

Université Blida 1

Faculté des Sciences

Département de Physique



Mémoire Présenté par :

Amrouche Meriem

En vue d'obtenir le diplôme de master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème :

Analyse à l'échelle atomique des défauts de surface générés par oxydation des couches minces de silicium cristallin : Application de la simulation par la méthode KMC

présenté devant le jury :

Dr. BOUMEDDIENE Abdelkader

Dr. OUIR Souad

Dr. ALI-MESSAOUD Anissa

Président

Examinatrice

Encadreur

Remerciements

Ce travail de master a été effectué dans le Laboratoire de Surface, Interfaces et Couches Minces (LASICOM) dans le cadre d'une inscription en master dans la spécialité de ce laboratoire (Physique des matériaux). Je tiens dans un premier temps à remercier M. Derbal M., directeur du LASICOM, et tous les membres de ce laboratoire de m'avoir accueillie dans cette spécialité et m'avoir donné leur confiance en m'orientant tout au long de ce travail.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à Mme Ali-Messaoud Anissa, maître de conférences à l'Université Blida 1 – Saad Dahlab-, qui fut durant ces années mon encadreur, pour sa disponibilité ; son aide si précieuse et ses conseils avisés.

Mes remerciements vont ensuite au jury :

M. Boumeddiene A., qui m'a fait l'immense honneur d'accepter d'être le Président de mon Jury,

Mme Ouir S. qui a accepté d'être examinatrice de ce mémoire et, par conséquent, a eu la lourde tâche de lire et d'évaluer ce manuscrit.

Un grand et profond merci à toute ma famille, et en particulier mon mari. Je pense avoir bénéficié d'une grande écoute et d'une disponibilité quotidienne, qui ont permis, en grande partie, la réussite de ce travail

Résumé

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes focalisés sur l'analyse des défauts de lacunes d'oxygènes dans la croissance cristalline des couches minces de SiO_2/Si (100). Une cartographie a été obtenue par un simulateur OXCAD développé via la méthode Stochastique KMC pour être utilisée dans cette analyse. Il s'avère que les défauts de lacunes d'oxygènes responsable des effets parasites (courant de fuite, tension de seuil instable...) des transistor MOSFET sont aussi présents dans d'autres diélectriques (oxydes) qui sont les plus étudiés ces dernières années à cause de leurs bonnes propriétés physique et électrique pour être les successeurs du SiO_2 , comme par exemple le HfO_2 . Pour en conclure, les modélisations et simulations KMC sont des outils de base, au même titre que les microscopes, pour une meilleure vision à l'échelle atomique des mécanismes responsable de la dégradation des matériaux utilisés dans la fabrication des composants micro et nano électroniques.

Summary

In this work, we have focused on the analysis of oxygen vacancy defects in the crystal growth of thin SiO_2 / Si (100) films. A mapping was obtained by an OXCAD simulator developed via the KMC Stochastic method to be used in this analysis. It turns out that the oxygen deficiency faults responsible for the parasitic effects (leakage current, unstable threshold voltage, etc.) of MOSFET transistors are also present in other dielectrics (oxides) which have been the most studied in recent years at because of their good physical and electrical properties to be the successors of SiO_2 , such as for example HfO_2 .

To conclude, KMC models and simulations are basic tools, like microscopes, for a better view at the atomic scale of the mechanisms responsible for the degradation of materials used in the manufacture of micro and nano electronic components.

ملخص

في هذه الرسالة ، ركزنا على تحليل عيوب شغور الأكسجين في النمو البلوري للأغشية الرقيقة لـ Si / SiO_2 (100). تم الحصول على رسم خرائط بواسطة محاكي OXCAD تم تطويره عبر طريقة KMC Stochastique لاستخدامها في هذا التحليل. اتضح أن عيوب نقص الأكسجين المسؤولة عن التأثيرات الجانبية (تيار التسرب ، جهد العتبة غير المستقر ، إلخ) لترانزستورات MOSFET موجودة أيضًا في المواد العازلة الأخرى (الأكاسيد) التي كانت الأكثر دراسة في السنوات الأخيرة نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكهربائية الجيدة لتكون خلفًا لـ SiO_2 ، مثل HfO_2 على سبيل المثال. في الختام ، تعد نماذج المحاكاة أداة أساسية ، مثل المجاهر ، من أجل رؤية أفضل على النطاق الذري للآليات المسؤولة عن تدهور المواد المستخدمة في تصنيع المكونات الإلكترونية الدقيقة والنانوية.

Sommaire

Remerciement

Résumé

Introduction Générale..... 1

Chapitre 1 : Structures cristallines et défaut de lacunes

1.1. Généralités..... 3

1.2. Les défauts ponctuels 3

1.2. 1. Introduction 3

1.2.3. Enthalpie de formation et de migration de lacune..... 4

1.2.3.1. Enthalpie de formation ΔH_f de lacune..... 4

1.2.3.2. Migration de lacune 6

1.3. Étude expérimentale des défauts ponctuels..... 6

1.3.1. Mesures de dimensions 6

1.3.2. Mesures thermodynamiques 7

1.3.3. Mesures électriques 7

1.3.4. Microscopie 7

1.4. Production de défauts 7

1.4.1. La méthode des trempes..... 7

1.4.2. Le choc élastique..... 8

1.4.3. En microscopie électronique en transmission..... 8

1.5. Autres défauts : Domaines, Dislocations et contraintes 8

Bibliographie du Chap.1..... 9

CHAPITRE 2 : MONTE CARLO CINÉTIQUE ET SIMULATION MULTI – ÉCHELLE

2.1. Introduction..... 10

2.2. Hiérarchie de modèles 11

2.3. Approche Multi échelle 11

2.4. Application à la Croissance de l'Hétéro-Structure $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ par Oxydation Thermique du Silicium..... 12

2.4.1. Présentation des principaux modèles théoriques de modélisation de SiO_2/Si 12

2.4.1.1 Modèle de Deal et Grove..... 12

2.4.1.2. Limites du Modèle de Deal et Grove 14

2.4.1.3. Extensions et les Révisions du Modèle de Deal et Grove.....	15
2.5. Vers une compréhension plus fine des mécanismes de l'oxydation.....	15
2.6. Méthode de MONTE CARLO CINETIQUE	16
2.6.1 Aspect Thermodynamique et Cinétique	16
2.6.2. Aspect Probabiliste	17
2.6.3. Aspect Programmation et Simulation	18
2.6.3.1. Générateurs des nombres aléatoires	18
Bibliographie du Chap.2.....	19

CHAPITRE 3 : Oxydation Thermique du Silicium par Simulation KMC

3.1. Introduction.....	20
3.2. La Chimie de l'Oxydation dans le Processus de Simulation.....	20
3.3. Les Etapes de Formation d'un Oxyde par la Simulation KMC.....	21
3.3.1. Première Etape de la formation de la Couche d'Oxyde.....	21
3.3.2. Deuxième Etape de la Formation de la Couche d'Oxyde.....	21
3.3.3. Troisième Etape de la Formation de la Couche d'Oxyde [1-4] : au cours de la 3 ^{ème} étape de la formation de la couche d'oxyde	22
3.4. Formation des Défauts par Simulation KMC.....	24
Bibliographie du Chap.3.....	26

CHAPITRE 4 : Etudes des défauts de lacunes d'oxygènes et leurs effet sur les propriétés du réseau

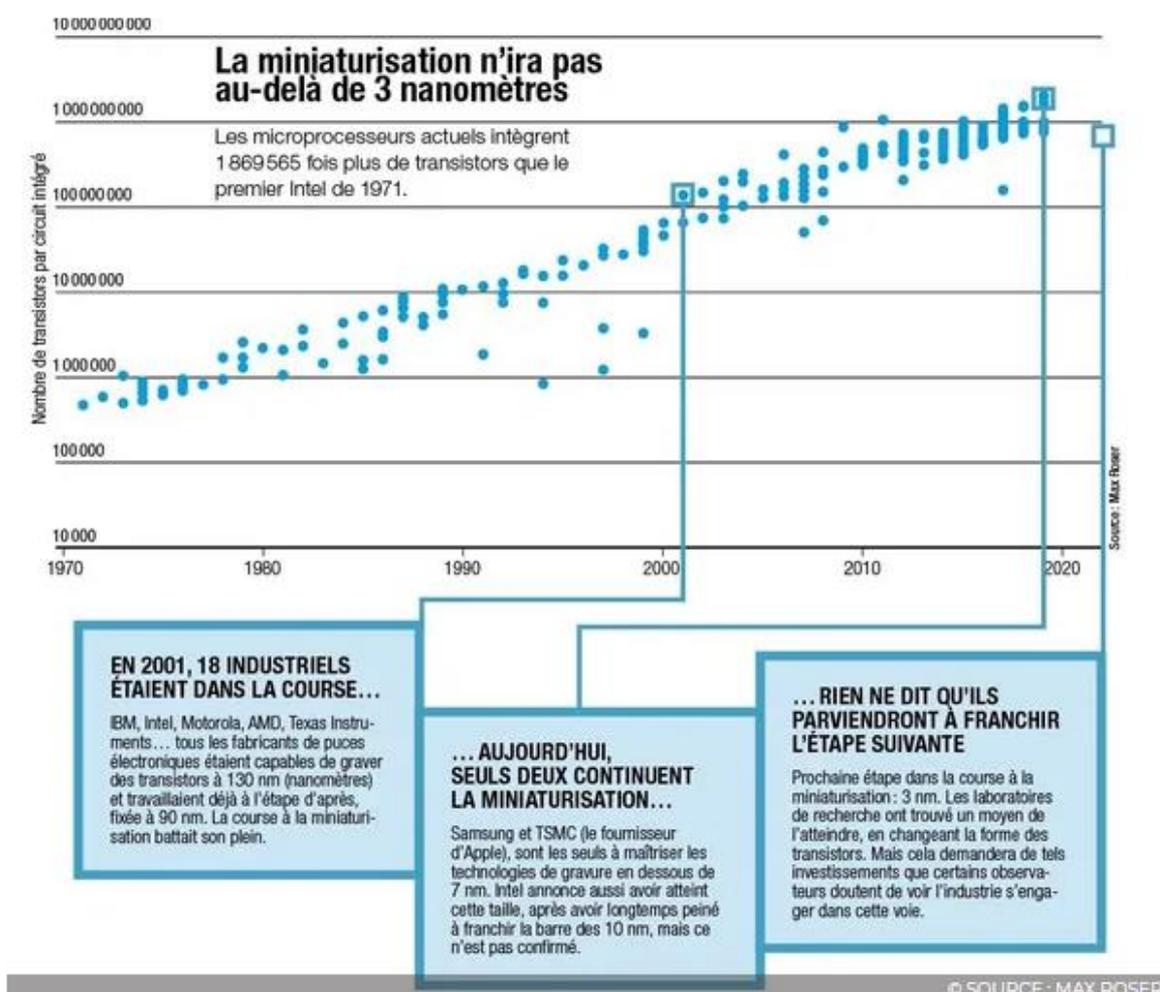
4.2. Classement des Types de Lacunes d'Oxygène.....	27
4.3. Effet des lacunes d'Oxygène sur le réseau cristallin du matériau.....	28
4.3.1. Potentiel Coulombien périodique du réseau.....	28
4.3.2. Effet des lacunes d'oxygène sur la structure de bandes du réseau.....	29
4.5. Effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques des dispositifs de type transistor MOS.....	31
4.5.1. Empilement SiO ₂ /Si et défauts de lacune d'Oxygène dans le transistor MOS.....	31
4.5.2. Empilement utilisant des diélectriques High-k et défauts de lacune d'Oxygène...	32
4.5.3. Cas de l'empilement Si(substrat) /SiO ₂ /Si du transistor CMOS.....	34
4.6. Empilement Metal- HfO ₂ -Metal	34
4.7. Effet des lacunes d'oxygène sur le contrôle de la tension seuil des transistors.....	34

4.8. Propriétés utilisées via les Lacunes d'Oxygènes dans Certains Types d'Oxyde ...	35
4.8.1. Couches minces d'Oxyde de Zinc.....	35
4.9. Couches minces de Dioxyde de Titane: TiO ₂	35
Bibliographie du Chap.4.....	36
Conclusion Générale	37
Bibliographie	38
Annexe A	
Annexe B	
Annexe C	

Introduction Générale

De nos jours, il est quasiment impossible d'échapper à la technologie en constante évolution qui nous entoure. Celle-ci a un impact pratiquement tous les aspects de la vie, allant des services de santé aux télécommunications : L'e-book, le smartphone, la smart-watch ou encore le GPS.

L'ensemble de ces innovations ont pour socle commun le développement et l'évolution d'un même composant que l'on retrouve dans tous les objets électroniques : **le transistor**.



La demande pour de plus petits composants électroniques avec des fonctionnalités plus imposantes ne cesse de dicter les caractéristiques des dispositifs de stockage d'information de demain. La problématique liée à la physique classique est que la taille des transistors a désormais atteint 14 nm et, en-dessous d'une certaine taille, les lois de la physique

classique **ne sont plus valables**. En effet, le monde de l'infiniment petit se comporte différemment et suit des lois qui sont totalement contre-intuitives si l'on se tient aux règles de la physique classique. Ainsi les technologies actuelles ne pourront plus répondre au besoin économique qui consiste à aller toujours plus vers l'infiniment petit.

Parmi ces technologies figure le Silicon Valley où le silicium et son oxyde règnent sur la microélectronique pour leurs propriétés remarquables. Le remplacement de l'oxyde de silicium par de nouveaux matériaux ne semble pas être une chose si facile.

De nos jours, les méthodes de Monte Carlo cinétiques sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines afin de résoudre des systèmes de manière stochastique aléatoire. C'est le cas du simulateur « OXCAD » dédié à l'oxydation thermique sèche du silicium. Le développement et l'utilisation de ce dernier permet une meilleure compréhension à l'échelle atomique des défauts, parmi d'autres mécanismes, liées à la dégradation des caractéristiques des matériaux utilisés dans les composants et circuits intégrés. C'est dans ce contexte que sera dirigé le sujet traité.

Le premier chapitre identifie la structure cristalline des défauts de lacune, le chapitre suivant résume l'essentiel des connaissances sur la simulation multi-échelle et son application dans la compréhension de l'oxydation thermique du silicium. Les mécanismes fondamentaux de la formation de l'interface SiO_2/Si par simulation Monte Carlo cinétique sont fournis au chapitre 3 et enfin le chapitre 4 introduit l'effet des défauts de lacunes d'oxygène sur les propriétés des matériaux des composants micro et nano électroniques tels que la mémoire de stockage, les capteurs de gaz ...etc

Chapitre 1

Structures Cristallines et Défaut de Lacunes

1.1. Généralités

Les structures des solides cristallisés peuvent être décrites de plusieurs façons. La première dérive des symétries cristallines de translation qui définissent les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de bravais (voir Annexe A et B ; symétries de translation et de rotation, bravais, 1845). La donnée de la maille du réseau de bravais ne suffit pas : il faut connaître comment la maille est remplie d'atomes ou de molécules, c'est-à-dire le motif, groupe d'atomes ou de molécules placé en chaque site du réseau. Le métallurgiste a souvent une vue un peu simpliste de ce problème du fait que, dans les métaux cubiques, un seul atome est présent par site du réseau. La symétrie de l'arrangement atomique résultant de la maille et du motif correspond à l'un des 230 groupes d'espace (Annexe A). Ceux-ci sont décrits à l'aide d'une nomenclature familière à tous les cristallographes. Nous conviendrons d'appeler structure cristalline l'ensemble des deux données : maille et motif (Annexe C).

1.2. Les défauts ponctuels [1,2]

1.2. 1. Introduction

La grande majorité des propriétés des solides dépendent de leur structure et des défauts de cette structure. Plusieurs niveaux de structures sont à priori pertinents pour modéliser le solide : la structure électronique, la structure atomique, la structure granulaire (texture morphologique et cristallographique), la structure macroscopique. A ces différents niveaux peuvent être définis respectivement des défauts électroniques, des défauts atomiques, les joints de grains et défauts d'interfaces et les fissures.

Les défauts électronique ont peu d'influence dans les matériaux , contrairement au cas des solides ioniques ou covalents ; en effet toute perturbation électronique, par exemple un atome trivalent en substitution à un divalent , voit sa charge excédentaire « écrantée » par les électrons libres qui sont présents en abondance. Dans les solides covalents, ces défauts jouent un rôle essentiel : ils sont responsables du dopage des semi-conducteurs : la diffusion comme la plasticité ne peuvent être compris qu'en tenant compte de leur concentration et de leur charge. Dans le modèle des bandes ces défauts sont caractérisés par des niveaux d'énergie définis dans la bande interdite. Le métallurgiste ne peut cependant pas les ignorer

complètement. C'est ainsi que les oxydes des métaux de transition sont des semi-conducteurs.

Les défauts atomiques sont définis par rapport au cristal parfait. On distingue trois classes de défauts atomiques élémentaires suivant leur dimensionnalité :

1. Les défauts ponctuels (0-d) : lacunes, interstitiels, atomes étrangers,
2. Les défauts linéaires (1d) : dislocations, jonctions entre grains,
3. Les défauts bidimensionnels (2d) : défauts d'empilement, joints de grains, interfaces...
4. Les défauts à trois dimensions (3d) : peuvent être considérés comme des agrégats de défaut élémentaires : par exemple une cavité ou un agrégats de lacunes.

1.2.2. Définitions

La notion de défaut ponctuel fut introduite dans les années trente pour rendre compte de la conductivité électrique des cristaux ioniques et comprendre les mécanismes de diffusion parmi d'autres. Ces défauts sont représentés sur la figure 1 ci-dessous :

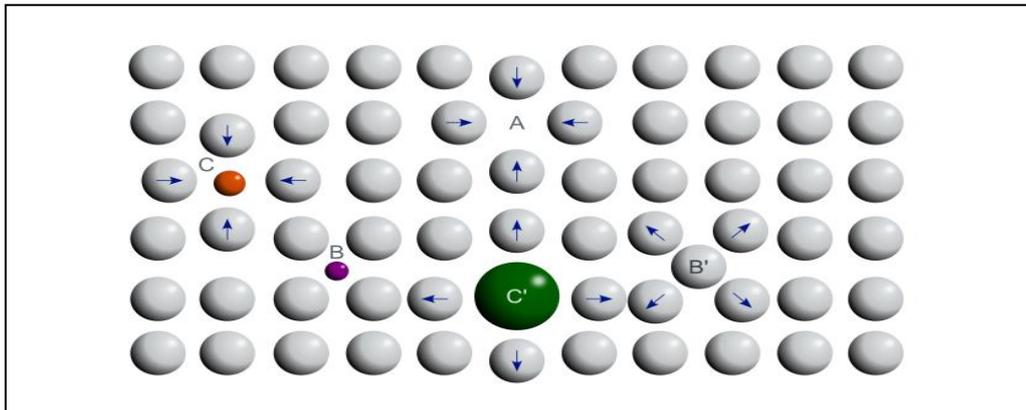


Figure 1.1 : défauts atomiques ponctuels dans un corps pur : (A) lacune, (B') auto interstitiel, (B) interstitiel étranger, (C) et (C') atomes substitutionnels étrangers.

Lacune : est l'absence d'un atome en un site normal du réseau,

Atome interstitiel : est l'atome placé en insertion dans le réseau ou en sites interstitiels des structures les plus courantes de Bravais (Annexe B).

Atome étranger : est un atome de nature chimique différente de celle du matériau de base.

1.2.3. Enthalpie de formation et de migration de lacune [1,4]

1.2.3.1. Enthalpie de formation ΔH_f de lacune

Chaque fois qu'est créée un défaut ponctuel, l'enthalpie libre du cristal est augmentée d'une quantité ΔG_f , appelée « enthalpie libre de formation du défaut » suivant une relation

thermodynamique classique :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \cdot \Delta S_f \quad (1)$$

Où

ΔS_f est l'entropie de formation,

T est la température du système

et ΔG_f est l'enthalpie libre du système.

Le signe de ΔG_f définit si la transformation est possible ou impossible :

- ✓ $\Delta G < 0$ exergonique (le système dégage de l'énergie lors de la transformation), processus possible = transformation spontanée
- ✓ $\Delta G > 0$ endergonique, (le système demande de l'énergie lors de la transformation), processus impossible spontanément mais peut exister par couplage avec des réactions exergoniques.

En définissant une énergie de formation ΔE_f et un volume de relaxation ΔV_r , on déduit le volume de formation de la lacune qui sera égal au volume atomique Ω (ajout d'un atome en surface) diminué du volume de relaxation ΔV_r :

$$\Delta V_f = \Omega - \Delta V_r \quad (2)$$

et sous une pression P, l'enthalpie de formation ΔH_f vaut alors :

$$\Delta H_f = \Delta E_f + P \Delta V_f \quad (3)$$

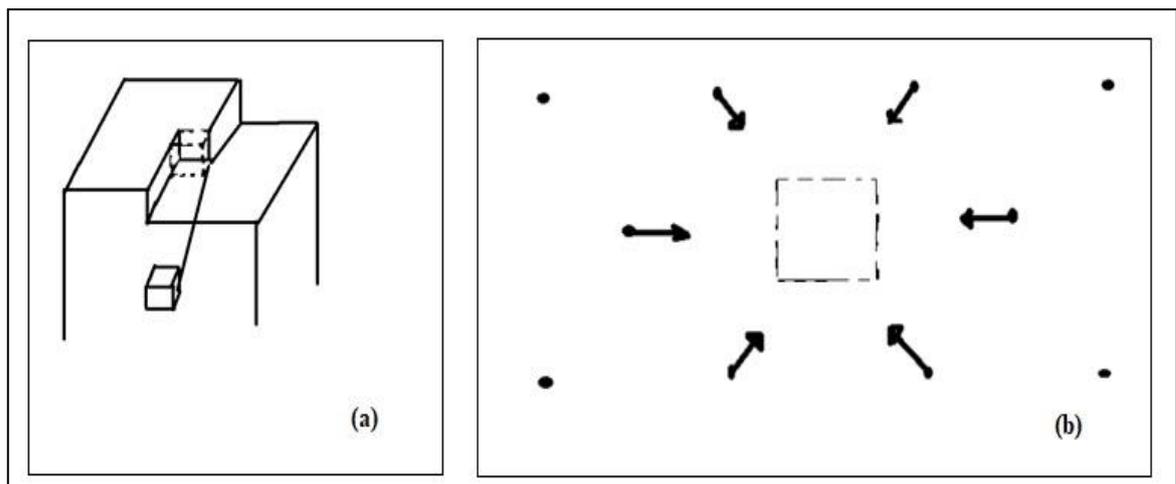


Figure 1.2 : (a) processus de création d'une lacune avec une Energie E_i , (b) Relaxation autour d'une lacune

1.2.3.2. Migration de lacune

Le déplacement de la lacune d'un site en un site voisin revient à faire effectuer à un atome le saut inverse. Le mouvement de celui-ci est gêné par tous les atomes voisins, en particulier par ceux qui sont premiers voisins des deux sites concernés.

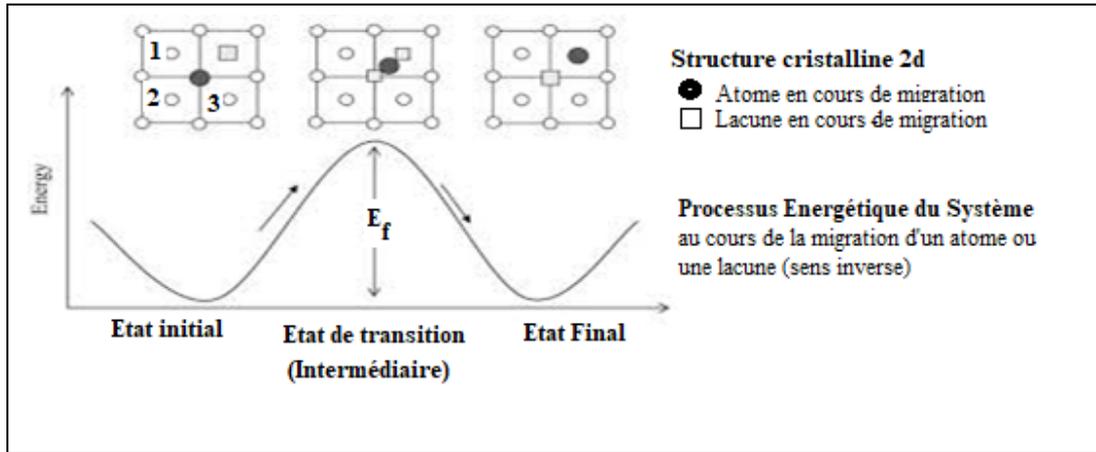


Figure 1.3 : Structure cristalline et processus énergétique correspondant à la migration d'un atome (ou lacune) d'un site à un autre site voisin. Les atomes 1,2 et 3 étant les premiers voisins de l'atome en cours de migration.

On peut voir sur la figure 1.3 que dans la structure CFC (2d) par exemple, la barrière pour faire passer l'atome du site 1 (Etat initial) au site 2 (Etat final) et que l'atome doit forcer est constituée de trois atomes premiers voisins 1, 2 et 3.

La fréquence de saut d'un atome (ou lacune) est donnée par un facteur de Boltzmann qui traduit la probabilité de franchir le seuil :

$$v = v_0 e^{\frac{-\Delta G}{kT}} \quad (4)$$

Avec v_0 la fréquence moyenne de vibration des atomes que l'on prend avec une bonne approximation égale à la fréquence de debye, soit approximativement 10^{13} s^{-1} . Une expression semblable s'applique aux sauts des lacunes.

1.3. Étude expérimentale des défauts ponctuels [1,4]

Les principales méthodes d'observation et de mesure des concentrations de défauts ponctuels sont les suivantes :

1.3.1. Mesures de dimensions : allongement, densité, paramètre cristallin, par la mesure des écarts qu'elle présente par rapport à une variation idéal, c'est-à-dire déterminée par la

seule agitation thermique dans un réseau parfait , l'existence de défaut responsable de la perturbation d'une propriété donnée est alors déduit.

En effet, la variation de la longueur « l » d'un échantillon diffère de la variation de paramètre du réseau « a » du fait de la création de lacunes et d'interstitiels selon la relation :

$$X_f - X_i = \Delta V/V = 3(\Delta l/l - \Delta a/a) \quad (5)$$

1.3.2. Mesures thermodynamiques : enthalpie emmagasinée, capacité thermique,

Un recuit à une température T suivi d'une trempe à T_0 permet de « figer » la concentration d'équilibre caractéristique de T et de la mesure à T_0 ou à une température plus basse.

1.3.3. Mesures électriques : résistivité à très basse température [4]

C'est la propriété le plus souvent mesurée à cause de la facilité avec laquelle est mise en œuvre le principe des mesures. Le principe repose sur la relation expliquée par la *loi de Mathiessen* et exprimée par la formule suivante :

$$R(T) = R (1 + \alpha T) \quad (6)$$

Où R est la valeur de la résistance à la température de 0°C

-- α est le coefficient de température du matériau

– T est l'écart de température en degrés.

En effet l'analyse des déviations à la loi de Matthiessen entre 4°K et 77°K à travers des mesures de résistivité à basse température sur des alliages de cobalt avec des métaux de transition du type Co Tr (Tr= Os, Ru, Ir, Fe, Re, Cr) ont permis de préciser l'existence des impuretés dissoutes dans ce métal.

1.3.4. Microscopie : Microscopie ionique à champ, Microscopie électronique en transmission à très haut résolution.

1.4. Production de défauts

1.4.1. La méthode des trempes assez rapides de certains matériaux comme les métaux, produit des défauts type lacunes sauf au voisinage du point de fusion ou la proportion de bi lacunes n'est pas négligeable. Elle ne s'applique pas aux matériaux possédant une transformation allotropique (le fer par exemple) ou à des éléments ou la concentration de défauts est toujours présente même très faible (le silicium) .

1.4.2. Le choc élastique de la particule incidente d'énergie E et de masse m avec un noyau de masse M s'analyse sur la base des principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. La particule incidente communique au noyau une énergie de recul E_r dans une direction incidente telle que :

$$E_r/E = [4(M/m) / ((M/m) + 1)^2] \quad (7)$$

Si cette énergie est supérieure à une énergie de seuil E_s , de l'ordre de 25 eV dans certains matériaux comme les métaux, le noyau est éjecté de son site, d'où la création de lacune.

1.4.3. En microscopie électronique en transmission, les défauts d'irradiation apparaissent dans le matériau dès que la tension d'accélération excède 200 kV.

Le microscope à très haute tension (1 MV ou plus) est un excellent outil de production de défauts ponctuels, car il crée des paires isolées et distribuées de manière homogène.

1.5. Autres défauts : Domaines, Dislocations et contraintes

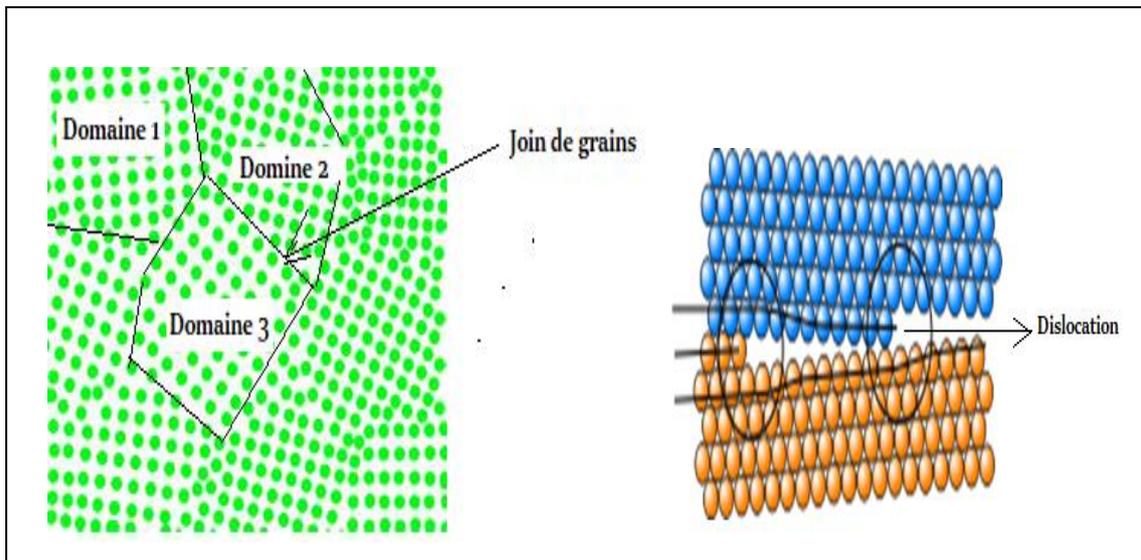


Figure 1.4 : Représentation schématique des défauts de contraintes, Dislocation et Joint de grain ..

Ces frontières de domaines servent de démarcations entre les domaines. Dans les couches minces, la contrainte provenant du substrat en croissance cristalline (désaccord de mailles) est la source de la majorité des défauts en surfaces et interfaces des matériaux .

Bibliographie

- [1] Maurice Van Meerssche & Janine Feneau Dupont « Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale », 3eme Edition Peeters.
- [2] Charles Kittel, « Physique de l'état solide » 8eme édition Dunod.
- [3] Aldja Taibi & Khadidja Moussaoui « Chimie Minérale » – Edition Office des Publications Universitaires Algerie 1983.
- [4] B.Loegel & F.Gautier "« Origine de la résistivité dans le cobalt et ses alliages dilues » Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 32, Issue 12, 1971, Pages 2723-2735 .

CHAPITRE 2

MONTE CARLO CINÉTIQUE ET SIMULATION MULTI – ÉCHELLE

2.1. Introduction

L'analyse mathématique et le calcul scientifique constituent un support important de la compréhension et la modélisation qui font de la simulation un enjeu majeur pour le développement. C'est cette démarche qui va maintenant être illustrée.

2.2. Hiérarchie de modèles

Il existe toute une variété de modèles pour décrire la matière à l'échelle atomique, qu'on a tendance à les regrouper en trois catégories (voir Figure 1) :

- a. **Catégorie de la mécanique quantique**, modèles *déterministe*, parmi lesquels se classent les calculs « *ab initio* »
- b. **Catégorie des modèles empiriques** (également appelés *conceptuels*), parmi lesquels se classe « *la dynamique moléculaire* » ;
- c. **Catégorie des modèles statistiques** (dans certain cas appelés *stochastiques*), parmi lesquels se classent les méthodes de « *MONTE CARLO* » ;

En effet, les méthodes *ab initio* de la mécanique quantique, sont directement issus de l'équation de SCHRÖDINGER et permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (hors réactions nucléaires). Selon la précision souhaitée, les calculs *ab initio* sont effectués, en utilisant des codes performants sur des machines massivement parallèles, permettent des calculs sur des systèmes moléculaires comportant jusqu'à 100 ou même 1000 atomes

Un modèle est *empirique* par définition lorsqu'il est construit à partir de connaissances expérimentales par exemple, les atomes sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent entre eux par des potentiels empiriques.

Le modèle *statistique et/ou stochastique* est fondé sur une distribution de probabilité de transition d'un état à un autre ; dans ce dernier cas, on fait largement appel à des tirages *Monte Carlo* (aléatoires) pour générer de nouvelles situations.

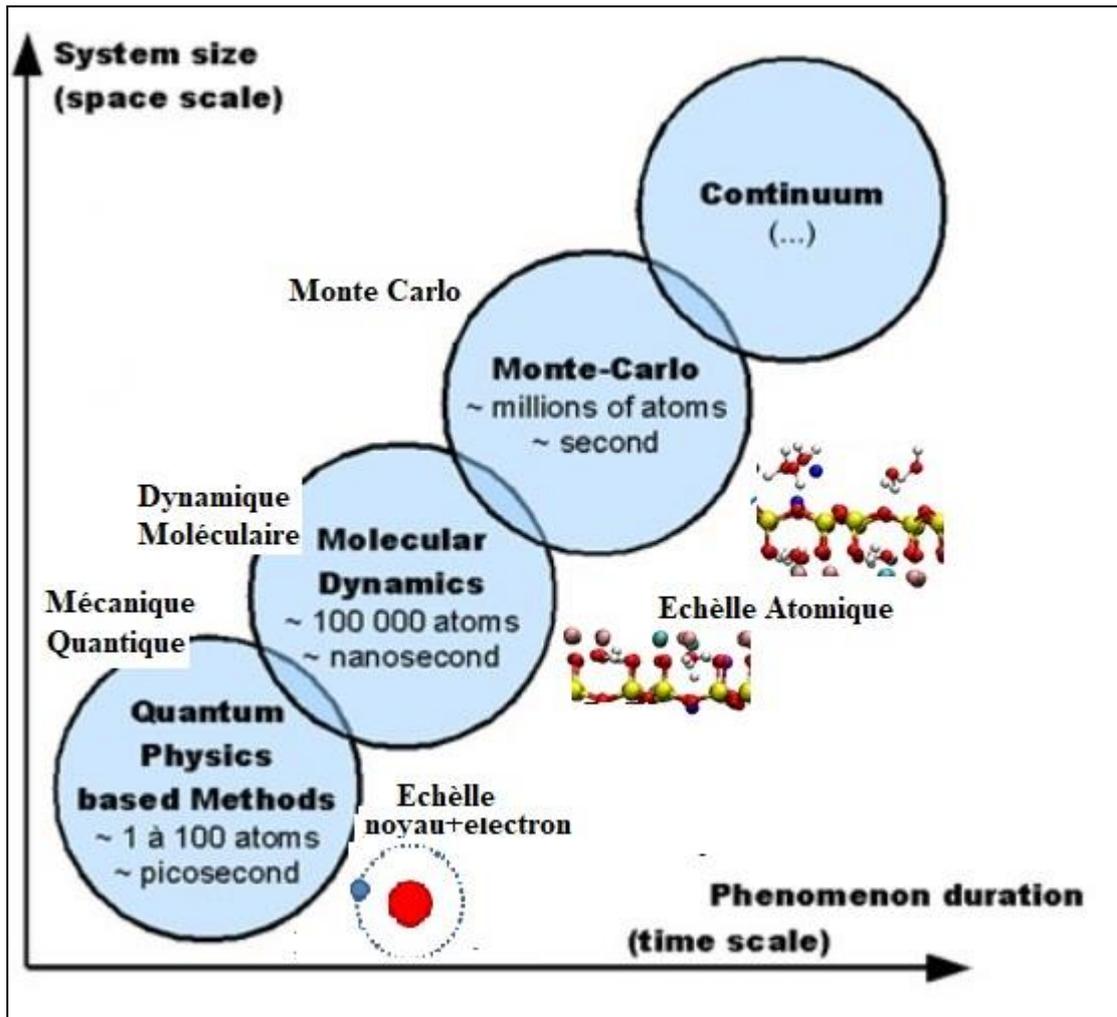


Figure 2.1 : Schéma de méthodes de simulation numérique multi-échelle par raccordement de plusieurs modèles, entre lesquelles sont ajustés plusieurs

2.3. Approche Multi échelle

Le multi - échelle permet de faire coexister plusieurs entités de niveaux différents comme par exemple des simulations Monte-Carlo cinétique utilisant un catalogue d'évènements déterminés par *ab initio* (figure 1). L'utilisation simultanée de modèles à des échelles différentes, présente plusieurs avantages :

1. Lors de la modélisation, il est difficile de se concentrer sur tous les niveaux en même temps. Le fait d'avoir plusieurs modèles à différentes échelles permet de se focaliser sur une certaine partie du modèle, de le raffiner, puis de se tourner sur une autre, sans perte d'information.
2. En simulation, il est parfois trop coûteux de simuler tous les éléments de niveau le plus bas. Or, certaines parties du modèle n'ont qu'une faible influence sur la partie étudiée ;
3. La simulation multi-échelle permet de simuler des systèmes beaucoup plus complexes.

2.4. Application à la Croissance de l'Hétéro-Structure SiO₂/Si(100) par Oxydation Thermique du Silicium [1].

En termes de simulation à l'échelle atomique, la stratégie décidée est une stratégie multi échelle. L'idée est d'une part de disposer des résultats du code *ab initio* avec ceux issu de l'empirique et les utilisés dans le code de type MONTE CARLO cinétique. Cette stratégie permettra de gagner plusieurs ordres de grandeurs sur les tailles des systèmes et les échelles de temps simulés (voir Figure 2.2)

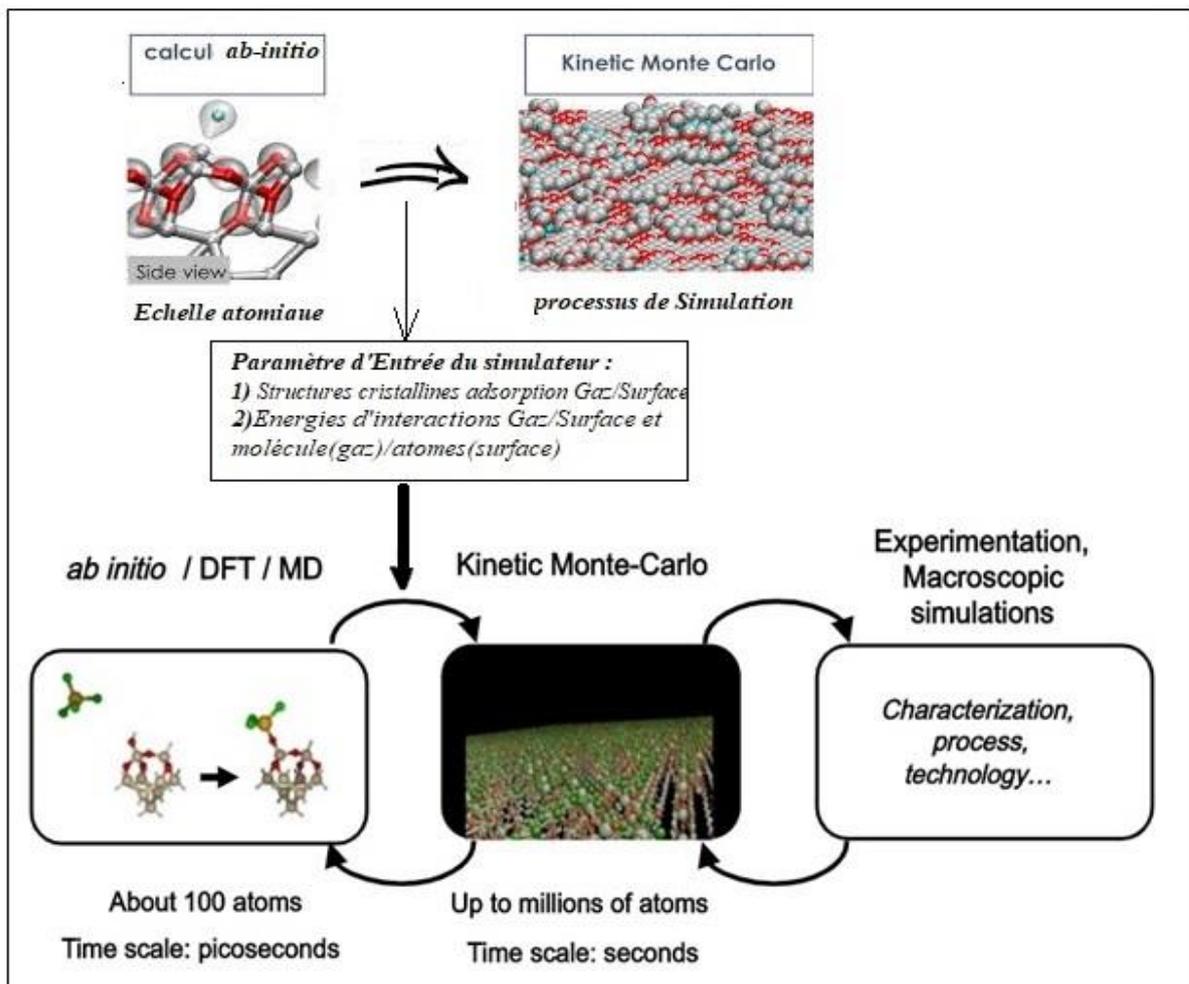


Figure 2.2 : Stratégie multi - échelles appliquée à la simulation KMC de l'oxydation thermique du Silicium Si(100). (a) calcul des énergies par DFT, (b) simulation Monte Carlo avec les données de DFT, (c) Validation de la simulation par comparaison à des résultats expérimentaux

2.4.1. Présentation des principaux modèles théoriques de modélisation de SiO₂/Si

2.4.1.1 Modèle de Deal et Grove [3]: D'un point de vue historique, le modèle de Deal et Grove est de la plus grande importance dans l'étude du phénomène d'oxydation du silicium

monocristallin. Etabli en 1965, les deux auteurs étudient le processus d'oxydation en termes de phénomènes physicochimiques. Leur modèle de base est représenté sur la figure 2.3.

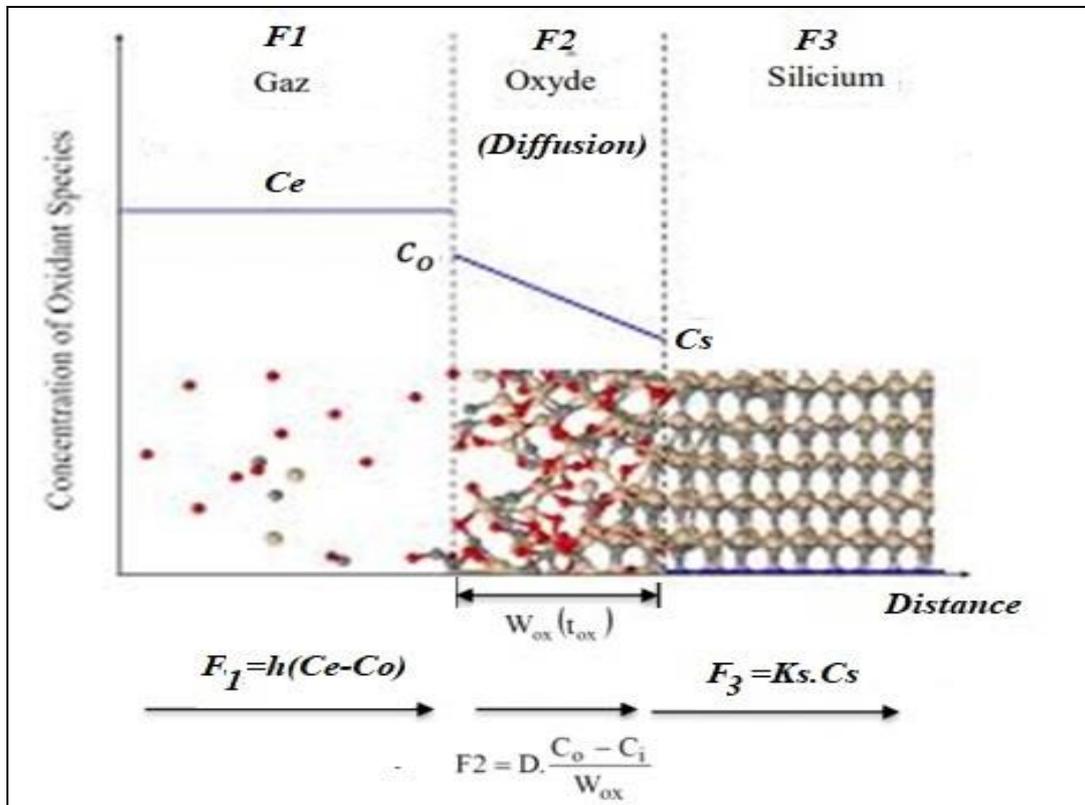


Figure 2.3 : Modélisation de l'oxydation thermique du Silicium selon le modèle de Deal et Grove

Il prend en compte une seule espèce oxydante du type moléculaire : O_2 ou H_2O dans le cas d'une oxydation sèche ou humide, respectivement. Le mouvement des espèces oxydantes s'effectue du gaz vers la surface du silicium où elles rentrent en réaction avec les atomes de silicium. Ce comportement peut être décrit en trois différentes phases pour une oxydation sèche :

- Transport des espèces oxydantes (O_2) du volume du gaz vers l'interface gaz/oxyde où elles réagissent, ou bien elles s'adsorbent.
- Les espèces oxydantes traversent l'oxyde par diffusion en direction de l'interface avec le silicium.
- Elles interagissent avec les atomes du silicium pour former une nouvelle couche d'oxyde

Le calcul est basé sur l'analyse des flux des espèces oxydantes dans les différentes zones indiquées sur la figure 2.3.

Pendant l'oxydation, le transport de l'oxygène dans le réseau de silicium et de SiO₂ est le mécanisme dominant. En effet, le coefficient de diffusion de O₂ dans l'oxyde est plus grand que celui du silicium. Ainsi les molécules d'O₂ ont plus de facilité que les atomes de silicium à se mouvoir dans l'oxyde. L'oxyde croît logiquement à l'interface Si/SiO₂.

L'établissement du régime permanent impose l'égalité des trois flux :

$$F_1=F_2=F_3 \quad (1)$$

Ainsi, le taux de croissance de l'oxyde est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dW_{ox}}{dt} = \frac{\frac{C_e}{N}}{\frac{1}{K_s} + \frac{1}{h} + \frac{W_{ox}}{D}} \quad (2)$$

Où

- ✓ h, est le coefficient de transport dans la phase gazeuse et K_s est le taux de réaction à l'interface SiO₂/Si.
- ✓ D, est le coefficient de diffusion de l'espèce oxydante à travers l'oxyde et C_i et C₀ sont les concentrations respectives de l'espèce oxydante aux interfaces SiO₂/Si et SiO₂/gaz.
- ✓ C_e, est la concentration d'équilibre de la molécule oxydante dans le gaz et N, est la concentration d'équilibre de la molécule oxydante par unité de volume dans l'oxyde.

2.4.1.2. Limites du Modèle de Deal et Grove

Le modèle de Deal et Grove reproduit correctement les résultats expérimentaux pour l'oxydation sèche des films d'épaisseur supérieure à 30 nm et ne prédit pas de manière fiable les résultats pour la croissance des films ultra fins (< 3 nm) [4-6]; Deal et Grove donnent eux-mêmes les limites de leur propre modèle.

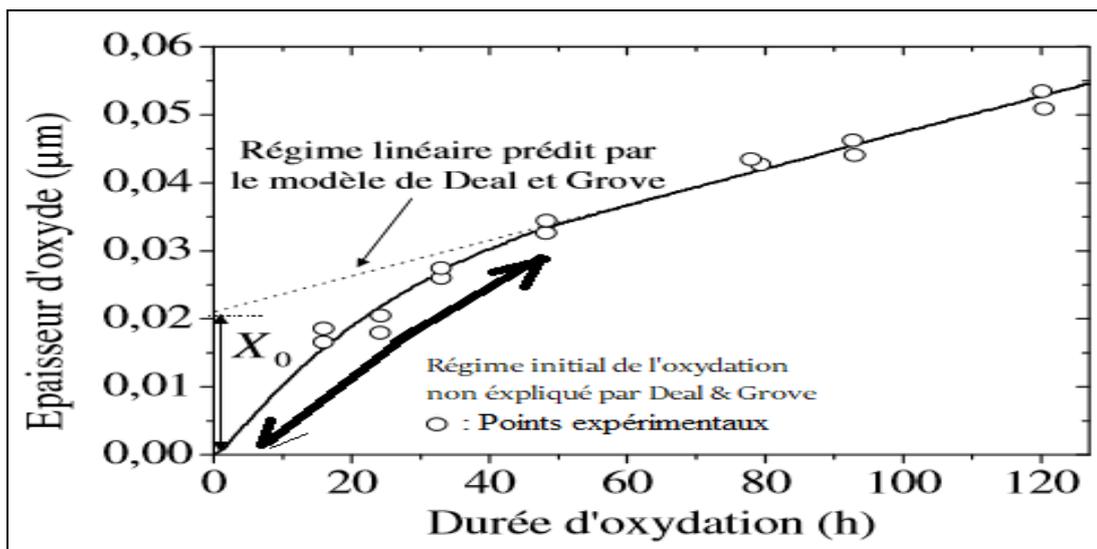


Figure 2.4 : Les deux phases du Modèle de Deal et Groves M première phase non expliquée par Deal et Grove et 2^{ème} phase en fin d'oxydation en concordance avec l'expérimentale [3,4]

2.4.1.3. Extensions et les Révisions du Modèle de Deal et Grove

Parmi les extensions du modèle de Deal et Grove pour comprendre le régime initial rapide de suroxydation, certains auteurs (Massoud, Plummer et Irene [5, 6]) pensent qu'il est nécessaire d'inclure la contrainte variant avec la distance à l'interface. Cette contrainte provient de l'adaptation du réseau de SiO₂ amorphe sur le réseau de Si cristallin. Ces effets de contraintes à l'interface ralentissent la diffusion des espèces [3-6].

A voir la diversité des autres modèles suggérés, on voit toute la difficulté à rendre compte de tous les mécanismes basiques de la croissance. Aucun modèle ne semble pleinement satisfaisant. Comprendre et modéliser l'oxydation thermique sèche du silicium, comprendre comment la silice amorphe est connectée au réseau cristallin de silicium (c'est-à-dire comprendre la formation de l'interface SiO₂/Si), reste donc un problème important et ouvert.

2.5. Vers une compréhension plus fine des mécanismes de l'oxydation

De nombreuses tentatives pour fournir des modèles simulant la croissance thermique de l'oxyde ont été proposées comme le modèle de Deal et Grove, mais en vain. La réaction exacte en surface reste encore le domaine le plus mal connu. La façon dont les atomes diffusent et se réorganisent en surface et dans les couches, les états électroniques résultant de ces déplacements au cours de l'oxydation sont d'une grande importance pour une compréhension fondamentale de l'oxydation du Si(100), mais cette étude reste difficile[3-6].

Dans cet objectif de compréhension des mécanismes atomiques, La simulation a pour but de coupler plusieurs méthodes à différentes échelles de temps et de tailles, afin d'identifier les mécanismes de l'oxydation initiale d'un substrat de silicium jusqu'aux premiers stades de la structuration de l'oxyde.

Les techniques numériques employées dans la simulation sont :

- Modélisation ab initio
- Technique Monte Carlo cinétique,
- Données expérimentales sur lesquelles se sont basés ces travaux de simulation sont aussi nécessaires pour la validation du simulateur.

Enfin, la démarche multi-échelles qui consiste à coupler, à relier et à imbriquer toutes ces méthodes couvrant différentes échelles est ainsi justifiée.

Le simulateur « OXCAD » [1] se base sur les méthodes Monte Carlo traitent une échelle à mi-chemin entre la nanométrieque et le macroscopique (Figure 2.1). Ce simulateur utilisant les données des calcul *ab-initio* à l'échelle atomique, et les données expérimentales issues de STM, XPS, IR, ... peut reproduire de manière détaillée et efficace les procédés expérimentaux.

2.6. Méthode de MONTE CARLO CINETIQUE

2.6.1 Aspect Thermodynamique et Cinétique

Dans la méthode de MONTE CARLO la température est fixée dès la configuration initiale et l'ensemble canonique correspondant est donc (N, V, T), selon le tableau représenté ci-dessous :

	micro canonique	canonique	grand-canonique
Paramètre(s) fixés	E, N, V	N, V	V
Paramètre(s) imposés		T	T, μ
Probabilité d'un état	$1/\Omega$	$\exp[-\beta E]/Z$	$\exp[-\beta(E - \mu N)]/\Xi$
Potentiel thermodynamique	$S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Z$	$J = -k_B T \ln \Xi$
	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}$	$F = E - TS$	$J = F - \mu N$

Choix (N,V,T) dans la simulation Monte Carlo Cinétique.

Tableau 2.1 : Les Trois Ensembles Canoniques de la Thermodynamique (E,N,V), (N,V,T) et (V,T, μ)

2.6.2. Aspect Probabiliste

La problématique de base du MONTE CARLO est d'explorer parmi un nombre très important de configurations celles qui sont physiquement importantes (Figure 2.5). Le tri entre telle ou telle configuration est effectué sur l'énergie E , selon une probabilité de BOLTZMANN

$$P = k e^{-\frac{E}{K_B T}} \quad (3)$$

Où la probabilité P dépend de la température. Plus P est grande, plus la configuration correspondante a de chance d'apparaître durant une simulation MONTE CARLO.

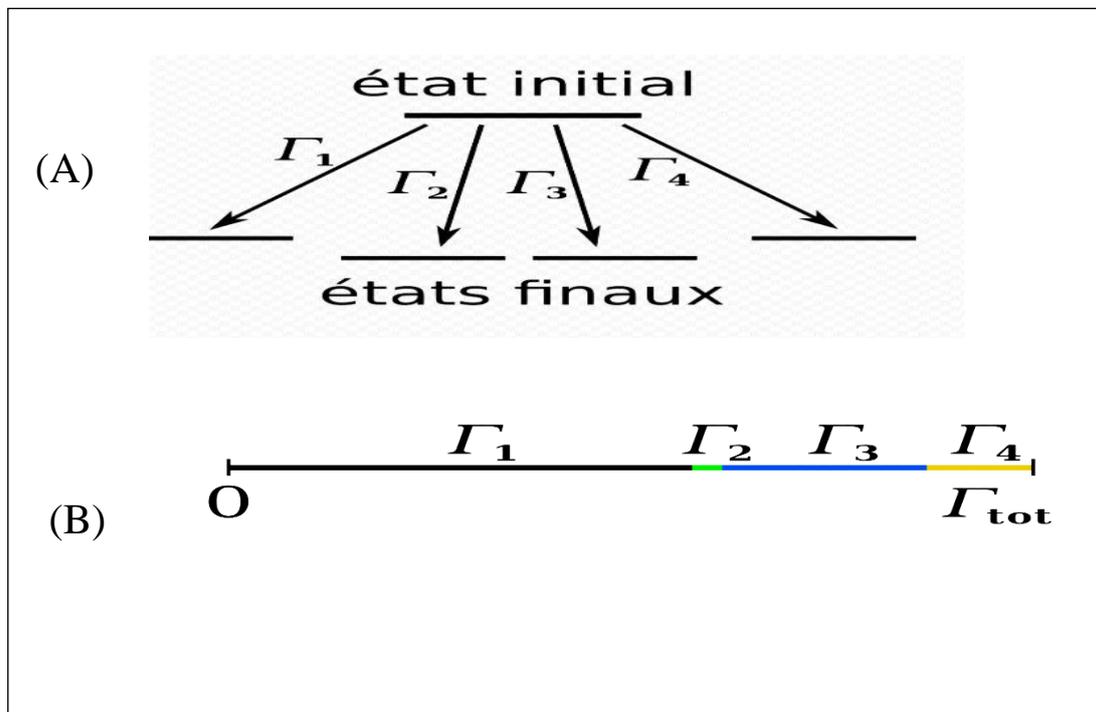


Figure 2.5 : (A) : à chaque étape, le système dispose de plusieurs états accessibles. Les taux de transferts Γ_i vers chacun des états sont supposés connus. (B) : Le choix de l'état final se fera avec le tirage d'une variable aléatoire entre 0 et 1. La probabilité que le système évolue vers l'état « i » est proportionnelle à Γ_i .

L'information physique que nécessite la modélisation MONTE CARLO dépend du type de mouvement effectué d'une configuration à l'autre (Figure 2.6).

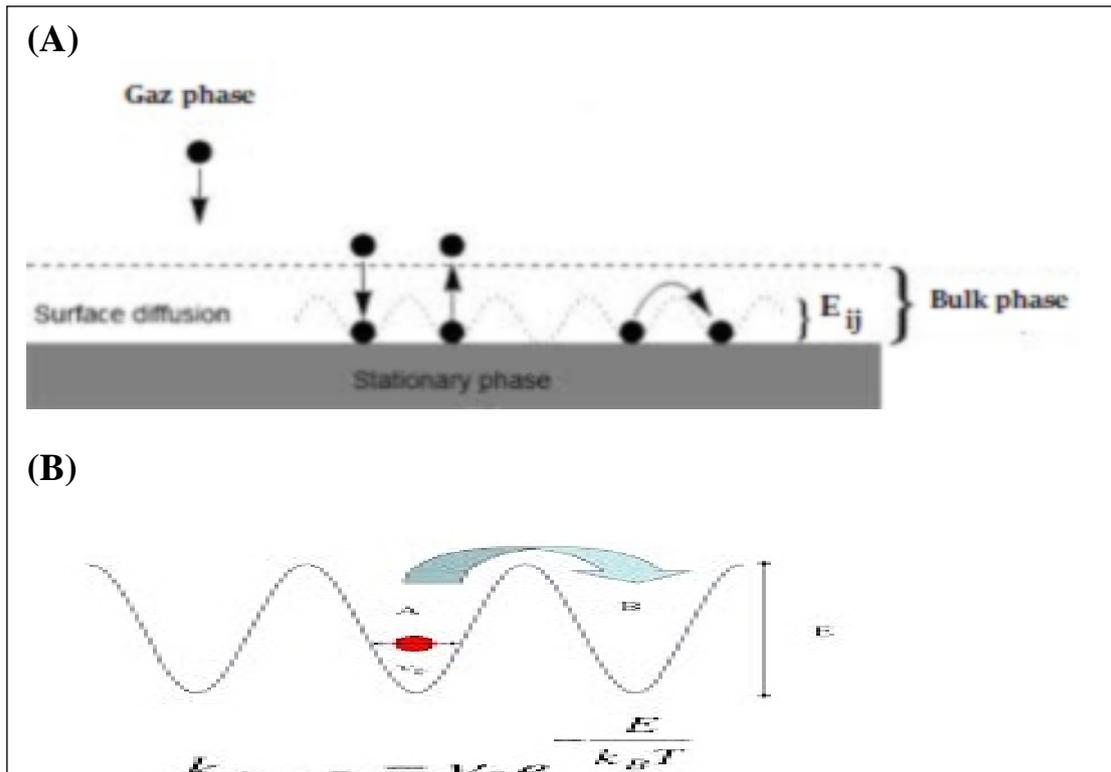


Figure 2.6 : (A) : Les Types de mouvements effectués d'une configuration à l'autre : Adsorption, Désorption, et Migration en surface. (B) : L'information nécessaire à la simulation Monte Carlo relative au potentiel ou énergie de saut (ou de migration).

2.6.3. Aspect Programmation et Simulation

2.6.3.1. Générateurs des nombres aléatoires

La simulation MONTE CARLO repose sur l'existence d'un générateur de nombres aléatoires qui doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme.

Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages, l'absence de corrélation entre les séquences de nombres et l'initialisation correcte du générateur. Parmi les différents types d'algorithmes permettant d'obtenir des générateurs de nombres aléatoires, on trouve les fonctions **randu** d'IBM (langage C), **Ran** de Numerical Recipes, ... etc.

Bibliographie

- [1] A. Ali-Messaoud , « Optimisation des conditions d'elaboration des couches minces des hétérostructures par simulation de la croissance heteroépitaxique » Thèse de doctorat d'état, université de Blida 1 ; 2012
- [2] A. Ali-Messaoud , « Modélisation et simulation, à l'échelle atomique, de la croissance cristalline d'une couche de GaAs/GaAs(100) par épitaxie par jet moléculaire M Etude phénoménologique » Mémoire de Magister, Université de Blida 1, 1997
- [3] E. A. Irene, « Silicon Oxidation Studies: Some Aspects of the Initial Oxidation Regime» , Journal of The Electrochemical Society 125, 1708 (1978).
- [4] H. Z. Massoud, « Thermal Oxidation of Silicon Dry Oxygen - Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants », J. D. Plummer and E. A. Irene, Journal of The Electrochemical Society 132, 1745 (1985).
- [5] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, « Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhanced in the Thin Regime - I. Experimental Results » , Journal of The Electrochemical Society 132, 2685 (1985).
- [6] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, « Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime - II. Physical Mechanisms » , Journal of The Electrochemical Society 132, 2693 (1985).

CHAPITRE 3

Oxydation Thermique du Silicium par Simulation KMC

3.1. Introduction

Le simulateur « OXCAD » vise essentiellement à fournir une image claire de la cinétique de l'oxydation et des défauts créés à l'échelle atomique.

3.2. La Chimie de l'Oxydation dans le Processus de Simulation

Notre objectif ici est de décrire le déroulement de l'oxydation thermique d'un substrat de silicium par simulation KMC.

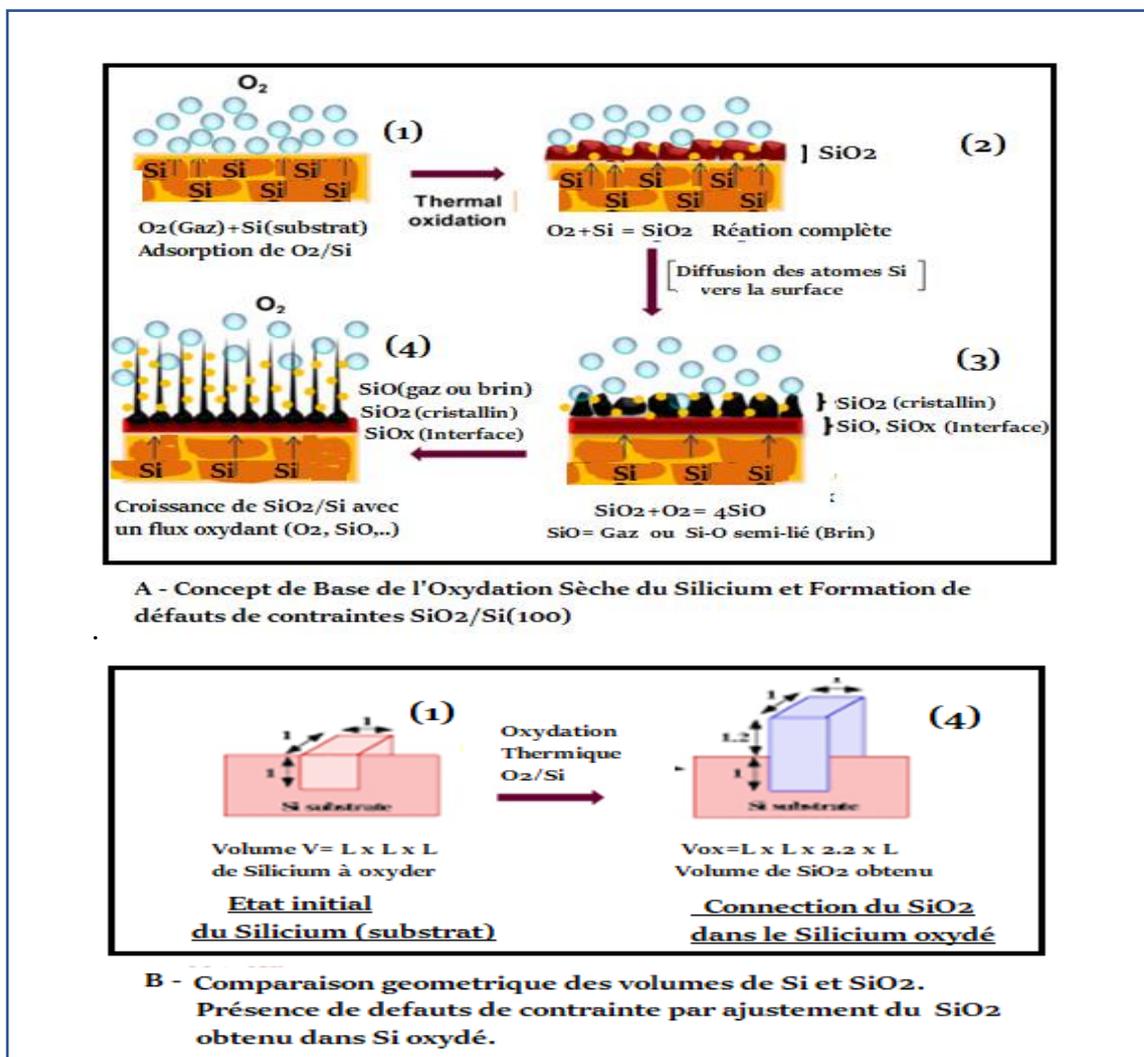


Figure 3.1 : Concept de Base de l'oxydation thermique sèche du silicium : Premier stade de germination du SiO₂/Si(Substrat). (A) Mécanismes Reactionnels de Base : Adsorption de O₂, arrachage du Si, formation du SiO,..etc (B) Eclatement du réseau de silicium oxydé et formation d'un volume de SiO₂ avec des défauts de contraintes divers.

Une revue des mécanismes élémentaires relatifs à l'oxydation du silicium est identifiée dans ce travail , comme le montre la figure 3.1 où la germination de l'oxyde de silicium est abordée selon le concept de base.

La liste des mécanismes réactionnels élémentaires introduite dans la simulateur « OXCAD », partant de la réaction d'adsorption de l'oxygène moléculaire sur un substrat de silicium jusqu'aux premières preuves de germination de l'oxyde de silicium est représenté sur la Figure 3.1.A.

Une comparaison permanente avec des résultats théoriques déjà existants et avec des données expérimentales disponibles a permis de valider cette démarche. Les schémas ci-dessous montrent l'évolution morphologique de l'interface SiO₂/Si

3. 3. Les Etapes de Formation d'un Oxyde par la Simulation KMC

3.3.1. Première Etape de la formation de la Couche d'Oxyde [1]

Lorsque des molécules s'adsorbent sur une surface solide dont la température est suffisamment élevée , elles s'associent avec les liaisons pendantes des atomes du substrat. comme le montre le schémas représenté sur la Figure 3.2.

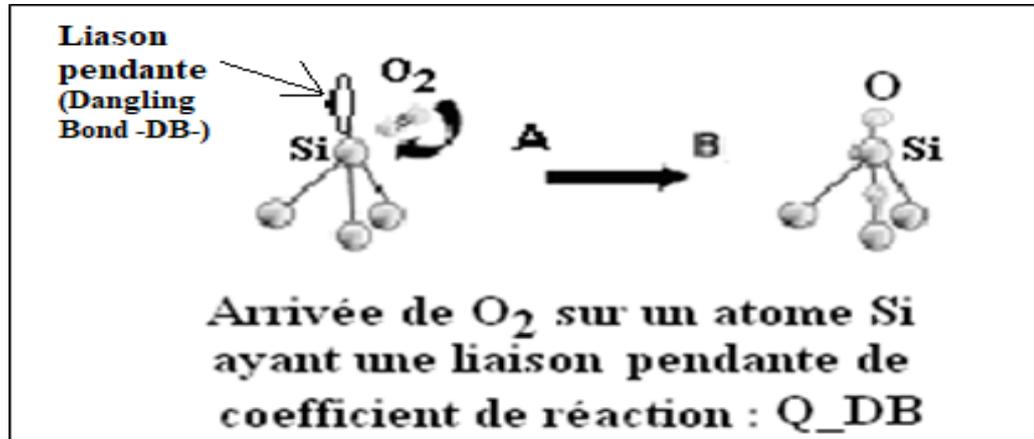


Figure 3.2 : Schéma représentant la première étape de réaction de O₂ avec les atomes de silicium en surface. **A :** Etat initiale avant la reaction avec les liaisons pendantes du silicium libre, **B :** Un atome de O₂ réagit avec la liason pendante du silicium et l'autre avec la liason Si-Si de la couche sous-jacente à la surface.

3.3.2. Deuxième Etape de la Formation de la Couche d'Oxyde [1-4] :

Lorsque les liason pendantes seront tous oxydées, l'oxygene passe dans la couche sous-djacente en brisant les liaisons internes du silicium, comme le montre le schémas représenté sur la Figure 3.3.

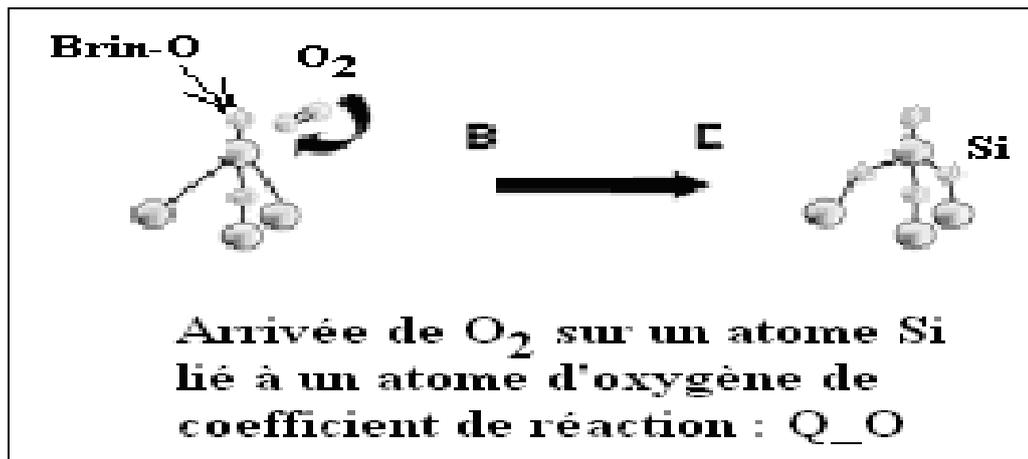


Figure 3.3 : Schéma représentant la deuxième étape de réaction de O_2 avec les atomes de silicium . **B :** Etat initiale des liaisons pendantes du silicium « saturé par l'oxygène », **C :** les deux atomes de O_2 réagissent avec les liaisons Si-Si de la couche sous-jacente à la surface.

3.3.3. Troisième Etape de la Formation de la Couche d'Oxyde [1-4] : au cours de la 3^{ème} étape de la formation de la couche d'oxyde : il y'aura désorption du silicium faiblement lié au réseau Si(100). Le SiO_2 formé initialement en surface sera fragilisé par la création de lacunes de silicium, de fragments de monoxyde de silicium $SiO_{interstitiels}$ et d'atomes d'oxygene. L'oxyde en surface deviendra alors amorphe comme le montre le schema de la réaction sur la Figure 3.4

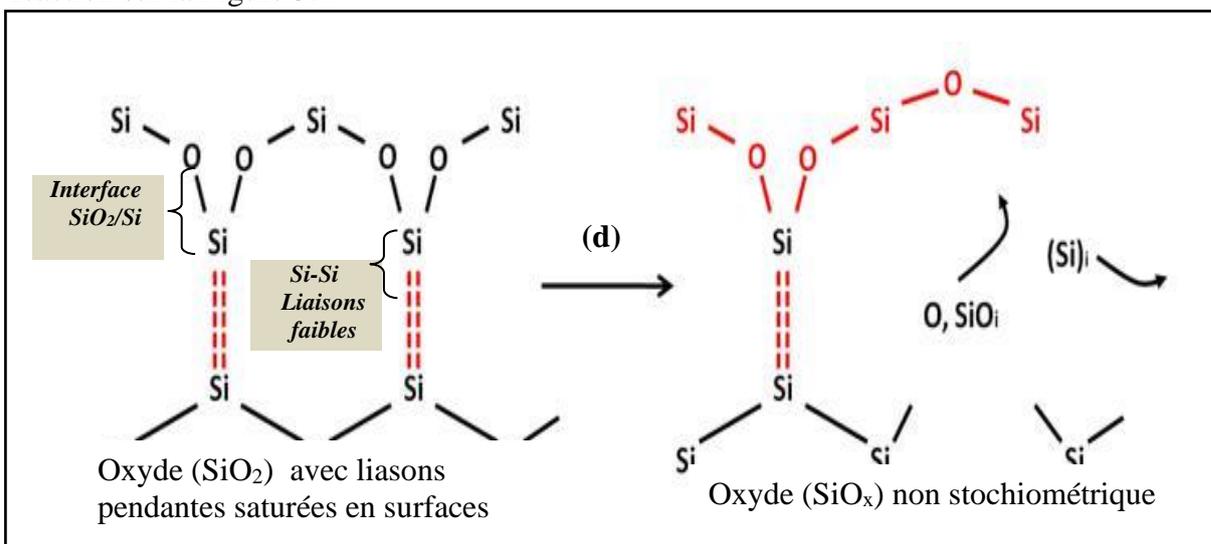


Figure 3.4. : l'interface SiO_2/Si [1-4]. La réaction (d) designe l'oxydation en volume. L'oxyde passe de SiO_2 en surface vers SiO_x en volume par la formation des fragments : O, SiO , SiO_x , Oxyde de Silicium non stochiométrique.

Ce type d'oxyde (SiO_x) non stoechiométrique en surface reabsorbera les atomes d'oxygènes et les fragments d'oxydes localisés à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ pour former la structure hexagonale β -tridymite ainsi obtenue sur les Figures 3.5 et 3.6.

La figure 3.5-dessous montre la germination ou croissance qui s'est effectuée dans deux directions différentes où l'une peut être déduite de l'autre soit par rotation de 180° soit par symétrie de miroir (Figure 3.5). Les défauts ainsi créés par modification structurale de l'arrangement du cristal lors de la croissance de la structure de $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ sont localisés soit dans un même domaine soit sur la ligne de raccordement des domaines (Figure 3.6).

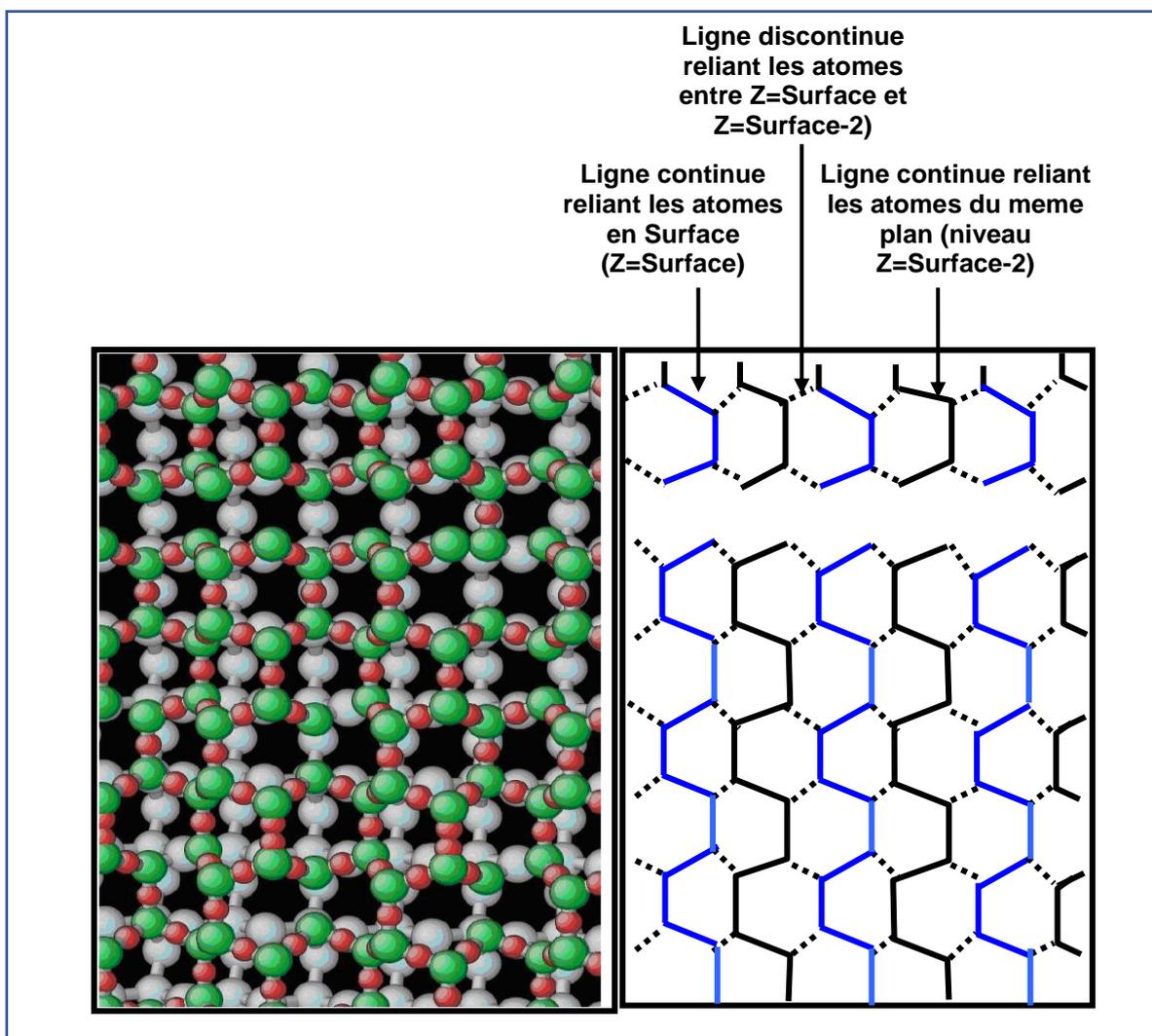


Figure 3.5 : Représentation plane de la forme structurale du SiO_2 (hexagonale - tridymite) obtenue par Simulation KMC de l'oxydation thermique du silicium.

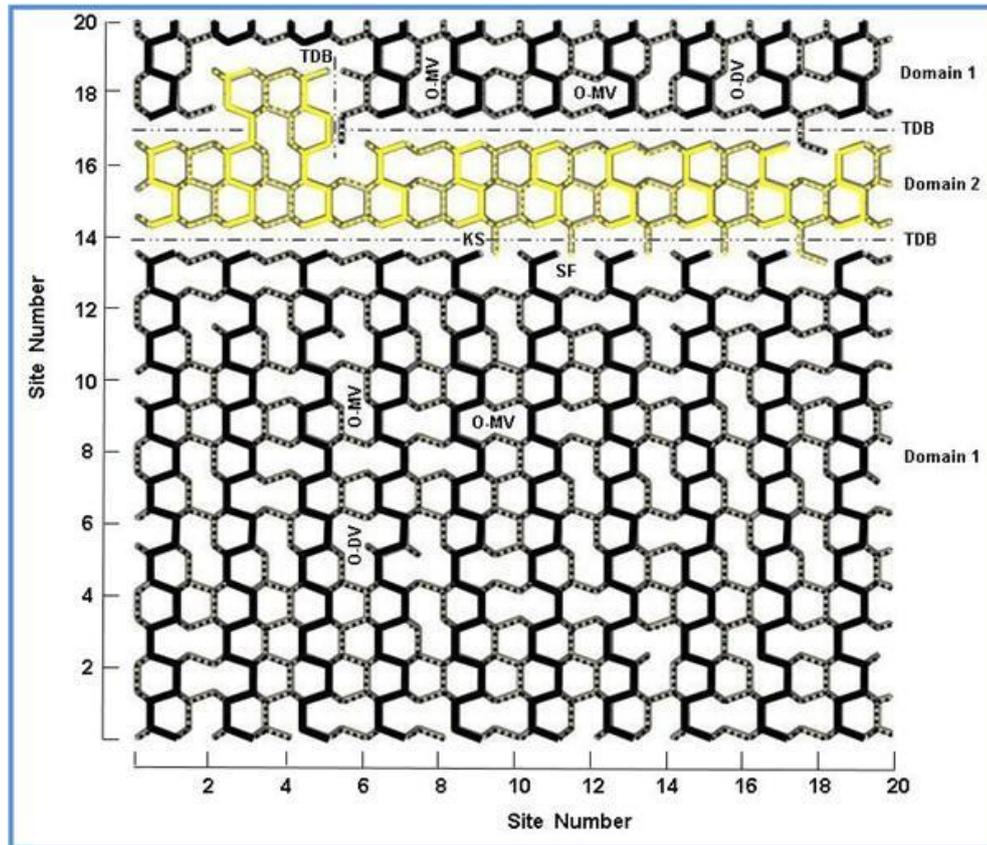


Figure 3.6 : Représentation 2D multi-échelle de la structure de la surface de croissance $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$ (tridymite- β). Modèle simplifié de la structure hexagonal du SiO_2 (tridymite- β) en fin de simulation Monte Carlo Cinétique.

3.4. Formation des Défauts par Simulation KMC

On peut classer tous les types d'imperfections, observées dans la croissance SiO_2/Si par simulation Monte Carlo, en défauts ponctuels (lacune d'oxygène, lacune de silicium, les interstitiels ...), linéaire (fissures et dislocations), en volume (joint de grains).

Nous voudrions insister dans ce travail sur les lacunes et rappeler brièvement sur le tableau 1 les différentes configurations de lacunes d'oxygènes. Apparemment les lacunes d'oxygènes prennent naissance dans les monocouches sous-jacentes à la surfaces de manière indépendante les unes des autres. Une ou deux lacunes isolées en oxygène (Oxygen Mono-Vacancy =MVO ; Oxygen BiVacancy=BVO), ou un amas (une ensemble de lacunes).

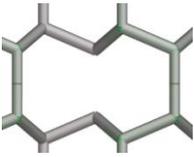
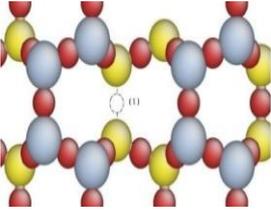
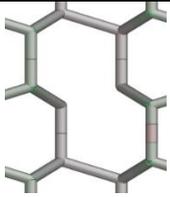
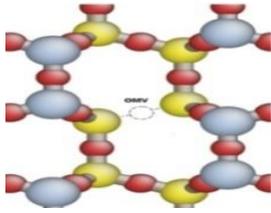
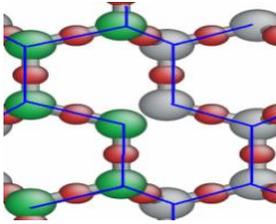
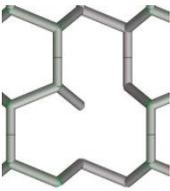
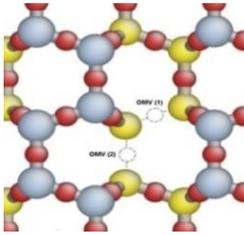
Type de défauts	Géométrie	Structure atomique du défaut
Une seule Lacune d'oxygène (OMV) située sur une seule monocouche (1ML) de SiO ₂		
		
Une seule Lacune d'oxygène (OMV) située entre deux monocouches (2ML) de Si-Si		
Deux Lacunes d'oxygènes (ODV) sur la même monocouche (1ML) de SiO ₂		

Tableau 3.1 : Défauts Intra-domaine (en particulier les lacunes d'oxygènes) vue par OXCAD sur la surface SiO₂/Si(100)_{2x1}. OMV :Oxygen MonoVacancy ; ODV: Oxygen Divacancy. 1ML : one MonoLayer ; 2ML = two MonoLayers [5].

La présence de concentrations notables de lacunes d'oxygène dans un cristal peut en modifier les propriétés physiques. Le Chapitre 4 aborde le rôle joué par les lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques des dispositifs de type transistor MOS.

Bibliographie

[1] Estève, A., “Modélisation et Simulation Multi-Niveaux de l’Oxydation Thermique du Silicium Si (100) : de l’Echelle Atomique au Continuum”, Thèse de Doctorat de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, (Janvier 2000) N° d’ordre 3604.

[2] Estève, A., DjafariRouhani, M., Estève, D., « First principle calculation of oxygen adsorption on a (1 0 0) silicon surface: First stages of the thermal oxidation » *Computer Mater. Sci.* 10 (1998), 94p.

[3] Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., “Monte Carlo Study of the initial State of the silicon Oxidation at the Atomic Scale” , *Materials Reseach Society San Francisco, CA*, (1999); and *J. Non-Crystal. Solids.* 245 (1999), 150-153.

[4] Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., « Modelling of the silicon (100) thermal oxidation: from quantum to macroscopic formulation », *Mater. Sci. in Semiconductor Processing* 3, (2000), 47p.

[5] Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Hemeryck, A., Lanthony, C., Mastail, C., Djafari Rouhani, M., « Defect generation during silicon oxidation : A Kinetic Monte Carlo study », *Thin Solid Films*, 520 (2012), 4734-4740.

CHAPITRE 4

Etudes des défauts de lacunes d'oxygènes et leurs effet sur les propriétés du réseau

4.1 Introduction

Les lacunes d'oxygène dans les couches minces sont le type de défauts prédominants, et les atomes de silicium interstitiels peuvent facilement diffuser vers la surface et y être oxydés.

4.2. Classement des types de lacunes d'Oxygène [1-2]

Ces lacunes sont classées comme suit:

- ✓ **Lacunes de Volume:** sont des lacunes à l'intérieur du réseau, elles agissent en tant que donneurs d'électron avec des niveaux d'énergie, situé dans la bande interdite à environ 0,1 eV en dessous de la bande de conduction, et sont associés aux atomes de silicium ionisés. Ce type de lacunes accroît considérablement la conductivité et régie les propriétés électriques du matériau.
- ✓ **Lacunes superficielles:** sont des lacunes en oxygène située à la surface du matériau. En présence de ce type de défaut; des niveaux d'énergie donneurs apparaissent dans la bande interdite se trouvant très proche de la bande de valence.

Les lacunes d'oxygène dans les couches d'oxyde de silicium permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n [1-3]. La concentration des électrons dans le SiO₂ pur résulte principalement d'un manque de stoechiométrie, qui crée des états électroniques supplémentaires de type donneur à l'intérieur de la bande interdite. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède deux électrons qui peuvent se fixer sur des atomes de silicium Si⁴⁺, ils deviennent alors Si²⁺ et se comportent comme des donneurs d'électrons. Cela veut dire que la conductivité du SiO₂ dépend de l'existence des états donneurs proche de la bande de conduction formée par la vacance d'oxygène.

Lorsque le SiO₂ est parfaitement stoechiométrique, il se comporte comme un isolant à température ambiante..

La particularité d'un système de type SiO₂/Si consiste dans l'assemblage de deux matériaux différents. Par conséquent, un nouvel élément apparaît : l'interface entre les deux constituants. Les deux réseaux atomiques doivent s'adapter l'un à l'autre. Il a été montré qu'à l'interface il existe deux régions distinctes :

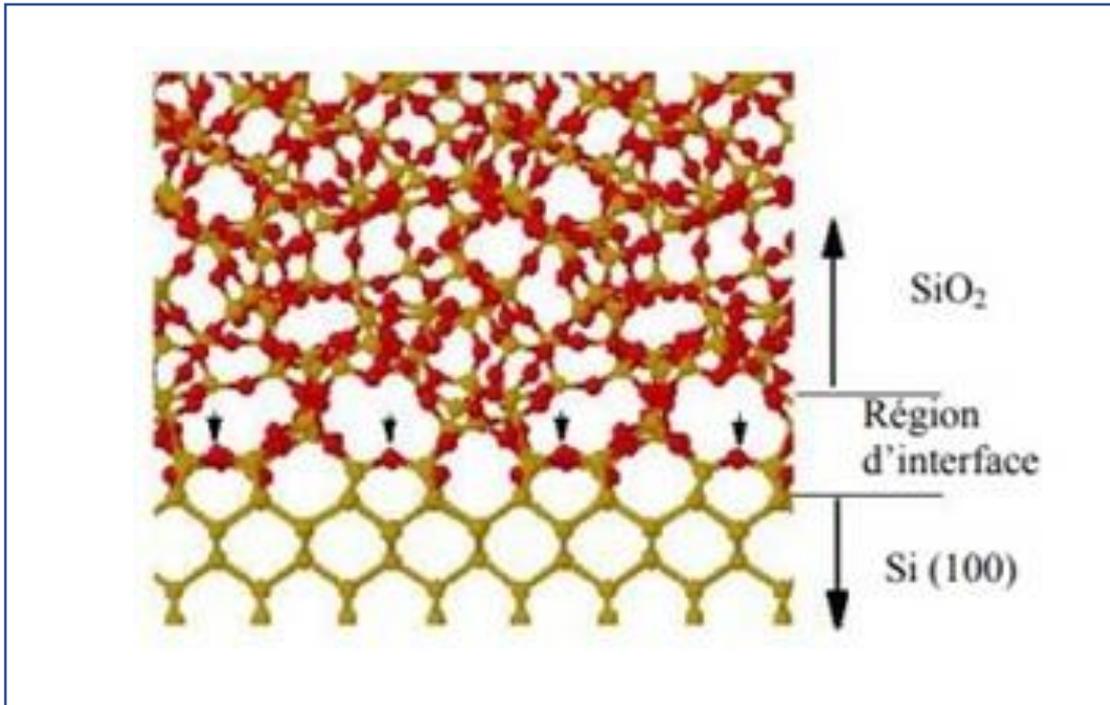


Figure 4.1 : Structure d'Interface SiO₂/Si après oxydation thermique du silicium[2 ,3 ,12]

- ✓ L'interface dans la région la plus proche du Si consiste en quelques couches atomiques qui contiennent des atomes de Si dans des états intermédiaires d'oxydation Si¹⁺ Si₂O, Si²⁺ SiO, Si³⁺ Si₂O₃.
- ✓ Une deuxième région s'étend sur environ 10 Å dans la couche de SiO₂. Dans cette région SiO₂ est compressé afin d'adapter la densité des atomes de Si dans le SiO₂.

Une définition pour l'interface s'impose : c'est la couche qui contient des atomes de Si dans des états d'oxydation intermédiaire, c.a.d. SiO_x avec des lacunes d'oxygène parmi d'autres défauts du à la contrainte de SiO₂ sur Si

4.3. Effet des lacunes d'Oxygène sur le réseau cristallin du matériau :

4.3.1. Potentiel Coulombien périodique du réseau:

En général, des défauts du type lacunes, amas de lacunes, cavités et dislocations entraînent l'apparition de puits de potentiels qui agissent comme des pièges. Néanmoins, le puits de potentiel attribué à la lacune pourra être tempéré par la charge de ces défauts .

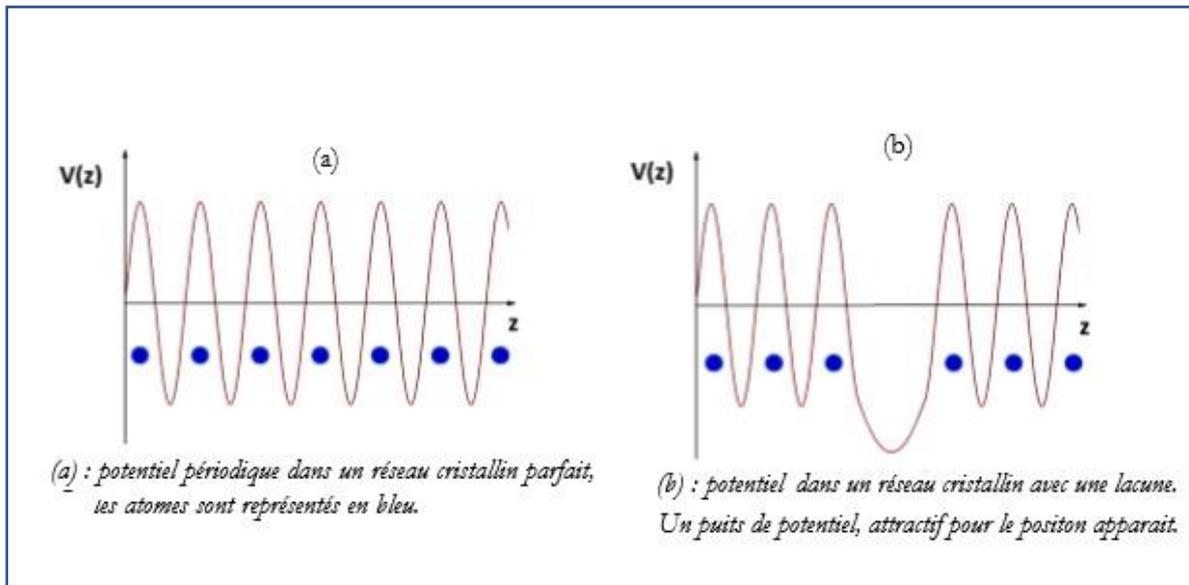


Figure 4.2: Schéma du Potentiel cristallin (a) idéal sans défauts, (b) avec défaut de lacune d'oxygène [1]

Les défauts, comme les lacunes, amas de lacunes, cavités... sont des pièges caractérisés par une énergie de liaison de l'ordre de 1 à 2 eV et par suite un faible taux de dépiégeage.

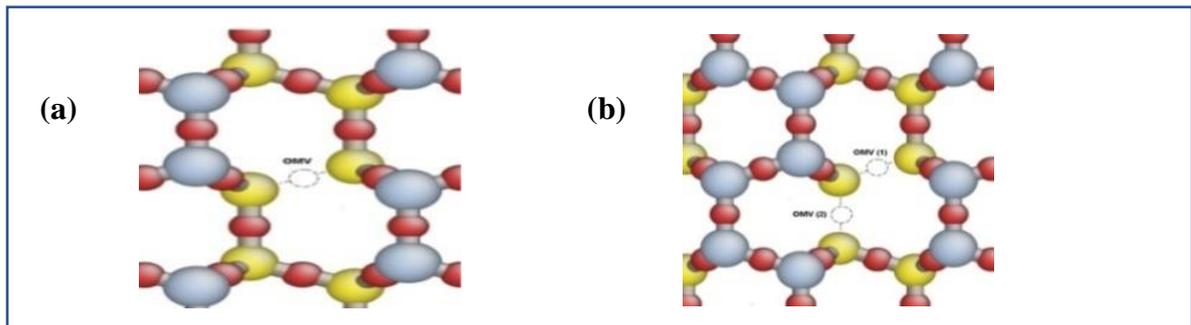


Figure 4.3 : Les configurations des lacunes d'oxygène obtenues par simulation KMC de la croissance de couches minces de SiO₂ par Oxydation Thermique Sèche du Silicium Si(100) [12]
 (a) Une Lacune d'oxygène ; (b) Amas de lacunes d'oxygène

Le piégeage dépend du type de défaut en présence et, bien entendu augmente, en cas de présence de défauts types lacunes d'oxygènes « pièges profonds ». Néanmoins, dans le cas de matériaux semi-conducteurs ou isolants, le piégeage n'est pas uniquement dépendant du type de défaut en présence, mais également de la température et de la charge des défauts.

4.3.2. Effet des lacunes d'Oxygène sur la structure de bandes du réseau :

Ces lacunes d'oxygène générées dans SiO₂, sont associées à des niveaux dans le gap du SiO₂. Ces lacunes augmentent la conduction du fait qu'elles créent sous la bande de

conduction des niveaux qui s'ionisent et libèrent des électrons en rendant le matériau semi-conducteur type n.

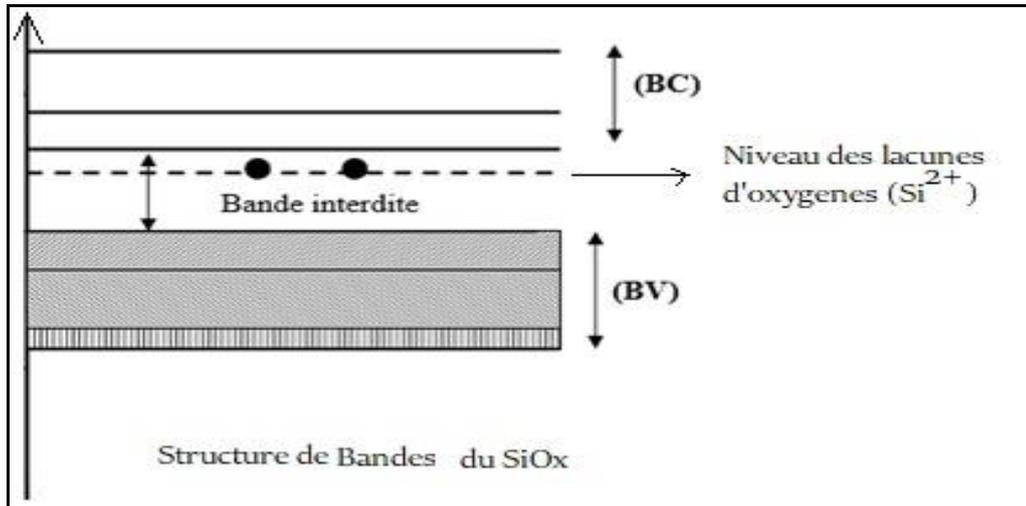


Figure 4.4: Schéma de la structure de bande d'un SiOx : Semiconducteur type n [1-3]

La conductivité électrique de ce matériau de type n est due essentiellement à la non stœchiométrie de ces matériaux sous forme de couches minces dans lesquelles appariassent des lacunes d'oxygène lors de leur synthèse..

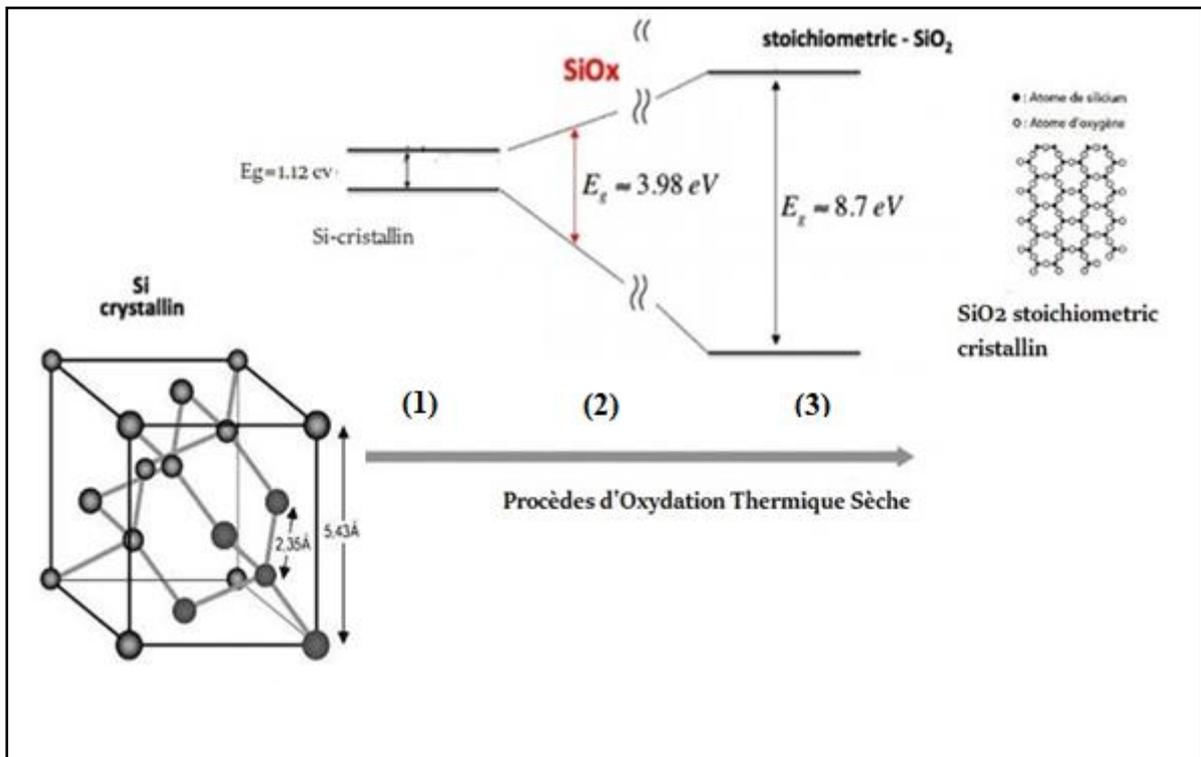


Figure 4.5: Schéma représentant l'évolution de la structure de bande d'un cristal au cours de l'oxydation thermique du silicium par l'oxygène : (1) Si (cristallin), (2) SiOx avec lacune d'oxygène, (3) SiO2 stoichiométrique [2-3]

4.5. Effet des lacunes d'Oxygène sur les propriétés électroniques des dispositifs de type transistor MOS [11]

Les performances électriques d'un transistor MOS sont directement liées aux propriétés électroniques des matériaux qui le composent

Cette partie aborde le rôle joué par les lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques des dispositifs de type transistor MOS. Un des critères de performance des transistors est d'avoir un couplage capacitif suffisamment élevé entre le canal et la grille des transistors.

4.5.1. Empilement SiO_2/Si et défauts de lacune d'Oxygène dans le transistor MOS :

Le transistor MOSFET, dit parfois MOS en abrégé, est la brique de base des circuits intégrés utilisés dans la microélectronique. Le dispositif, représenté schématiquement dans la Figure 1 A, est composé d'un substrat de silicium monocristallin, dopé p ou n, dans lequel sont implantés des contacts appelés sources et drains, constitués également de silicium, mais de dopage contraire au substrat. Entre la source et le drain, est localisée la grille, constituée traditionnellement de Si polycristallin (ou poly-Si) fortement dopé. Le film mince de silicium (150 à 300 nm) est séparé du substrat par une couche d'oxyde, traditionnellement du SiO_2 amorphe (20 Å).

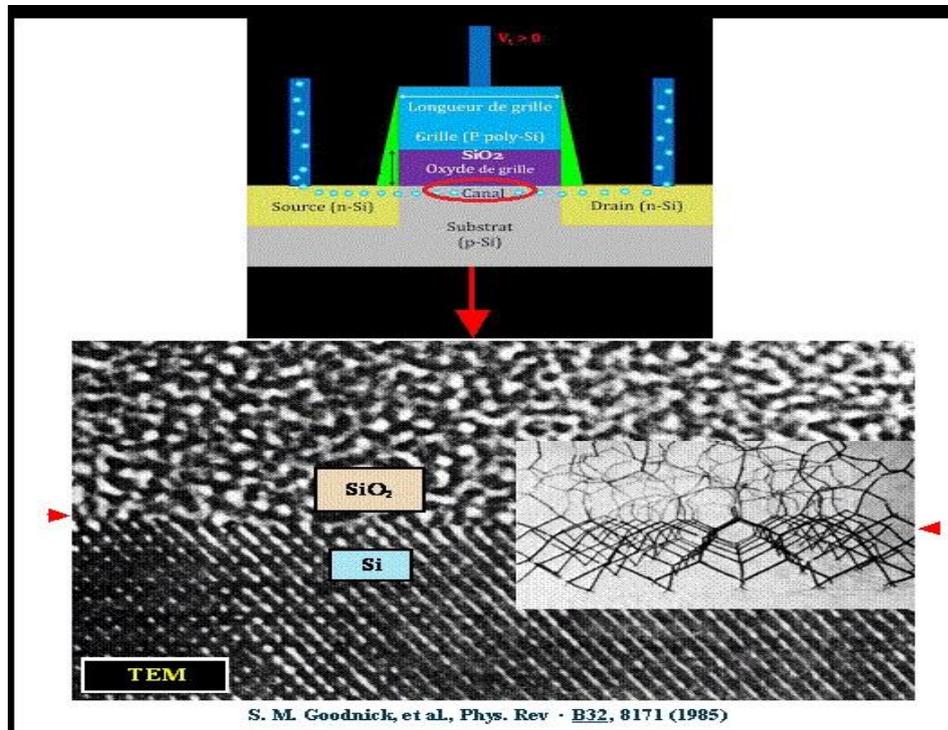


Figure 4.6. : représentation schématique d'un transistor MOSFET, avec l'image de la microscopie de l'interface SiO_2/Si et un schéma à l'échelle atomique des défauts d'interface. [1,3,11,12]

Pour chaque nouvelle technologie, les fabricants de circuits intégrés ont utilisé l'oxyde de silicium pour l'isolant de grille des transistors CMOS (Figure 4.6) . L'épaisseur d'oxyde a été réduite pour augmenter la capacité de la structure, mais ceci a conduit à une augmentation exponentielle des fuites (courant tunnel pour des épaisseurs de SiO₂ avoisinant 20 Å ou en dessous d'une épaisseur de 8 nm, l'oxyde tunnel en SiO₂ ne permet plus d'éviter les pertes de charge) d'où l'intérêt porté aux lacunes d'oxygène qui provient notamment des difficultés rencontrées lors de l'intégration de matériaux diélectriques dans un empilement du type transistor MOS.

4.5.2. Empilement utilisant des dielectriques high-k et défauts de lacune d'Oxygène

Dans les dernières technologies microélectroniques (depuis la génération de circuits 45 nm chez Intel et 28 nm chez les laboratoires STMicroelectronics) embarquent des transistors dont les isolants de grille sont des isolants à forte constante diélectrique (*high-k* en anglais) associés à des grilles métalliques.

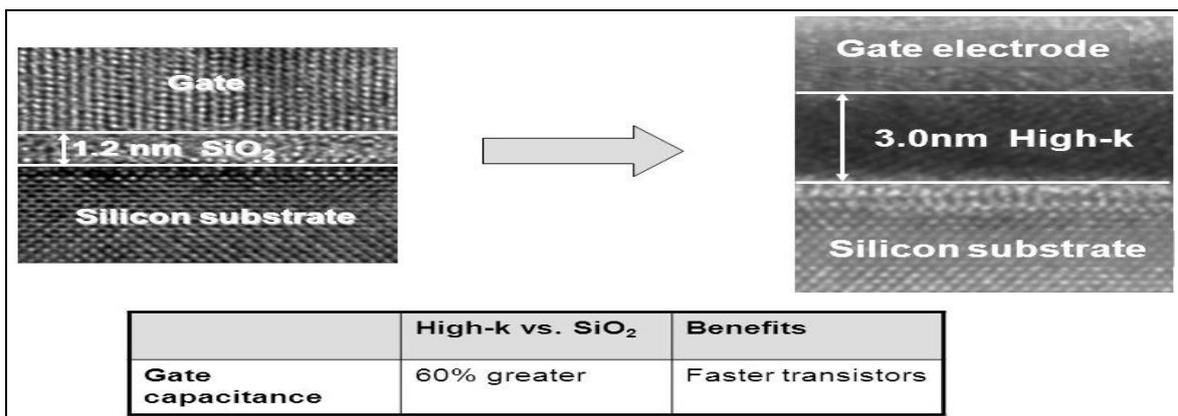


Figure 4.7 : Image obtenu par STM d'un empilement Si(substrat)/SiO₂/Gate et d'un empilement de remplacement Si(substrat)/HfO₂/Gate d'un transistor CMOS [7-10].

Si ce nouvel empilement permet d'augmenter l'épaisseur de l'isolant SiO₂ séparant le canal et la grille des transistors, ce qui permet de diminuer les courants de fuite tout en gardant un couplage capacitif C_{ox} suffisant, selon la formule suivante :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} S}{t_{ox}}$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{ox} la constante diélectrique de l'oxyde, S étant la surface des électrodes, et t_{ox} l'épaisseur de l'oxyde.

De nouvelles difficultés apparaissent comme le contrôle de la densité de défauts dans le diélectrique *high-k*. De fortes densités de défauts, comme des lacunes d'oxygène, conduisent généralement à la dégradation de la mobilité des porteurs de charge dans le canal des transistors par interaction électrostatique, voire au non-contrôle de la tension de seuil des transistors, ou à des problèmes de fiabilité.

Dans le cas du HfO_2 , la création des paires anion oxygène/lacune d'oxygène peut être assimilée à une rupture de la liaison chimique Hf-O assistée par le champ électrique et/ou la température. Le défaut de paire de Frenkel est la diffusion d'un atome en site interstitiel, formant ainsi une lacune d'oxygène. Il en résulte la formation d'une paire oxygène interstitiel/lacune d'oxygène.

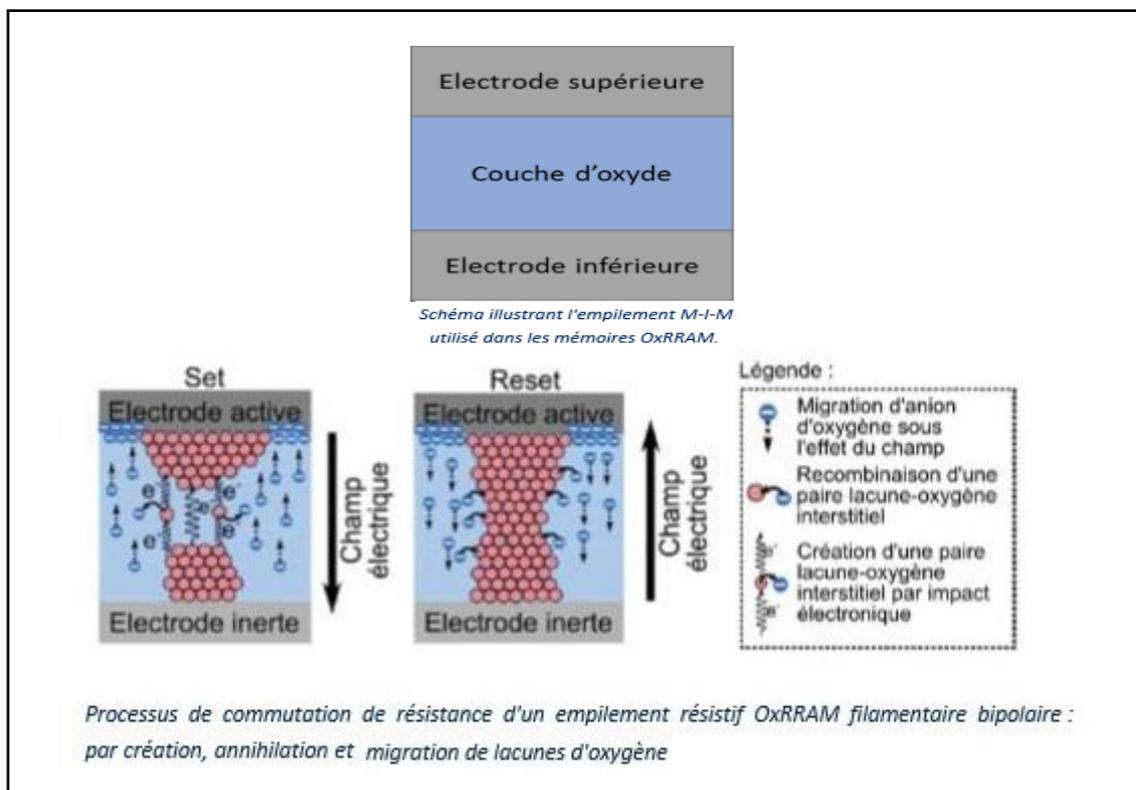


Figure 4.8. : Le mécanisme de Set est associé à la création de lacune d'oxygène et d'un chemin conducteur et le mécanisme de Reset à sa dissolution. Dans une structure M-etal-couche d'Oxyde-Metal [5 ; 7-10]

L'objectif de ce travail consiste à apporter des éléments de compréhension par rapport aux défauts de type lacune d'oxygène modifiant l'état physico-chimique lors des différentes étapes de fonctionnement d'un empilement ayant un Oxyde entre deux matériaux ; à l'échelle nanométrique (limite de la loi de Moore).

4.5.3. Cas de l'empilement Si(substrat) /SiO₂/Si du transistor CMOS

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de A. Ali-Messaoud [12]. En effet, lors du passage du courant (en général de quelques μA à quelques mA) dans le chemin de conduction de section nanométrique, une forte élévation de température est attendue (plusieurs centaines de degrés K) en raison de l'effet Joule. Or, l'élévation de la température entraîne une dégradation de l'oxyde qui peut en modifier les propriétés physiques. D'un point de vue thermodynamique, la variation de Température peut participer aux déplacements ioniques et à la formation de lacunes d'oxygène.

4.6. Empilement Metal- HfO₂-Metal

C'est le cas d'un flash mémoire (Figure ci-dessus) et ceci à l'échelle nanométrique définie par la taille du filament conducteur. Il a été montré par XPS que les défauts générés dans l'oxyde lors d'un claquage irréversible, ou partiellement réversible, induisent la formation d'états électroniques dans le gap. La microscopie MET a permis de montrer des déformations morphologiques importantes après claquage irréversible, avec des déplétions d'oxygène importantes.

4.7.Effet des lacunes d'oxygène sur le contrôle de la tension seuil des transistors [11]

Un transistor fonctionne typiquement avec une tension seuil de quelques centaines de millivolts à quelques volts selon les technologies et les applications, avec un contrôle à ± 10 mV. Cette faible tension permet de limiter la consommation électrique et l'échauffement du circuit intégré. La tension de seuil d'un transistor est également un paramètre clé pour la performance d'un circuit.

Les nombreuses recherches faites pour expliquer cette instabilité de la tension de seuil (se manifestant généralement par une valeur trop élevée) semblent converger vers un rôle important joué par les lacunes d'oxygène dans le matériau.

En effet les lacunes se chargent positivement de façon préférentielle. L'interface SiO₂/Si chargé par des lacunes d'oxygènes parmi d'autres défauts (figure ci-dessus), induit un changement de la quantité de charge Q_{ox} et donc de la capacité C_{ox} intervenant dans le calcul de la tension seuil du transistor .

4.8. Propriétés utilisées via les lacunes d'Oxygènes dans certains types d'Oxyde

4.8.1. Couches minces d'Oxyde de Zinc [5]

Dans les couches ZnO obtenues dans un intervalle de températures du substrat allant de 850 à 980 K, les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant. Dans cette étude, l'importance a été donnée à la variation de la luminescence verte dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) en fonction du traitement ultérieur dans une atmosphère d'hydrogène. Le défaut responsable de la luminescence verte dans ZnO est la lacune oxygène .

Récemment les capteurs de gaz optiques à base de nanostructures unidimensionnelles, comme les nanofils ou nanofibres ont attiré une attention considérable. Cette nouvelle technologie de détection présente de nombreux avantages par rapport aux capteurs planaires, comme une meilleure sensibilité et une réponse plus rapide, tout en conservant une immunité aux interférences électromagnétiques et un fonctionnement en toute sécurité dans une atmosphère explosive ou comburante et la possibilité de les contrôler à distance par des fibres optiques.

La plupart des capteurs de gaz optiques sont basés sur la détection de surface . Le dispositif optique est chimiquement modifié pour avoir des récepteurs ou des sites de liaisons sur la surface du nanofil qui peuvent se lier sélectivement avec la cible.

Les oxydes métalliques, en particulier le ZnO, dans certaines conditions de fabrication, peut présenter des défauts de surface liés à l'oxygène (lacune d'oxygène). Cela se traduit par un faible pic d'émission bleue à 465 nm, qui peut être exploité avec des dispositifs optoélectroniques pour détecter des gaz oxydants tel que le NO₂..

4.9. Couches minces de Dioxyde de Titane: TiO₂ [13]

Une variété de défauts peuvent composer la structure interne d'un cristal de TiO₂ réduit. Toutefois, les principaux types sont les lacunes d'oxygène doublement chargées et les atomes de Ti³⁺ et Ti⁴⁺ interstitiels. Ces défauts intrinsèques induisent un dopage de type n où la conductivité est proportionnelle au nombre de défauts. Cependant, lorsque la valeur critique de non-stoechiométrie atteint ($x \geq 0.001$), des déformations structurelles permanentes surviennent. Parmi ces transformations, l'on retrouve les transformations par plans de cisaillement qui mènent aux phases stables métalliques de Magnéli exprimées de la manière suivante, Ti_nO_{2n-1} avec $4 \leq n \leq 10$.

Bibliographie

- [1] Henry Mathieu, "Physique des semi conducteurs et des composants électroniques", quatrième édition 1998
- [2] P. V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A. M. Stoneham and A. L. Shluger « Oxygen vacancies in amorphous silica: structure and distribution of properties » , *Microelectronic Engineering* 80 (2005) 292–295
- [3] R. Arinero et al., Toward a better understanding of the nanoscale degradation mechanisms of ultra-thin SiO₂/Si films: Investigation of the best experimental conditions with a conductive-atomic force microscope, *Journal of Applied Physics* 110, 014304 (2011).
- [4] Abhishek Kumar ,” « leakage current controlling mechanism using high k dielectric + metal gate » , *International Journal of Information Technology and Knowledge Management* January-June 2012, Volume 5, No. 1, pp. 191-194.
- [5] Kroger F.A., Vink H.I., "The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS and ZnO", *J. Chem. Phys.*, Vol.22 (1954), pp. 250-252.
- [6] G. Bersuker et al., Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties, *Journal of Applied Physics* 110, 124518 (2011).
- [7] Tristan Dewol, “Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂”;these de Doctorat 2018 – Université de Toulouse.
- [8] T. Bertaud et al., Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes : Impact of the top electrode material, *Thin Solid Films* 520, 4551 (2012).
- [9] M. Azzaz et al., Improvement of performances HfO₂-based RRAM from elementary cell to 16 kb demonstrator by introduction of thin layer of Al₂O₃, *Solid-State Electronics* 125, 182 (2016).
- [10] H.S. Baik, et al., Interface structure and non-stoichiometry in HfO₂ dielectrics, *Applied Physics Letters*, 85, 672 (2004).
- [11] A. Benoist ., 28nm advanced CMOS resistive RAM solution as embedded nonvolatile memory, in *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings* (2014).
- [12] Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Hemeryck, A., Lanthony, C., Mastail, C., Djafari Rouhani, M., « Defect generation during silicon oxidation : A Kinetic Monte Carlo study », *Thin Solid Films*, 520 (2012), 4734-4740.
- [13] G. Bertoni et al., Quantification of crystalline and amorphous content in porous TiO₂ samples from electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy* 106, 630 (2006).

Conclusion Générale et Perspectives

Parmi les trois chemins majeurs se présentant pour le futur, c'est-à-dire continuer la réduction des dimensions en utilisant le SiO₂, changer le type d'oxyde ou modifier la structure du MOSFET, la technologie du silicium semble toujours être d'actualité.

Face aux nouvelles technologies qui n'ont pas encore fait leurs preuves et aux procédés de fabrication non prêts, le dioxyde de silicium semble devoir rester encore de nos jours et plus que jamais dans ce contexte de performance, le diélectrique de choix.

Au vu de l'importance du rôle joué par ce matériau, il s'avère donc indispensable de bien contrôler ses propriétés optiques et physico-chimiques. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de mémoire, qui a été consacré à l'étude des défauts de lacunes d'oxygènes dans les couches minces de SiO₂/Si(100) via un simulateur OXCAD basé sur la méthode de KMC.

Les configurations obtenues des lacunes sont similaires à celles vues dans d'autres oxydes aussi utiles que le SiO₂ telle que le ZnO, le TiO₂ et le HfO₂.

Cette étude a montré que les défauts peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés d'un oxyde en le transformant en capteur optique comme par exemple le ZnO, en semiconducteur comme le SiO₂, ..etc

Dans le cas nocif, les défauts peuvent être étudiés et traités à l'échelle atomique via un simulateur KMC à base d'algorithme utilisant les méthodes stochastiques non coûteuse en terme de moyen informatique

Bibliographie

Chapitre 1

- [1] Maurice Van Meerssche & Janine Feneau Dupont « Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale », 3eme Edition Peeters.
- [2] Charles Kittel, « Physique de l'état solide » 8eme édition Dunod.
- [3] Aldja Taibi & Khadidja Moussaoui « Chimie Minérale » – Edition Office des Publications Universitaires Algerie 1983.
- [4] B.Loegel & F.Gautier "« Origine de la résistivité dans le cobalt et ses alliages dilues » Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 32, Issue 12, 1971, Pages 2723-2735 .

Chapitre 2

- [1] A. Ali-Messaoud , « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces des hétérostructures par simulation de la croissance heteroépitaxique » Thèse de doctorat d'état, université de Blida 1 ; 2012
- [2] A. Ali-Messaoud , « Modélisation et simulation, à l'échelle atomique, de la croissance cristalline d'une couche de GaAs/GaAs(100) par épitaxie par jet moléculaire M Etude phénoménologique » Mémoire de Magister, Université de Blida 1, 1997
- [3] E. A. Irene, « Silicon Oxidation Studies: Some Aspects of the Initial Oxidation Regime» , Journal of The Electrochemical Society 125, 1708 (1978).
- [4] H. Z. Massoud, « Thermal Oxidation of Silicon Dry Oxygen - Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants », J. D. Plummer and E. A. Irene, Journal of The Electrochemical Society 132, 1745 (1985).
- [5] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, « Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhanced in the Thin Regime - I. Experimental Results » , Journal of The Electrochemical Society 132, 2685 (1985).
- [6] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, « Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime - II. Physical Mechanisms » , Journal of The Electrochemical Society 132, 2693 (1985).

Chapitre 3

- [1] Estève, A., "Modélisation et Simulation Multi-Niveaux de l'Oxydation Thermique du Silicium Si (100) : de l'Echelle Atomique au Continuum", Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, (Janvier 2000) N° d'ordre 3604.
- [2] Estève, A., DjafariRouhani, M., Estève, D., « First principle calculation of oxygen adsorption on a (1 0 0) silicon surface: First stages of the thermal oxidation » Computer Mater. Sci. 10 (1998), 94p.

[3] Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., “Monte Carlo Study of the initial State of the silicon Oxidation at the Atomic Scale” , Materials Research Society San Francisco, CA, (1999); and J. Non-Crystal. Solids. 245 (1999), 150-153.

[4] Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., « Modelling of the silicon (100) thermal oxidation: from quantum to macroscopic formulation », Mater. Sci. in Semiconductor Processing 3, (2000), 47p.

[5] Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Hemeryck, A., Lanthony, C., Mastail, C., Djafari Rouhani, M., « Defect generation during silicon oxidation : A Kinetic Monte Carlo study », Thin Solid Films, 520 (2012), 4734-4740.

Chapitre 4

[1] Henry Mathieu, "Physique des semi conducteurs et des composants électroniques", quatrième édition 1998

[2] P. V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A. M. Stoneham and A. L. Shluger « Oxygen vacancies in amorphous silica: structure and distribution of properties » , Microelectronic Engineering 80 (2005) 292–295

[3] R. Arinero et al., Toward a better understanding of the nanoscale degradation mechanisms of ultra-thin SiO₂/Si films: Investigation of the best experimental conditions with a conductive-atomic force microscope, Journal of Applied Physics 110, 014304 (2011).

[4] Abhishek Kumar ,” « leakage current controlling mechanism using high k dielectric + metal gate » , International Journal of Information Technology and Knowledge Management January-June 2012, Volume 5, No. 1, pp. 191-194.

[5] Kroger F.A., Vink H.I., "The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS and ZnO", J. Chem. Phys., Vol.22 (1954), pp. 250-252.

[6] G. Bersuker et al., Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties, Journal of Applied Physics 110, 124518 (2011).

[7] Tristan Dewol, “Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂”;these de Doctorat 2018 – Université de Toulouse.

[8] T. Bertaud et al., Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes : Impact of the top electrode material, Thin Solid Films 520, 4551 (2012).

[9] M. Azzaz et al., Improvement of performances HfO₂-based RRAM from elementary cell to 16 kb demonstrator by introduction of thin layer of Al₂O₃, Solid-State Electronics 125, 182 (2016).

[10] H.S. Baik, et al., Interface structure and non-stoichiometry in HfO₂ dielectrics, Applied Physics Letters, 85, 672 (2004).

- [11] A. Benoist ., 28nm advanced CMOS resistive RAM solution as embedded nonvolatile memory, in IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings (2014).
- [12] Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Hemeryck, A., Lanthony, C., Mastail, C., Djafari Rouhani, M., « Defect generation during silicon oxidation : A Kinetic Monte Carlo study », Thin Solid Films, 520 (2012), 4734-4740.
- [13] G. Bertoni et al., Quantification of crystalline and amorphous content in porous TiO₂ samples from electron energy loss spectroscopy, Ultramicroscopy 106, 630 (2006).

Annexe A

Table des 230 groupes spatiaux
Tables Internationales de Cristallographie

• TRICLINIQUE

1 : P1
 $\bar{1}$: P $\bar{1}$

• MONOCLINIQUE

2 : P2 P2₁ C2
m : Pm Pc Cm Cc
2/m : P2/m P2₁/m C2/m P2/c P2₁/c C2/c

• ORTHORHOMBIQUE

222 : P222 P222₁ P2₁2₁2 P2₁2₁2₁ C222₁ C222 F222 I222
I2₁2₁2₁
mm2 : Pmm2 Pmc2₁ Pcc2 Pma2 Pca2₁ Pnc2 Pmn2₁ Pba2
Pna2₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2
Aba2 Fmm2 Fdd2 Im2 Iba2 Ima2
mmm : Pmmm Pnnn Pccm Pban Pmma Pnna Pmna Pcca
Pbam Pccn Pbcm Pnm Pmmn Pbcn Pbca Pnma
Cmcm Cmca Cmmm Cccm Cmma Ccca Fmmm Fddd
Ibmm Ibam Iba Imma

• QUADRATIQUE

4 : P4 P4₁ P4₂ P4₃ I4 I4₁
 $\bar{4}$: P $\bar{4}$ I $\bar{4}$
4/m : P4/m P4₂/m P4/n P4₂/n I4/m I4₁/a
422 : P422 P4₂2₁2 P4₁22 P4₁2₁2 P4₂22 P4₂2₁2 P4₃22 P4₃2₁2
I422 I4₁22
4mm : P4mm P4bm P4₂cm P4₂nm P4cc P4nc P4₂mc P4₂bc
I4mm I4cm I4₁md I4₁cd
 $\bar{4}2m$: P $\bar{4}2m$ P $\bar{4}2c$ P $\bar{4}2_1m$ P $\bar{4}2_1c$ P $\bar{4}m2$ P $\bar{4}c2$ P $\bar{4}b2$ P $\bar{4}n2$
I $\bar{4}m2$ I $\bar{4}c2$ I $\bar{4}2m$ I $\bar{4}2d$
4/mmm : P4/mmm P4/mcc P4/nbm P4/nnc P4/mbm P4/mnc P4/nmm P4/ncc
P4₂/mmc P4₂/mcm P4₂/nbc P4₂/nnc P4₂/mbc P4₂/mnm P4₂/nmc P4₂/ncc
I4/mmm I4/mcm I4₁/amd I4₁/acd

• TRIGONAL

3 : P3 P3₁ P3₂ R3
 $\bar{3}$: P $\bar{3}$ R $\bar{3}$
32 : P312 P321 P3₁12 P3₁21 P3₂12 P3₂21 R32
3m : P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
 $\bar{3}m$: P $\bar{3}m1$ P $\bar{3}1c$ P $\bar{3}m1$ P $\bar{3}c1$ R $\bar{3}m$ R $\bar{3}c$

• HEXAGONAL

6 : P6 P6₁ P6₅ P6₂ P6₄ P6₃
 $\bar{6}$: P $\bar{6}$
6/m : P6/m P6₃/m
622 : P622 P6₁22 P6₅22 P6₂22 P6₄22 P6₃22
6mm : P6mm P6cc P6₂cm P6₃mc
 $\bar{6}m2$: P $\bar{6}m2$ P $\bar{6}c2$ P $\bar{6}2m$ P $\bar{6}2c$
6/mmm : P6/mmm P6/mcc P6₃/mcm P6₃/mmc

• CUBIQUE

23 : P23 F23 I23 P2₁3 I2₁3
m3 : Pm3 Pn3 Fm3 Fd3 Im3 Pa3 Ia3
432 : P432 P4₃32 F432 F4₁32 I432 P4₃32 P4₁32 I4₁32
 $\bar{4}3m$: P $\bar{4}3m$ F $\bar{4}3m$ I $\bar{4}3m$ P $\bar{4}3n$ F $\bar{4}3c$ I $\bar{4}3d$
m3m : Pm3m Pn3n Pm3n Pn3m Fm3m Fm3c Fd3m Fd3c
Im3m Ia3d

Annexe B

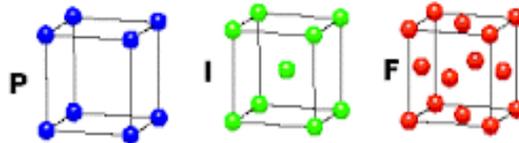
Réseaux de Bravais

	réseau de Bravais (motif à symétrie sphérique)	structure cristalline (motif à symétrie arbitraire)
Nombre de groupes ponctuels :	7 (« les 7 systèmes cristallins »)	32 (« les 32 groupes ponctuels cristallographiques »)
Nombre de groupes d'espace :	14 (« les 14 réseaux de Bravais »)	230 (« les 230 groupes d'espace »)

Cubique

$$a = b = c$$

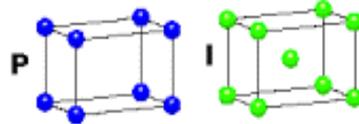
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Quadratique

$$a = b \neq c$$

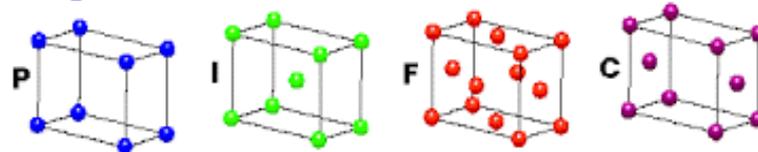
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

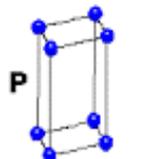


Hexagonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

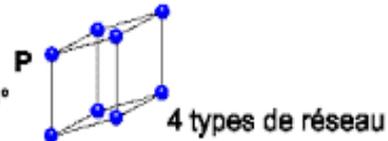
$$\gamma = 120^\circ$$



Trigonal

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



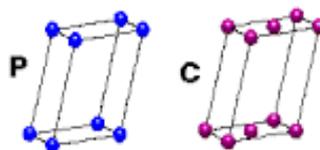
4 types de réseau

Monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

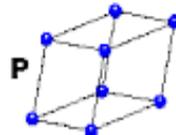
$$\beta \neq 120^\circ$$



Triclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 types de réseau

- P Primitif
- I centré
- F toutes faces centrées
- C 1 face centrée

+ 7 systèmes cristallins
= 14 réseaux de BRAVAIS

Annexe C

Structure Cristalline : Réseau, base, nœud et maille

