche par cycle: ce régime transitoire lent sert essentiellement à palier les carences d'un substrat à la fonctionnalisation limitée.

La figure 118 est une image de la configuration atomistique finale: on constate de larges zones non couvertes, des îlots  $\text{HfO}_x$ , ainsi que des états non cristallins situés aux sommets, manifestement réactifs, mais auxquels il manque le mécanismes de densification adéquat. La contamination par HCl est marginale, on remarque en revanche quelques Hf-Cl « enterrés » mais ils restent rares. La contamination au chlore observée expérimentalement se ferait essentiellement à l'interface, au cours du premier cycle, sous la forme Si-Cl [Blin]. Mais, pour ces simulations, nos mécanismes n'intégraient pas encore cette subtilité qui a par ailleurs été corroborée par une récente étude DFT [Jeloaica2].

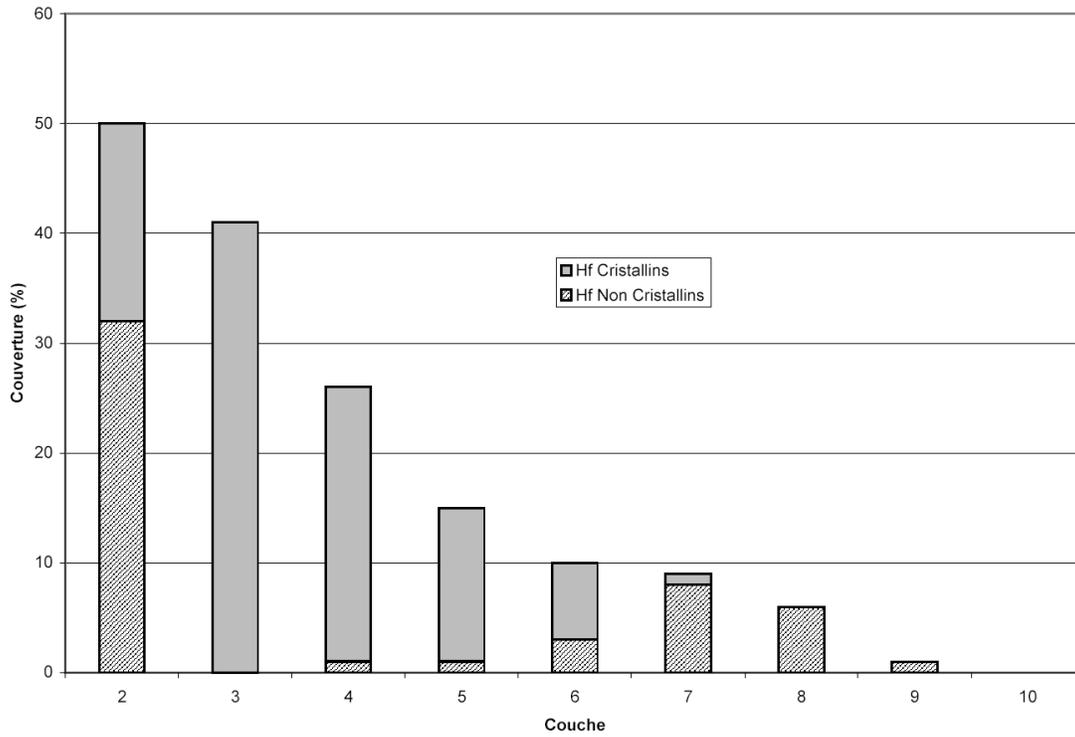


Figure 116: composition des couches de la configuration finale; remplissage.

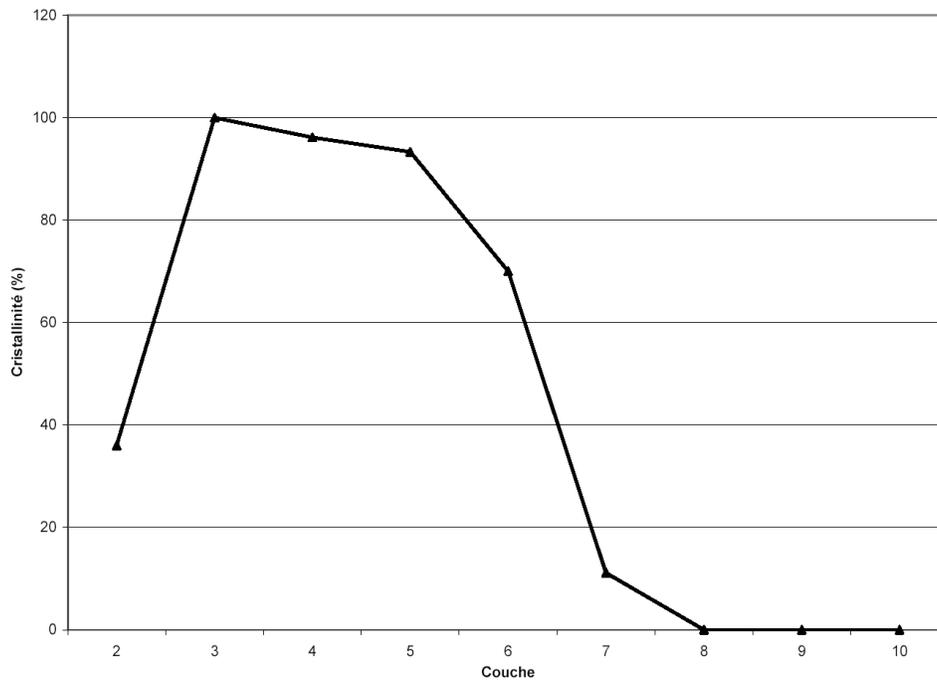


Figure 117: composition des couches de la configuration finale; cristallinité.

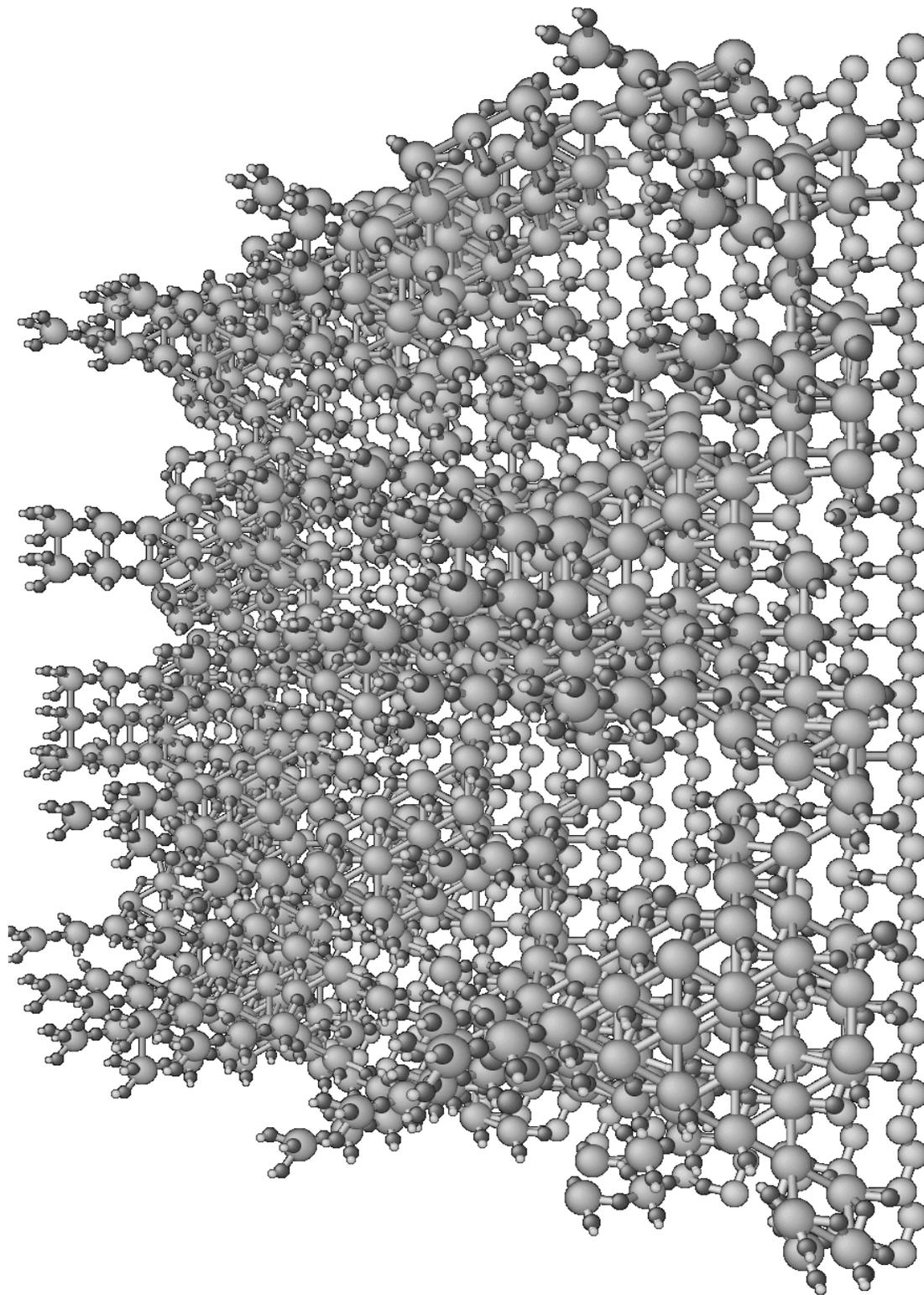


Figure 118: représentation graphique de la configuration atomistique finale, après 10 cycles en régime transitoire.

Enfin, nous avons comparé les vitesses de croissance (en atomes par  $\text{cm}^2$  par cycle ALD) simulée et expérimentale, mesurée par fluorescence X [Blin] (figure 119).

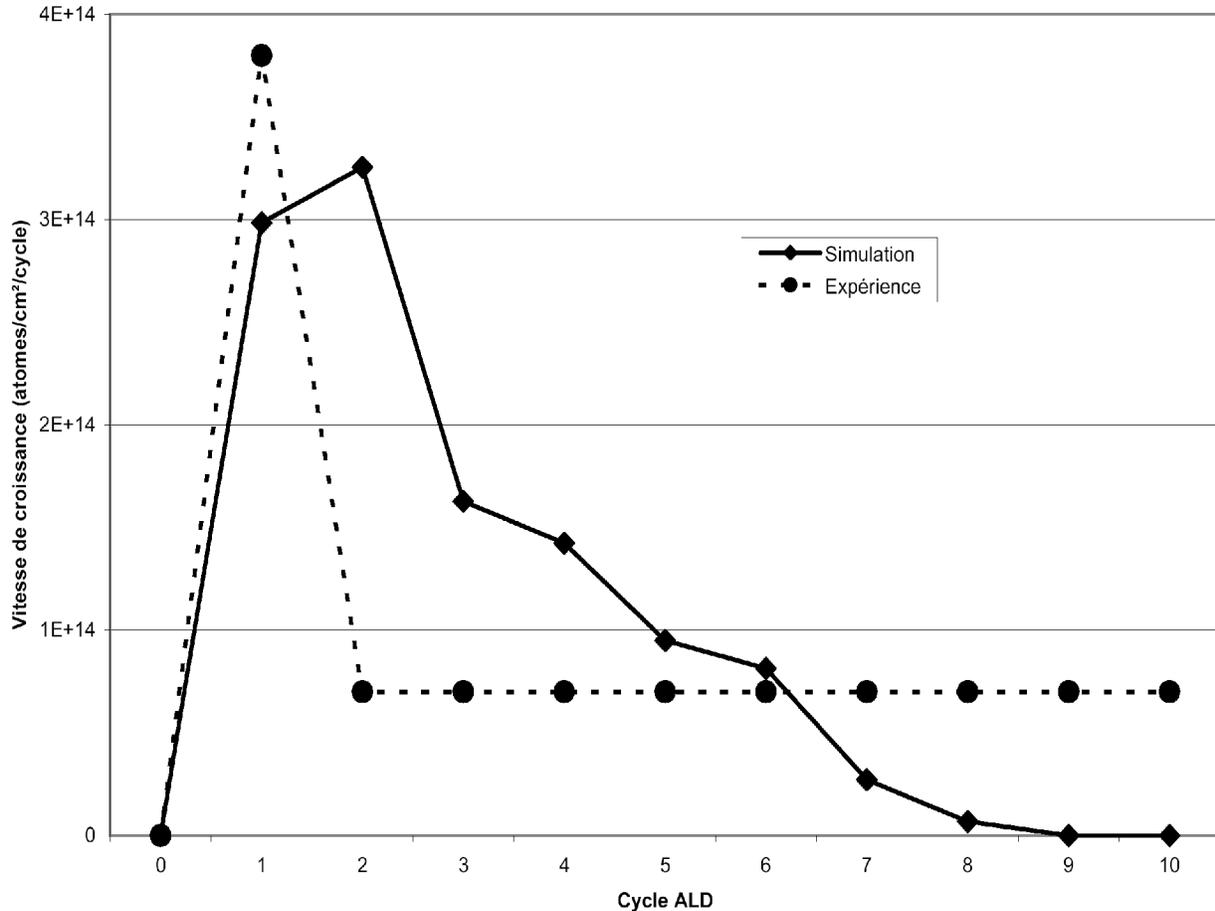


Figure 119: vitesse de croissance du régime transitoire en atomes d'hafnium par  $\text{cm}^2$  et par cycle ALD; comparaison simulation-expérience.

L'accord est excellent sur le premier cycle. Le deuxième voit une seconde vague d'adsorptions qu'on ne retrouve pas expérimentalement: dans les simulations, elle correspond à la constitution d' « arbres » (deux états non cristallins l'un sur l'autre). Deux interprétations sont possibles. Peut-être la technique expérimentale de fluorescence X distingue-t-elle mal ces groupements doubles des Hf seuls. Ou bien nos simulations tendent à les générer trop facilement, avec une durée de vie trop longue. Comme on pouvait s'y attendre, là où on mesure une vitesse constante de  $7.10^{13}$  Hf/ $\text{cm}^2$ /cycle, la vitesse de croissance simulée diminue et s'annule au cycle 9: cela correspond à la saturation observée sur les graphes de couverture due à un manque de mécanismes. Rappelons que la méthode Monte-Carlo cinétique en temps continu, basée sur des mécanismes élémentaires décrits explicitement, souffre quasi systématiquement de ce phénomène de blocage: les configurations atomistiques obtenues à partir du cycle 6 nécessiteraient des mécanismes qui n'avaient pas été prévus. Toutefois, du cycle 3 au cycle 6, la vitesse simulée est en bon accord avec la vitesse mesurée, de l'ordre de  $10^{14}$  atomes d'hafnium par  $\text{cm}^2$  et par cycle ALD.

## b) Régime permanent

Expérimentalement, après une croissance lente pour recouvrir le substrat, s'établit un régime permanent plus rapide où l'on peut considérer que  $\text{HfO}_2$  est déposé sur  $\text{HfO}_x(\text{OH})_y$ . Nous avons simulé 10 cycles ALD standards en utilisant un substrat  $\text{HfO}_2(\text{OH})_2$ : en fait la couche 2 est artificiellement remplie de Hf et d'oxygènes cristallins, chaque Hf disposant de deux hydroxyles. Dans ce cas, les sites réactifs sont très abondants et aucun pont  $\text{HfOHf}$  ne peut empêcher des densifications. D'un point de vue calculatoire les simulations sont plus efficaces: les « allers-retours » de  $\text{H}_2\text{O}$  sur les ponts siloxanes n'interviennent plus.

On ne peut plus ici examiner l'évolution de la couverture puisqu'elle est artificiellement fixée à 100% dès le début. Par contre, on peut calculer la vitesse de croissance en régime permanent (figure 120).

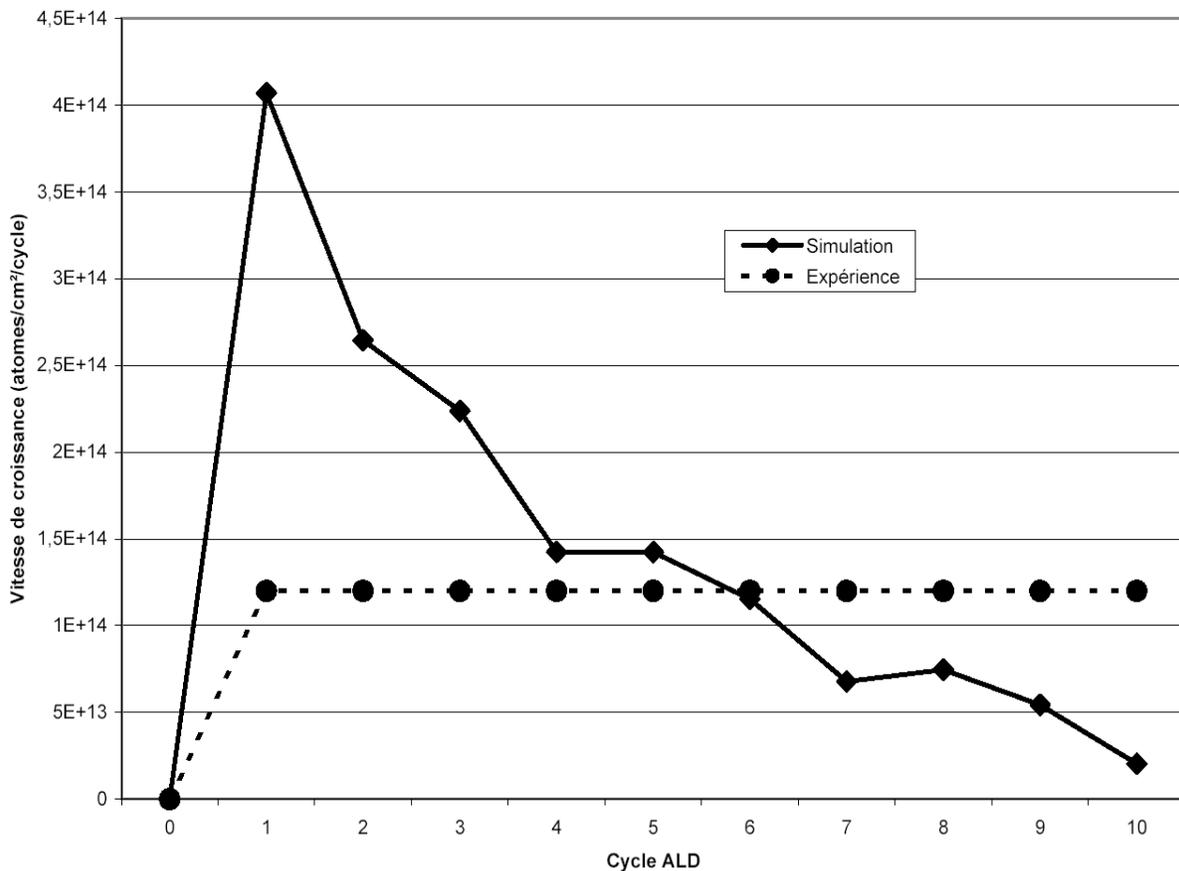


Figure 120: vitesse de croissance du régime permanent en atomes d'hafnium par  $\text{cm}^2$  par cycle ALD; comparaison simulation-expérience.

Expérimentalement, la vitesse de croissance en régime permanent varie entre  $1,1 \cdot 10^{14}$  et  $1,4 \cdot 10^{14}$  atomes d'hafnium par  $\text{cm}^2$  et par cycle ALD: elle est déterminée par rétrodiffusion de Rutherford. La vitesse simulée, du fait d'une densité excessive de sites réactifs à cause de l'initialisation choisie, est tout d'abord trop importante (cycle 1 à 3). À partir du cycle 4, elle est en excellent accord avec l'expérience. L'effet de blocage intervient inévitablement mais plus tard, au cycle 10.

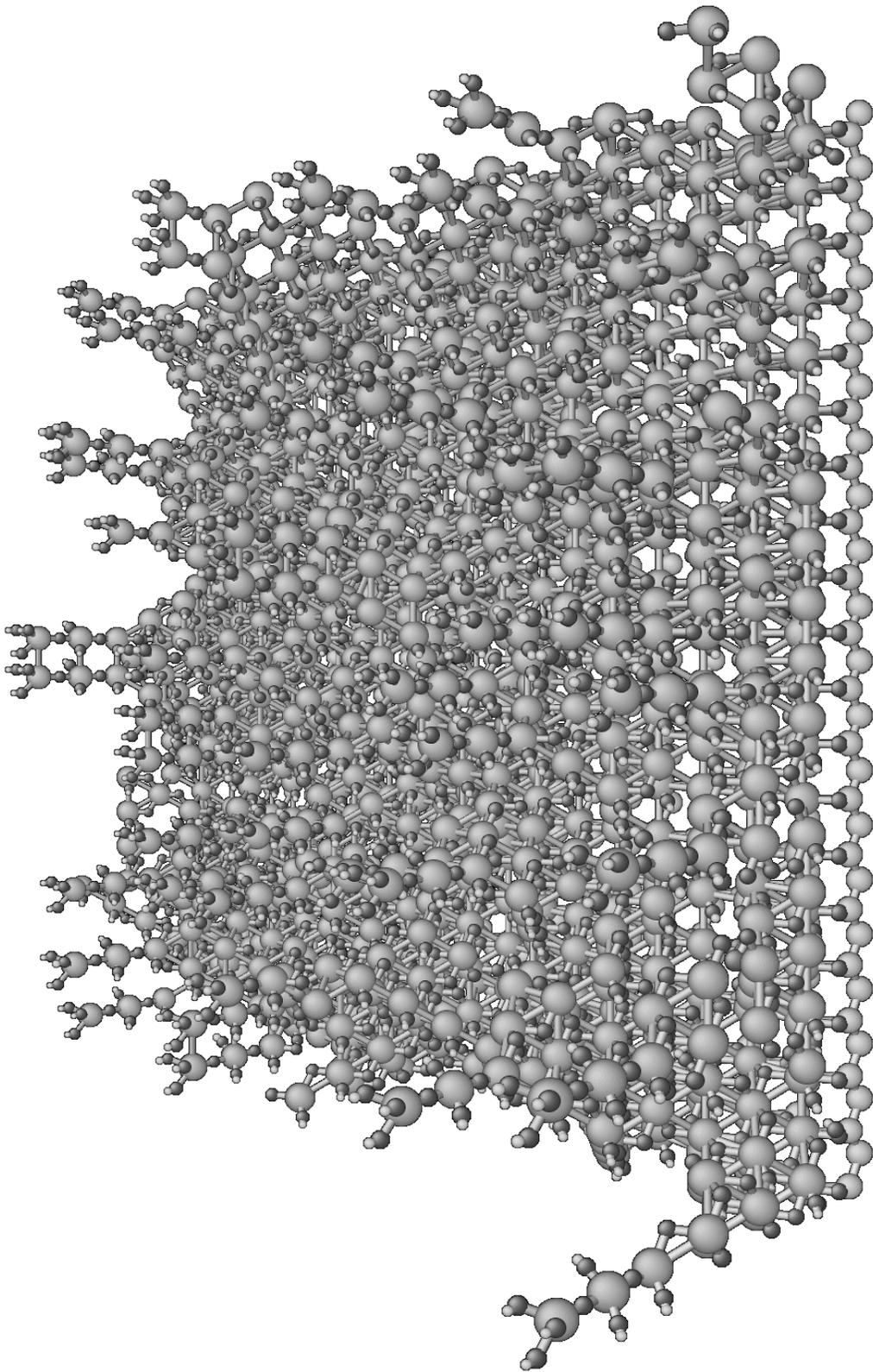


Figure 121: représentation graphique de la configuration atomistique finale, après 10 cycles en régime permanent.

La figure 121 est une image de la configuration atomistique finale: on remarque à nouveau les états non cristallins « bloqués » par manque de mécanisme aux sommets des îlots. Les premières couches apparaissent très denses et les îlots plus larges que dans le régime transitoire. La contamination Hf-Cl reste marginale alors que la contamination Si-Cl est désormais impossible puisque le substrat est intégralement recouvert.

Enfin, nous avons étudié plus précisément la composition de la configuration atomistique finale (figures 122 et 123).

La couche 2 est celle que nous avons artificiellement remplie. Les couches suivantes, de 3 à 6, sont cristallines à 100%, preuve que les mécanismes de densification y trouvent largement leur place. Elles sont partiellement remplies, de 24% à 59%. Au delà, remplissage et cristallinité diminuent régulièrement: cela provient d'une vitesse de croissance inférieure à une monocouche par cycle (qui correspondrait à environ  $7 \cdot 10^{14}$  atomes par  $\text{cm}^2$  et par cycle ALD) mais aussi du phénomène de blocage évoqué précédemment: des groupements non cristallins ne peuvent se densifier par manque de mécanismes appropriés à leurs agencements particuliers.

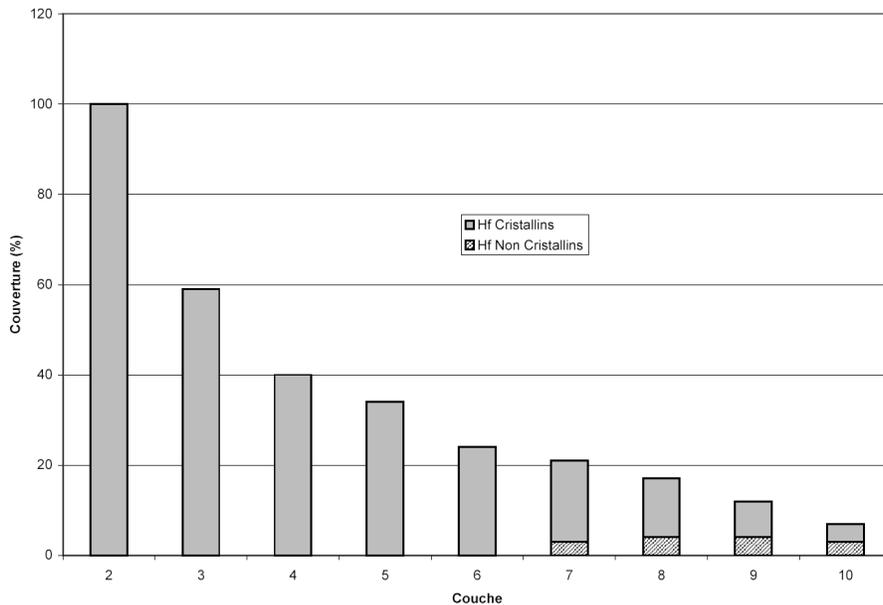


Figure 122: composition des couches de la configuration finale; remplissage.

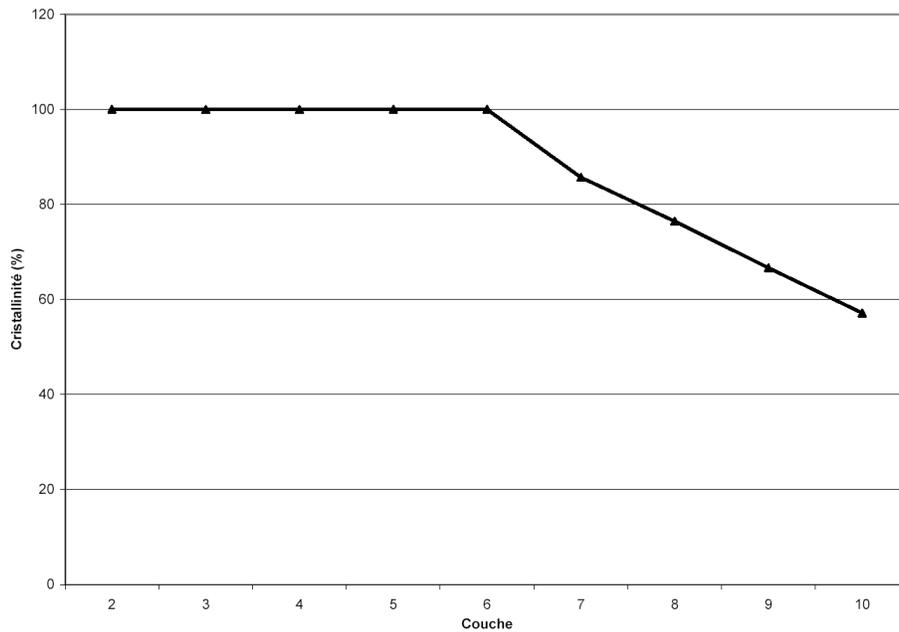


Figure 123: composition des couches de la configuration finale; cristallinité.

### c) Bilan

Nos simulations ont correctement reproduit les deux régimes de croissance observés expérimentalement [Blin], du moins sur quelques cycles ALD (figure 124).

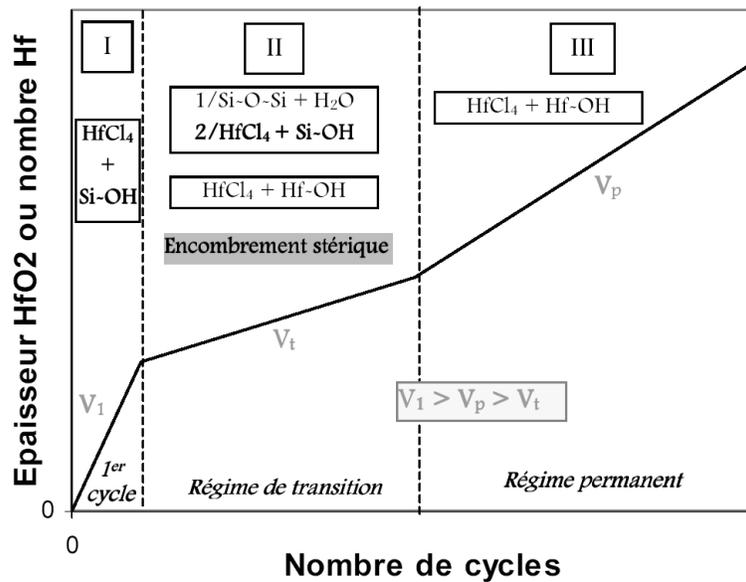


Figure 124: résumé schématique de la cinétique de croissance de HfO<sub>2</sub> sur Si/SiO<sub>2</sub>(100), d'après [Blin].

Le régime transitoire, après le fort recouvrement du substrat par le premier cycle ALD est très lent:  $7.10^{13}$  Hf/cm<sup>2</sup>/cycle soit 0,1 monocouche par cycle. Notre simulateur souffre d'un effet de blocage inhérent à la méthode mais les simulations sont malgré tout réalistes sur environ 5 cycles ALD: la vitesse de croissance est dans le bon ordre de grandeur mais décroît puis s'annule là où elle est attendue constante. L'ouverture des ponts siloxanes semble être à l'origine de la lenteur de ce régime: elle retarde un recouvrement total et une fonctionnalisation plus efficace. La durée de cette étape n'est pas accessible à notre simulateur sans optimisations nouvelles, comme l'évitement des « allers-retours » qu'il faudrait ici généraliser à l'eau.

Le régime permanent s'établit ensuite. Il est plus rapide car bénéficiant d'une surface HfO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> plus réactive. En remplissant artificiellement la couche 2, nous avons pu reproduire ce régime, en obtenant des vitesses de croissance conformes à l'expérience: de l'ordre de  $1,2.10^{14}$  Hf/cm<sup>2</sup>/cycle soit 0,17 monocouche par cycle, ce qui reste encore très faible par rapport à ce que laisse supposer à tort le nom de la technique « Atomic Layer Deposition ». Là aussi, un artefact de blocage tend à interrompre la croissance même s'il intervient plus tard: nos simulation restent fiables sur environ 8 cycles. Les couches sont alors fortement cristallines, particulièrement les plus basses qui peuvent alors être considérées ioniques, par opposition aux couches hautes qui présentent un caractère beaucoup plus covalent.

## 5) Synthèses des résultats: acquis et perspectives

La plate-forme « Hikad », combinant un simulateur et un module d'analyse souple et efficace a été utilisée au cours de ces nombreux tests, tant pour son propre développement que pour sa validation algorithmique et physique.

Le choix de la fréquence de tentative n'était pas évident mais s'est finalement avéré facile: une valeur uniforme, stationnaire et approximative suffit. L'option de restriction stérique n'est pas apparue adaptée à HfCl<sub>4</sub> mais reste disponible pour d'autres précurseurs. Les optimisations de filtrage ont été particulièrement performantes: le filtrage à la demande est le plus rapide mais doit atteindre une certaine maturité, surtout si l'on intègre de nouveaux mécanismes au logiciel; à défaut, le filtrage par bloc réalise un excellent compromis entre performances et fiabilité. L'évitement des « allers-retours » n'offre pas de gain en temps sur une machine monoprocesseur mais réduit considérablement la taille des fichiers de sortie.

L'étude du premier demi cycle ALD a conforté les résultats de DFT et les premiers mécanismes associés, du moins pour des température supérieures ou égales à 300°C. Toutefois, le modèle de Zhuravlev semble légèrement surestimer la densité des hydroxyles sur le substrat, conduisant à une couverture et à une durée de saturation plus importantes. Les densifications, d'énergies d'activation inconnues, ont introduit des erreurs: un étalonnage sur la couverture expérimentale a permis de corriger cet effet tout en évaluant approximativement les barrières des densifications à 1,5 eV.

La cinétique de croissance, régimes transitoire et permanent, a été correctement reproduite malgré un effet de blocage propre à la méthode: les simulations restent valables sur plusieurs cycles ALD avant de stopper. Le régime transitoire est le plus lent: l'ouverture des ponts siloxanes, dont nous avons pu étalonner la barrière, retarde la couverture totale du substrat. Ce mécanisme lent requiert l'adsorption préalable de H<sub>2</sub>O conduisant alors à un nouvel effet d' « aller-retour » qui appelle une optimisation

semblable à celle que nous avons imaginée pour les premiers instants de croissance. Une fois atteint un recouvrement total, la croissance s'accélère légèrement:  $\text{HfO}_x(\text{OH})_y$  est une surface beaucoup plus propice au dépôt que  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Dans tous les cas la vitesse reste inférieure à 0,2 monocouche par cycle et nous avons observé une croissance en îlots fortement cristallins mais dont la stoechiométrie restent très variable par rapport au cristal ionique théorique  $\text{HfO}_2$ .

De nouveaux mécanismes de densification sont indispensables si l'on souhaite augmenter la durée simulée sans observer d'artefacts de blocage. En tout état de cause, la forte cristallinité généralement obtenue permet désormais d'envisager des mécanismes de migration atomique ou ionique qui pourrait retarder le blocage, agir sur les îlots en induisant une croissance latérale que les mécanismes de densification ne peuvent apporter.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les dernières innovations des grands groupes de l'industrie microélectronique tentent de repousser ce qui s'annonce comme une évolution technologique majeure. En effet, le silicium et son oxyde sont depuis les débuts les matériaux de base de la plupart des circuits intégrés. Le développement de ce secteur repose sur la « miniaturisation concertée » des briques élémentaires que sont entre autres les transistors à effet de champ. Les objectifs d'intégration impliquent une diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille jusqu'à quelques monocouches atomiques. Réaliser cette prouesse est possible mais fait apparaître les limites d'une technologie unilatéralement basée sur le silicium: courants de fuites à travers la grille, problèmes de reproductibilité, d'uniformité et de fiabilité... Une solution à court et moyen terme consiste à remplacer le  $\text{SiO}_2$  par un matériau à plus forte permittivité, donc de plus grande épaisseur à capacité constante.

Dans ce mémoire, nous avons tout d'abord justifié cette solution parmi toutes celles qui sont proposées, au delà des remèdes temporaires et des innovations à très long terme. Le recours à des oxydes à fortes permittivités semble être la plus pérenne et la plus accessible.

Mais les exigences à l'égard des oxydes candidats sont grandes: permittivité suffisante, décalage de bandes adéquat, faible densité de charges fixes, faible densité d'états d'interface, faible diffusivité des dopants, structure cristalline limitant les joints de grains, électrode de grille compatible, compatibilité du procédé de dépôt de l'oxyde, compatibilité avec les autres procédés industriels, reproductibilité, fiabilité... Cet étude préalable a fait apparaître deux oxydes prometteurs,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ . L'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , semble être un candidat sérieux pour une exploitation à très court terme, en particulier pour les mémoires capacitives.

Les propriétés du matériau sont intimement liées à sa technique d'élaboration qui doit en outre s'adapter à une exploitation industrielle prochaine. La technique ALD (« Atomic Layer Deposition ») repose sur des réactions de saturation de surface par deux précurseurs gazeux introduits alternativement. Elle peut, en principe, déposer une monocouche d'oxyde par cycle. Seule une investigation fondamentale peut apporter des précisions: la connaissance des mécanismes microscopiques de croissance et leur mise en scène à plus grande échelle peut contribuer à optimiser la cinétique de croissance, guérir les défauts, limiter la contamination des couches.

La méthodologie générale que nous avons présentée est bien plus qu'un simple inventaire. Elle se propose de combiner plusieurs techniques de simulations, assistées par les résultats expérimentaux disponibles, dans un outil prospectif multi échelles.

Les méthodes quantiques sont les plus exactes mais sont limitées aux faibles tailles de système et aux courtes durées. Pour les édifices atomiques mises en jeu dans notre étude, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous a semblé le cadre le plus efficace. Les techniques mésoscopiques, de la dynamique moléculaire aux méthodes Monte-Carlo, peuvent atteindre des échelles d'espace et de temps plus grandes. Le choix d'échelle dépend de la modélisation consentie. La

simulation macroscopique et certaines techniques expérimentales sont également capables d'apporter des informations précieuses, que l'on peut confronter aux autres contributions.

Chaque approche présente ses avantages et inconvénients. Ceci a nourri notre conviction de l'efficacité d'une stratégie multi échelles: les différentes méthodes peuvent s'épauler les unes les autres, chacune à son échelle d'espace et de temps et à son niveau de précision.

Dans le cadre de cette stratégie multi échelles, nous avons ensuite décrit en détail notre algorithme Monte-Carlo cinétique en temps continu basé sur réseau.

Après une étude cristallographique préalable, il nous est apparu opportun de concevoir un système de coordonnées discrètes, incluant des raffinements pour tenir compte des subtilités propres au procédé ALD et aux matériaux étudiés: espèces gazeuses adsorbées, états non cristallins, substituants, contaminants... Une attention particulière a été apportée à la modélisation du substrat, dont la préparation semble jouer un rôle très important dans les premières étapes de croissances.

La dynamique temporelle repose sur une liste de mécanismes élémentaires pertinents, assortis de leurs barrières d'activation. L'évolution de la configuration atomistique se fait alors pas à pas, par événements successifs, choisis en fonction de leurs importances cinétique et statistique. L'incrément de temps variable permet de qualifier la méthode de « cinétique en temps continu ».

Diverses optimisations, en particulier sur le filtrage des événements envisageables et l'évitement des « allers-retours » ont également été imaginées.

Une descriptions exhaustive des mécanismes, dont certains proviennent de l'investigation Monte-Carlo elle-même, illustre les possibilités du simulateur.

La généricité de la méthode est un autre atout: facilement modifiable, elle peut étendre son champ d'application à de nombreux matériaux et techniques d'élaboration.

L'exploitation du logiciel de simulation se fait grâce à un module d'analyse dédié, couplé à un logiciel de visualisation atomistique particulièrement adapté à notre étude. Les premiers tests prouvent la pertinence de l'algorithme sans immédiatement apporter des renseignements réalistes. Ce sont plus les performances et diverses options qui sont mises à l'épreuve et encouragent à la poursuite de notre démarche, voire son application à d'autres problèmes.

L'étude des tout premiers instants de croissance ALD a immédiatement donné des résultats en excellent accord avec les données expérimentales dont nous disposons. Le premier demi cycle ALD, faisant majoritairement appel aux mécanismes préalablement étudiés par DFT, couronne ainsi de succès ces travaux préparatoires. Nous ne connaissions pas les énergies d'activation des mécanismes de densifications, car imaginés d'après les premiers résultats de simulations Monte-Carlo elles-même. Mais il a été possible de les étalonner approximativement sans faire appel à la DFT. Ces mécanismes sont relativement lents (barrières d'environ 1,5 eV) et exigent des configurations locales bien particulières pour pouvoir se produire (présence des réactifs nécessaires, sites de destination inoccupés...). Ceci permet déjà d'expliquer la difficulté rencontrée par les expérimentateurs pour parvenir à un recouvrement total du substrat et le faible coefficient de collage du précurseur métallique. Concernant les mécanismes réactionnels élémentaires, cette étude oriente également les travaux de DFT

vers de nouvelles pistes.

La cinétique de croissance présente divers aspects: après un premier cycle ALD conduisant à une forte couverture, un régime transitoire lent s'établit. De multiples cycles ALD sont nécessaires pour obtenir un recouvrement total. La faible densité de sites réactifs en est à l'origine: cela limite le nombre de précurseurs adsorbés et retarde d'autant les densifications. Les ponts siloxanes jouent aussi un rôle: non seulement ils semblent encombrer les sites de densification mais en plus, ils sont un réservoir de sites réactifs Si-OH. C'est le mécanisme d'ouverture de pont siloxane par une molécule d'eau qui peut ouvrir ces ponts, générer à chaque cycle de nouveaux sites réactifs et débloquent les densifications. Expérimentalement, cette hypothèse a été démontrée par l'évaluation de l'effet d'un traitement préliminaire du substrat par l'eau sur la couverture finale. Nous avons pu reproduire cette expérience pour un traitement de 800 ms. Par étalonnage, nous avons pu évaluer l'énergie d'activation du mécanisme d'ouverture de pont qui s'avère assez lent (1,3 eV). Ainsi, le régime transitoire consiste à progressivement saturer le substrat, cumulativement sur plusieurs couches, par génération lente de nouveaux sites réactifs. En outre, il est apparu indispensable d'envisager des densifications multiples par pontage: la première couche d'oxyde n'est alors jamais intégralement remplie mais progressivement recouverte par des arches. Cette couche serait alors majoritairement non cristalline et seulement remplie à 50%. Le régime transitoire semble trop long pour que notre simulateur puisse en atteindre la fin: un phénomène de blocage, inhérent à la technique «en temps continu», met artificiellement fin à la croissance.

Les options d'initialisation du substrat offertes par notre logiciel nous ont malgré tout permis d'explorer le régime permanent où  $\text{HfO}_2$  croît sur  $\text{HfO}_2(\text{OH})_x$ . Dans ce cas, les simulations restent valables plus longtemps, avec une vitesse de croissance plus grande, en accord avec les observations expérimentales. Cette vitesse décroît et s'annule, là où elle devrait rester constante, signe d'un nouveau blocage. Toutefois, celui-ci n'intervient qu'après dix cycles ALD, ce qui rend valable l'essentiel de la simulation. En tout état de cause, que ce soit en régime transitoire ou en régime permanent, nos simulations et l'expérience estiment la vitesse de croissance inférieure à 0,2 monocouches par cycle ALD, signe que le nom de la technique ne correspond pas à la réalité, loin s'en faut.

Le phénomène de blocage est pour l'instant inévitable et limite la durée d'une simulation réaliste. Il peut être repoussé ou même éradiqué par l'intégration de nouveaux mécanismes. En effet, les simulations, quand elles s'arrêtent, font apparaître des configurations figées alors qu'il devrait manifestement se produire des changements. Ceci traduit le manque de certains mécanismes spécifiques. En particulier, les multiples variantes de densifications n'ont pas toutes été imaginées ni intégrées *a priori*. C'est celles qui sont capables de lever le blocage qui sont statistiquement importantes et qui doivent être implémentées prioritairement. Cette stratégie avait été appliquée pour atteindre une couverture cumulée totale, en intégrant les mécanismes qui semblaient s'imposer, aux vues des résultats expérimentaux.

Des mécanismes de croissance latérale contribueraient à unifier les îlots, en conduisant à d'éventuels joints de grains. De plus, nous sommes parvenus à des configurations atomistiques fortement cristallines, du moins pour certaines couches. Ceci ouvre la voie à de multiples mécanismes de migration dont l'implémentation sera beaucoup plus simple que celle des densifications, multiples et complexes. En particulier, l'utilisation de barrières génériques de Kawasaki pourrait alléger la procédure pour ces mécanismes simples.

Les migrations seront utiles pour la simulation des recuits: effet sur la morphologie de l'oxyde, sa

crystallisation, son caractère ionique ou covalent, phénomène de recroissance de la silice interfaciale... Pour ce dernier cas, le logiciel « Hikad » pourrait être couplé à un autre logiciel Monte-Carlo cinétique développé au laboratoire, « Oxcad », dédié à l'oxydation du silicium.

De façon plus générale, une standardisation des configurations atomistiques permettrait des interactions nombreuses et fructueuses entre logiciels de modélisation à l'échelle atomique, pour réaliser par exemple des simulations mettant en jeux des matériaux multiples.

En outre, la gravure de l'oxyde d'hafnium est déjà un problème pour les technologues et pourrait trouver des réponses par une démarche multi échelles, basée sur nos travaux. Il semble également possible de pousser plus loin les possibilités d'initialisation du substrat de départ, pour lui donner des formes non planes, comme les tranchées utilisées pour la fabrication des mémoires capacitives.

La plate-forme « Hikad » vient compléter une collection grandissante de nouveaux outils de simulation basés sur une stratégie multi échelles. Il est d'ailleurs intéressant de constater qu'un ordinateur est aujourd'hui quasiment capable d'étudier la totalité de la structure atomique de ses propres organes vitaux, pour deux raisons imbriquées: la puissance des ordinateurs augmente de concert avec la miniaturisation de leurs composants de base. En quelque sorte, la machine peut désormais s'étudier elle-même, au service de la pérennité et de l'évolution de son espèce.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Aarik] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar et al., *J. Cryst. Growth* 220, p. 105, 2000.
- [Almeida] *Surface Science Reports* 49, 2003.
- [Balog1] M. Balog, M. Schieber, S. Patai, and M. Michman, *J. Cryst. Growth* 17, p. 298, 1972.
- [Balog2] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, *Thin Solid Films* 41, p. 247, 1977.
- [Balog3] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, *Thin Solid Films* 47, p. 109, 1977.
- [Balog4] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, *J. Elec. Chem. Soc.* 126, p. 1203, 1979.
- [Bastos] K. P. Bastos, J. Morais, L. Miotti, R. P. Pezzi, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, R. I. Hegde, H. H. Tseng, and P. J. Tobin, *Appl. Phys. Lett.* 81, 9, p. 1669, 2002.
- [Becke] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, p. 5648, 1993.
- [Blin] D. Blin, Thèse, U. Montpellier II, 2003.
- [Buchanan] D. A. Buchanan, E. P. Gusev, E. Cartier, H. Okorn-Schmidt, K. Rim, M. A. Gribelyuk, A. Mocuta, A. Ajmera, M. Copel, S. Guha et al., *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, p. 223, 2000.
- [Buffon] G.L. Leclerc, comte de Buffon, *Mémoire sur le jeu de franc-carreau in Essai d'arithmétique morale*, 1777.
- [Chabal] Y.J. Chabal, M.K. Weldon, A.B. Gurevich et al., *Solid State Phenom.* 65-66, p. 253, 1999.
- [Cho] M.-H. Cho, Y. S. Roh, C. N. Whang, K. Jeong S. W. Nahm D.-H. Ko J. H. Lee, N. I. Lee, and K. Fujihara *App. Phys. Lett.* 81, 3, pp. 472-474, 2002.
- [Copel] M. Copel, M. A. Gribelyuk, and E. Gusev, *Appl. Phys. Lett.* 76, p. 436, 2000.
- [Demkov] A.A. Demkov, *Phys. Status Solidi B* 226, 57, 2001.
- [Demmin] J.C. Demmin, *Solid State Technol.* 44, p. 68, 2001.
- [Dennard] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H.-N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. LeBlanc, *Design of ion-implanted MOSFET s with very small physical dimensions*, *J. Solid-State Circ.*, vol. SC-9, no. 5 , pp. 256-268, 1974.
- [DeSmedt] F. De Smedt, C. Vinckier, I. Cornelissen et al., *J. Electrochem. Soc.* 147, p. 1124, 2000.
- [DicSc] *Dictionnaire culturel des sciences*, Ed du Regard, ISBN 2-84105-128-5, 2001.
- [Dover] R. B. van Dover, *Appl. Phys. Lett.* 74, p. 3041, 1999.
- [Eisenbeiser] K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw, and C. D. Overgaard, *Appl. Phys. Lett.* 76, p. 1324, 2000.
- [Esteve] A. Esteve, M. Djafari-Rouhani, L. Jeloica and D. Esteve, *Comp. Mat. Sc.* 27, p. 758, 2003.
- [Esteve2] A. Estève, Thèse, U. Paul Sabatier Toulouse III, 2000.
- [Fabris] S. Fabris, A.T. Paxton, and M.W. Finnis, *Phys. Rev. B* 63, 094101, 2001.
- [Favrin] G. Favrin, E. Marinari and F. Martinelli, *J. Phys. A: Math. Gen.* 34, pp. 5901-5910, 2001.
- [Foster1] A.S. Foster, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, and R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, 65, 174117, 2002.

- [Foster2] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger and R.M. Nieminen, *Journal of Non-Crystalline Solids* 303, pp. 101-107, 2002.
- [Foster3] A Foster, R Nieminen, J Gavartin, A Shluger, American Physical Society, Annual APS March Meeting, 2003.
- [Foster4] A.S. Foster, A.L. Shluger, and R.M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* 89, 22, 2002.
- [Frank] D. Frank, R. Dennard, E. Nowak, P. Solomon, Y. Taur, H.-S. Wong, *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, no. 3, 2001.
- [Gavartin1] J.L. Gavartin, P.V. Sushko, and A.L. Shluger *Phys. Rev. B* 67, 035108, 2003.
- [Gavartin2] J.L. Gavartin, *J. Phys. Condens. Matter* 13, pp. 10873-10887, 2001.
- [Gusev] E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Microelectron. Eng.* 59 p. 341, 2001.
- [Gusev2] E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* 76, p. 176, 2000.
- [Gutowski] M. Gutowski, J. E. Jaffe, C.-L. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* 80, 11, p. 1897, 2002.
- [Haukka] S. Haukka, E. ;-L ; Lakomaa, A. Root, *J. Phys. Chem.* 97, p. 5085, 1993.
- [Hirose] Hirose, Koh, Mizubayashi, Murakami1, Shibahara, Miyazaki, *Semicond. Sci. Technol.* 15 No 5 pp. 485-490, 2000.
- [Hohenberg] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [Houssa] M. Houssa, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, and M. M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* 77, p. 1885 2000.
- [Huff] *Ultrathin SiO<sub>2</sub> and high-k materials for ULSI Gate dielectrics*, ed. H.R. Huff, C.A. Richter, M.L. Green, G. Lucovsky, and T. Hattori, (MRS, Warrendale, PA), 1999.
- [intel.com]
- [Jacobs] W. Jacobs, A. Kersch, P. Moll, W. Sabisch, G. Schulze Icking-Konert, *International Electron Devices Meeting*, 2002.
- [Jeloica1] L. Jeloica, A. Esteve, M. Djafari-Rouhani and D. Esteve, *Appl. Phys. Lett.* 83, p. 3, 2003.
- [Jeloica2] L. Jeloica, à paraître.
- [Kasap] S. O. Kasap, *Principles of Electrical Engineering Materials and Devices*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
- [Kersch] W. Jacobs, A. Kersch, G. Pechtl, G. Schulze Icking-Konert *Proc. of SISPAD 2004*, p.137, Editors G. Wachutka, G. Schrag, 2004.
- [Kington] A. I. Kington, J. P. Maria, and S. K. Streiffer, *Nature London* 406, p. 1032, 2000.
- [Kizilyalli] I. C. Kizilyalli, R. Y. S. Huang, and P. K. Roy, *IEEE Electron Device Lett.* 19, p. 423, 1998.
- [Kohn] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [Lee1] J. H. Lee, K. Koh, N. I. Lee, M. H. Cho, Y. K. Kim, J. S. Jeon, K. H. Cho, H. S. Shin, M. H. Kim, K. Fujihara et al., *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, p. 645, 2000.
- [Lee2] B. H. Lee, L. Kang, W. J. Qi, R. Nieh, Y. Jeon, K. Onishi, and J. C. Lee, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, p. 133, 1999.

- [Lee3] B. H. Lee, L. Kang, W. J. Qi, R. Nieh, Y. Jeon, K. Onishi, and J. C. Lee, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, p. 39, 2000.
- [Lee4] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, p. 785, 1988.
- [Leskelä] M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films* 409, p. 138, 2002.
- [Leskelä2] M. Leskelä and L. Niinistö, in *Atomic Layer Epitaxy*, T. Suntola and M. Simpson, Eds. Blackie and Sons, p. 1, 1990.
- [Li] J. Li *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 11, pp. 173–177, 2003.
- [Lim] *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 8, pp. F45-F48, 2004.
- [Lucovsky] G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra, and J. C. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* 74, p. 2005, 1999.
- [Ma] Y Ma, Y Ono, L Stecker, DR Evans, ST Hsu, *Proc. Int. Electron Devices Meeting 150-IEDM*, 1999.
- [Massoud] H.Z. Massoud, J.P. Shiely, A. Shanware, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 567 p. 227, 1999.
- [Mazaleyrat] G. Mazaleyrat, A. Esteve, L. Jeloica and M. Djafari-Rouhani, *Computational Materials Science*; 33, pp 74-82, 2005.
- [McGaughey] A.J.H. McGaughey, M. Kaviani, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, pp. 1799-181, 2004.
- [Metropolis1] N. Metropolis and S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* 44, p. 335, 1949.
- [Metropolis2] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21, p. 1087, 1953.
- [Moore], *Electronics*, Volume 38, Number 8, April 19, 1965.
- [Morais] J. Morais, E.B.O. da Rosa, R.P. Pezzi, L. Miotti, and I. J. R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* 79, 13, p. 1998, 2001.
- [Muller] D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, *Nature* 399 p758 ,1999.
- [Newman] MEJ Newman and GT Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics*, Oxford Un. Press, ISBN 0-19-851796-3, 1999.
- [Nicollian] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982.
- [Niinistö] L. Niinistö, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3, p. 147, 1998.
- [Nishizawa] J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi, *J. Electrochem. Soc.* 132, p. 1197, 1985.
- [Park1] D.-G. Park, H.-J. Cho, C. Lim, I.-S. Yeo, J.-S. Roh, C.-T. Kim, and J.-M. Hwang, *Tech. Dig. VLSI Symp.*, p. 46, 2000.
- [Park2] J.-S. Park, M.-J. Lee, C.-S. Lee, S.-W. Kang, *Electrochemical and Solid-State Letter* 4 (4), C17, 2001.
- [Pasquarello] A. Pasquarello, M. Hybertsen and R. Car, *Nature*, 396, 1998.
- [Perkins] C. M. Perkins, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, S. Haukka, and M. Tuominen *Applied Physics Letters* 78, p. 2357, 2001.
- [Pinto] H. P. Pinto, R. M. Nieminen and S. D. Elliott, *Phys. Rev. B* 70, 125402, 2004.
- [Precht] G. Precht, A. Kersch, G. Schulze Icking-Konert, W. Jacobs, T. Hecht, H. Boubekur, U. Schröder, *International Electron Devices Meeting*, 2003.
- [public.itrs.net]

[Qi] W.-J. Qi, R. Nieh, B. H. Lee, L. Kang, Y. Jeon, K. Onishi, T. Ngai, S. Banerjee, and J. C. Lee, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., p. 145, 1999.

[Rapaport] D. C. Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation. ISBN 0521445612, 1996.

[Renault] O. Renault, D. Samour, J.-F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett and P. Besson, Appl. Phys. Lett. 81, 19, p. 3627, 2002.

[Riihelä] D. Riihelä, M. Ritala, R. Matero et al., Thin Solid Films 289, p. 250, 1996.

[Ritala1] M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykanen, P. Soininen, and L. Niinisto, Thin Solid Films 225, p. 288, 1993.

[Ritala2] M. Ritala, A. Leskelä in : H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Thin Film Materials, 1, Academic Press, San Diego, CA, p. 103, 2001.

[Robertson1] J. Robertson and C. W. Chen, Appl. Phys. Lett. 74, p. 1168, 1999.

[Robertson2] J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. B 18, p. 1785, 2000.

[Sakib-Khan] M. Sakib Khan, M. Saiful Islam and D.R. Bates, J. Mater. Chem., 8, 10, pp. 2299-2307, 1998.

[Santos] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo Materials Research, 3, 4, pp. 104-114, 2000.

[Shappir] J. Shappir, A. Anis, and I. Pinsky, IEEE Trans. Electron Devices ED-33, p. 442, 1986.

[Smith] R. C. Smith, N. Hoilien, C. J. Taylor, T. Z. Ma, S. A. Campbell, J. T. Roberts, M. Copel, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, and W. L. Gladfelter, J. Electrochem. Soc. 147, p. 3472, 2000.

[Suntola1] T. Suntola, J. Antson, U. S. Patent 4,058,430, 1977.

[Suntola2] T. S. Suntola, A. J. Pakkala, S. G. Lindfors, U. S. Patent 4,389,973, 1983.

[Suntola3] T. S. Suntola, A. J. Pakkala, S. G. Lindfors, U. S. Patent 4,413,022, 1983.

[Suntola4] T. Suntola, Mater. Sci. Rep., 4, p. 265, 1989.

[Suntola5] T. Suntola, Atomic Layer Epitaxy, in : Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B : Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, Elsevier, 1994.

[Suntola6] T. Suntola, Appl. Surf. Sci. 100/101, p. 391, 1996.

[Sze] M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. Wiley, New York, 1981.

[Tiemann] [http://www.wiwi.uni-bielefeld.de/StatCompSci/lehre/material\\_spezifisch/praktikum99.00/buffon/buffon.html](http://www.wiwi.uni-bielefeld.de/StatCompSci/lehre/material_spezifisch/praktikum99.00/buffon/buffon.html)

[VanderLee] A. Van der Lee, Solid State Sciences 2, p. 257, 2000.

[Widjaja1] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, Appl. Phys. Lett. 80, p. 3304, 2002.

[Widjaja2] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, Appl. Phys. Lett. 81, p. 304, 2002.

[wikipedia.org]

[Wilk] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, Applied physics review, J. Appl. Phys. 89, p. 5243, 2001.

[Wyckoff] R. Wyckoff, éd. Crystal Structure, volume 1, John Wiley & Sons, 1965.

[Zhao1] X. Zhao and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65, p. 75105, 2002.

[Zhao2] X. Zhao and D. Vanderbilt, Proceeding of the 2002 MRS Fall Meeting, Volume 745, p.N7.2.1, 2002.

- [Zhao3] X. Zhao, D. Ceresoli and D Vanderbilt Phys. Rev. B 71, 085107, 2005.  
[Zhao4] X. Zhao and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65, 233106, 2002.  
[Zhuravlev] L.T. Zhuravlev, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, pp. 1-38, 2000.