



**HAL**  
open science

# Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat

Aude Brevet

► **To cite this version:**

Aude Brevet. Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat. Matériaux. Université de Bourgogne, 2006. Français. NNT : . tel-00011989

**HAL Id: tel-00011989**

**<https://theses.hal.science/tel-00011989v1>**

Submitted on 20 Mar 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.

Université de Bourgogne  
École doctorale Carnot  
U.F.R. Sciences et Techniques

# THÈSE de DOCTORAT

Mention Sciences  
Spécialité Chimie-Physique

par

**Aude BREVET**

**Les premiers instants de la croissance  
de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD :  
caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat**

soutenue le 13 janvier 2006 devant le jury composé de :

- M. BERTRAND Gilles, Professeur, LRRS, Dijon (Président)
- M. ESNOUF Claude, Professeur Émérite, GEMPPM-INSA, Lyon (Examineur)
- Mme. GAUTIER-SOYER Martine, CEA-DSM-DRECAM-SPCSI, Saclay (Rapportrice)
- M. IMHOFF Luc, Maître de Conférences, LRRS, Dijon (co-Directeur de thèse)
- M. LE NORMAND François, Directeur de Recherches CNRS, IPCMS, Strasbourg (Rapporteur)
- Mme. MARCO DE LUCAS Carmen, Professeur, LRRS, Dijon (Directrice de thèse)
- M. MARTIN François, CEA-DRT-LETI/DST, Grenoble (Invité)

# Avant-propos

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, UMR 5613 CNRS-Université de Bourgogne. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. Bertrand, directeur du LRRS, de m'avoir accueillie dans ce laboratoire, ainsi que de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame M. Gautier-Soyer du CEA-DSM-DRECAM-SPCSI à Saclay et à Monsieur F. Lenormand, Directeur de Recherches CNRS à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je souhaite leur témoigner ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont montré à juger mon travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance particulière à Monsieur C. Esnouf, Professeur Émérite du Groupe d'Étude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux de l'Institut National Polytechnique de Lyon, pour avoir participé en tant qu'examineur à mon jury de thèse et pour avoir gracieusement porté son attention sur mon travail en diverses occasions.

Aux membres du jury précités et à Monsieur F. Martin du CEA-DRT-LETI/DST à Grenoble, membre invité, j'adresse mes remerciements pour les propos scientifiques enrichissants que nous avons échangés.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Madame C. Marco de Lucas et Monsieur L. Imhoff, mes directeurs de thèse, ainsi qu'à Madame S. Bourgeois, directrice de l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques du LRRS, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe et pour la confiance qu'ils m'ont accordée et manifestée tout au long de ce travail.

De très chaleureux et profonds remerciements vont également à l'ensemble des personnes avec qui j'ai travaillé pour mener à bien cette étude et qui ont su me faire partager avec une très grande sympathie leurs connaissances et leurs compétences dans leur domaine respectif : Paul-M. Péterlé, Luc Imhoff, Bruno Domenichini, Sylvie Bourgeois, Carmen Marco de Lucas et Valérie Potin de l'équipe SIOM, Olivier Heintz (SIMS, XPS,

AES), Philippe Dufour et Rémi Chassagnon (TEM), Claudie Josse-Courty (MEB) et Marie Mesnier (XRD) du service commun d'analyse, Michel Brion, Emmanuel Couqueberg, Claude Lauprêtre et Stéphane Maître des ateliers de mécanique et d'électronique du LRRS ; Marco Sacilotti (CVD), Colette Dumas (CVD) et Eric Lesniewska (AFM) du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne et François Fabreguette (CVD, XRR), ancien docteur de ce laboratoire puis chercheur à l'Université de Boulder, USA.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mon estime les plus sincères à Luc, pour la confiance et le soutien qu'il m'a manifestés en toute occasion et le plaisir que j'ai eu à travailler et à enseigner avec lui.

Outre l'aspect professionnel, je tiens à témoigner tout mon attachement aux personnes du LRRS que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours des cinq années passées au laboratoire : Luc, Carmen, Bruno, Sylvie, Valérie, les permanents déjà cités de l'équipe SIOM, ainsi que Peter, Michel et Gilles ; Jérôme G., Gaël, Cédric, Véronique, Marie, Alexis, Lionel, Jérôme P., Aura, Guillaume, Béa, Allan, Vincent, Thomas, Jens et Mickaël, les thésards, post-docs et stagiaires de passage dans l'équipe ; Luc, Jean-Philippe, Hélène, Marta, Philippe, Maciej, Laure, Lan-Tâm, Yannick, Lin, Christophe, Georgiana, Sandrine, les non-permanents du rez-de chaussée ; Franck, Edith, Armelle, Elodie, Nicolas, Seb P., Seb. G., Véronique, Gwen, Magda, Vincent, Anne, Fred..., ceux des étages supérieurs, et Rémi, Claudie, Marie, Stéphane, Claude F., Claude L., Emmanuel, Michel B., Karine, Sandrine, Sylvie P., Isabelle, André, Danièle, Agnès, Sylvie L., Martine, Denis, Vincent, Sébastien, Lucien..., les permanents de "tous étages". En somme, un bon nombre des forces en présence durant ces années, que je tenais à remercier pour l'ambiance conviviale et amicale dans laquelle j'ai évolué.

Enfin, j'ai eu l'immense bonheur de travailler avec Olivier Heintz et Paul-M. Péterlé. Chacun d'eux m'a transmis son savoir et son expérience avec infiniment de générosité et de gentillesse et a contribué de façon certaine à l'aboutissement de ce travail. Ecrire en seulement quelques lignes toute l'importance de ce que chacun m'a apporté d'un point de vue professionnel et personnel serait réducteur. Qu'ils m'en excusent et acceptent que, simplement, je leur témoigne ici toute mon amitié.

*À mes parents et à mon frère pour m'avoir accompagnée jusqu'ici...*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Contexte et motivations de l'étude</b>	<b>10</b>
1.1 La technique MOCVD . . . . .	10
1.1.1 La technique CVD . . . . .	10
1.1.2 La spécificité de la technique MOCVD . . . . .	11
1.2 Le système TiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	11
1.2.1 Les applications . . . . .	11
1.2.2 Les structures cristallines . . . . .	12
1.2.3 Le précurseur métalorganique de TiO <sub>2</sub> utilisé . . . . .	12
1.3 La formation d'un film mince par CVD/MOCVD . . . . .	13
1.3.1 Principe . . . . .	13
1.3.2 Etat d'avancement de la recherche . . . . .	14
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>17</b>
2.1 Le dispositif expérimental d'élaboration et de caractérisation <i>in situ</i> . . . .	17
2.1.1 La chambre d'élaboration MOCVD . . . . .	19
2.1.1.1 Le réacteur . . . . .	20
2.1.1.2 Le système de chauffage . . . . .	21
2.1.1.3 Le système d'introduction des réactifs . . . . .	23
2.1.1.4 Le spectromètre de masse en phase gazeuse . . . . .	23
2.1.2 L'analyse de surfaces <i>in situ</i> par spectroscopies électroniques . . . .	24
2.1.2.1 La spectroscopie d'électrons Auger (AES) . . . . .	24
2.1.2.2 La spectroscopie de photoémission X (XPS) . . . . .	27
2.1.2.3 L'XPS résolue angulairement (ARXPS) . . . . .	31
2.2 La caractérisation <i>ex situ</i> des films minces . . . . .	36
2.2.1 La microscopie électronique en transmission, conventionnelle (CTEM) et haute résolution (HRTEM), et la spectroscopie de rayons X dis- persive en énergie (EDX) . . . . .	37
2.2.2 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) . . . . .	38
2.2.3 La microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	38
2.2.4 La microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	39

2.2.5	La diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD) . . . . .	40
2.2.6	La spectroscopie Micro-Raman . . . . .	40
2.2.7	La réflectométrie de rayons X (XRR) . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Réalisation des dépôts : détermination des conditions expérimentales</b>	<b>43</b>
3.1	La préparation de la surface des substrats de silicium monocristallin Si(100)	43
3.1.1	L'élimination de l'oxyde natif . . . . .	44
3.1.2	Analyse de la chimie de surface des substrats . . . . .	44
3.2	Optimisation des conditions d'élaboration des films minces . . . . .	45
3.2.1	Mise en évidence de la croissance d'un film . . . . .	46
3.2.2	Contrôle de la stœchiométrie de l'oxyde de titane déposé . . . . .	47
3.2.3	Contrôle de l'homogénéité des films par AES . . . . .	48
3.2.4	Les conditions d'élaboration retenues . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Réactivité interfaciale du système TiO<sub>2</sub>/Si élaboré par MOCVD</b>	<b>55</b>
4.1	La réactivité aux premiers instants de la croissance . . . . .	55
4.1.1	Mise en évidence de l'oxydation du silicium . . . . .	55
4.1.1.1	La transition Si 2p . . . . .	57
4.1.1.2	Nature de l'oxyde de silicium . . . . .	59
4.1.2	La couche d'oxyde interfaciale . . . . .	62
4.1.2.1	Mise en évidence par ARXPS d'une structuration des films en deux couches . . . . .	62
4.1.2.2	Apport des techniques <i>ex situ</i> . . . . .	63
	Réflectométrie de rayons X . . . . .	63
	Microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie de rayons X dispersive en énergie	64
	Spectrométrie de masse d'ions secondaires . . . . .	67
4.2	La distribution des espèces cationiques au sein des films . . . . .	69
4.2.1	Le modèle ARXPS de calcul d'épaisseur d'un système "double cou- ches" . . . . .	69
4.2.2	La localisation du mélange cationique . . . . .	74
4.3	Mécanismes réactionnels . . . . .	78
4.3.1	La réactivité entre le précurseur et le substrat . . . . .	78
4.3.2	La formation du mélange cationique . . . . .	83
4.4	Conclusion . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Croissance cristalline par MOCVD de films de TiO<sub>2</sub> sur Si(100)</b>	<b>88</b>
5.1	Morphologie des films . . . . .	88
5.2	Structure cristalline des films . . . . .	92
5.3	Conclusion . . . . .	101

Conclusion générale	102
Annexe A : Paramètres ARXPS	106
Annexe B : Conditions d'élaboration des échantillons et caractérisations effectuées	108
Annexe C : Indexation d'un cliché de diffraction	109
Table des figures	113
Liste des tableaux	114
Publications	115
Bibliographie	126



# Introduction

L'élaboration de matériaux sous la forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Le revêtement des matériaux massifs par un film protecteur prévient leur dégradation, qu'elle soit d'origine chimique (corrosion, etc. . .) ou physique (usure, etc. . .). C'est le cas, par exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe. Dans d'autres circonstances, c'est l'obtention de films, dits actifs, qui est recherchée, avec des propriétés spécifiques pour l'optique ou la catalyse, par exemple. Enfin, l'utilisation de films minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, comme dans l'industrie microélectronique.

Les matériaux élaborés sous la forme de films minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du film, l'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface et à la croissance du film est donc essentielle. C'est dans ce but que le travail présenté a été réalisé.

D'un point de vue technologique et commercial, un intérêt croissant est porté à la technique de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métalorganique (*MOCVD*, pour *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*). Comme l'ensemble des techniques CVD, elle possède l'avantage par rapport aux techniques de dépôt physique en phase vapeur (*PVD*, pour *Physical Vapour Deposition*), de pouvoir recouvrir de plus grandes surfaces et ce, de manière conforme. Par ailleurs, contrairement aux techniques PVD, les techniques CVD ne nécessitent pas de travailler dans un environnement ultra haut vide (UHV). De plus, l'apport de la MOCVD, par comparaison avec la CVD classique des halogénures, réside quant à lui principalement en un abaissement de la température de croissance par l'utilisation de précurseurs de nature métalorganique.

Peu de travaux portant sur la compréhension des réactions de surface entre le précurseur et le substrat aux premiers instants de la croissance CVD, ou MOCVD, ont été

publiés jusqu'à ce jour. L'étude de la réactivité entre le matériau déposé et le substrat est pourtant très largement développée dans la littérature en ce qui concerne les techniques PVD. Les techniques d'analyse chimique de surfaces par spectroscopie électronique constituent des outils de caractérisation de choix pour l'étude de la modification de la surface du substrat et la création de l'interface, aux premiers stades de la croissance. L'utilisation de ces techniques *in situ* est relativement aisée dans le cas des dispositifs de dépôt PVD fonctionnant sous UHV. Par contre, dans le cas de réacteurs CVD ou MOCVD, fonctionnant loin des conditions UHV, à la pression atmosphérique ou à faibles pressions, la mise en place de ces techniques d'analyse de surfaces sous UHV est rendue difficile par l'atmosphère réactive présente au voisinage de l'échantillon. Dans ces conditions, le transfert de l'échantillon depuis le réacteur MOCVD vers les dispositifs d'analyse de surfaces impose un passage à l'air.

L'exposition des films à l'air avant toute analyse de surfaces peut occasionner des modifications chimiques, telles qu'une oxydation ou l'adsorption d'espèces contaminantes. Afin d'éviter cela et de rendre possible l'analyse *in situ* des films par des techniques d'analyse de surfaces, un dispositif expérimental original a été conçu et réalisé au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. Cet ensemble expérimental couple un dispositif d'analyses chimiques de surfaces, fonctionnant sous UHV, à un réacteur MOCVD, permettant de réaliser des dépôts à des pressions allant de l'UHV à  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  mbar. La mise en route de cet ensemble, l'optimisation des conditions d'élaboration et le contrôle de la qualité des films, dans le but d'obtenir des films homogènes et d'épaisseurs adaptées à la réalisation de l'étude, ont constitué une part très importante du travail réalisé.

L'étude présentée est la première réalisée grâce à ce dispositif. Elle a été consacrée à la croissance d'un oxyde métallique, le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , sur des substrats monocristallins de silicium Si(100). L'objectif était d'appréhender les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des premiers instants de la croissance des films, responsables de la formation de l'interface film/substrat. Des analyses *in situ* par AES, XPS et, de façon innovante au laboratoire, par ARXPS, portant sur des films de quelques nanomètres d'épaisseur, ont permis d'accéder à des informations précieuses sur la nature de l'interface et du film déposé. Ces analyses ont été complétées par des études *ex situ*, effectuées au moyen de différentes techniques : HRTEM, SIMS, GIXRD, spectroscopie Raman, etc. ...

En vue d'établir un lien avec la structure et les propriétés des films plus épais, des dépôts de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur ont également été analysés. Ceux-ci ont été élaborés au cours de travaux précédents dans un autre dispositif conventionnel MOCVD.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres, de la manière suivante :

- Le premier présente le contexte scientifique et les motivations de ce travail. Le principe des techniques de dépôt CVD et MOCVD et le système  $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$  sont brièvement décrits.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental mis au point au cours de ce travail, couplant réacteur MOCVD et analyses de surfaces, et à la présentation des différentes techniques de caractérisations *in situ* et *ex situ*, qui ont été utilisées tout au long de cette étude.
- Le troisième chapitre porte sur l'élaboration de films minces de  $\text{TiO}_2$  sur  $\text{Si}(100)$  dans le dispositif MOCVD présenté précédemment. La préparation de la surface des substrats et l'obtention des conditions d'élaboration des films sont présentées.
- Le quatrième chapitre traite de la réactivité chimique observée à l'interface et au sein du film déposé. L'apport essentiel des analyses par ARXPS dans cette étude et la complémentarité des techniques de caractérisation dans la compréhension des mécanismes réactionnels sont mis en évidence.
- Le cinquième chapitre est dédié à la caractérisation morphologique et cristallographique des films. Le lien est ici établi entre la structure des films aux premiers instants de la croissance et celle des films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Enfin, les conclusions les plus marquantes et les perspectives ouvertes par ce travail sont présentées en dernier lieu.

# Chapitre 1

## Contexte et motivations de l'étude

Ce chapitre est constitué d'une brève introduction aux techniques CVD et MOCVD, celles-ci étant très largement présentées par ailleurs dans la littérature [1, 2, 3]. Une description du système film/substrat choisi pour cette étude sera effectuée avant de présenter l'état d'avancement de la recherche sur la caractérisation chimique de l'interface film/substrat créée par MOCVD.

### 1.1 La technique MOCVD

#### 1.1.1 La technique CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métalorganique (MOCVD, pour *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) est une variante de la technique CVD (*Chemical Vapour Deposition*).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste de façon générale en la dissociation et/ou la réaction de réactifs gazeux, appelés précurseurs, dans un milieu activé par chaleur, lumière ou plasma, et suivie par la formation d'un produit solide stable. La croissance résulte de réactions homogènes en phase gazeuse et/ou de réactions hétérogènes se produisant sur une surface portée en température, conduisant à la formation de poudres ou de films, respectivement.

Les dépôts sont effectués dans un dispositif constitué de trois éléments essentiels : un système d'apport du précurseur sous forme gazeuse, un réacteur et un système d'évacuation des gaz. Il n'existe pas de dispositif CVD universel, chacun dépend du matériau élaboré, de la géométrie du substrat, de son domaine d'utilisation, R&D ou commerciale, etc. . . .

Le début de l'utilisation industrielle de la CVD remonte à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Cependant, elle n'a vraiment commencé à se développer que dans les années 1970, par son utilisation dans la fabrication de semiconducteurs et de dépôts protecteurs dans l'électronique. La compréhension du procédé et ses applications n'ont cessé de progresser depuis.

Actuellement, la CVD revêt une importance croissante dans les domaines de l'aérospatiale, du militaire, de la science et de l'ingénierie. Elle possède l'avantage entre autres de former des matériaux purs et denses et de recouvrir de manière uniforme des objets de formes complexes. En cela, cette technique est supérieure aux techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD, pour *Physical Vapour Deposition*). Elle offre également la possibilité de maîtriser la structure et l'orientation cristallographique, la morphologie de surface des dépôts, en contrôlant les paramètres d'élaboration.

### 1.1.2 La spécificité de la technique MOCVD

La technique MOCVD doit sa spécificité à l'utilisation de précurseurs métalorganiques, composés constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux organiques, tels que les alcoxydes ( $M(O-R)_x$ ), alors que les précurseurs organométalliques contiennent des liaisons covalentes métal-carbone. Ces précurseurs ont des températures de décomposition ou de pyrolyse inférieures aux halogénures et hydrures utilisés en CVD classique, permettant ainsi d'abaisser les températures de croissance.

Malgré le coût élevé des précurseurs, cette technique de dépôt a été développée spécialement pour la fabrication de matériaux semiconducteurs dans l'optoélectronique. Elle est utilisée également pour la croissance de films d'oxydes à propriétés ferroélectriques, diélectriques ou supraconductrices. Toutefois, la croissance MOCVD de ce type de films est toujours en développement, des précurseurs métalorganiques appropriés devant être encore développés pour ces applications. Par ailleurs, l'influence des paramètres d'élaboration et les mécanismes de dépôt en atmosphère oxydante ne sont pas encore connus, ni optimisés.

A noter que, les croissances par MOCVD peuvent être réalisées à pression atmosphérique (AP-MOCVD, pour *Atmospheric Pressure-MOCVD*) ou à de faibles pressions de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  mbar (LP-MOCVD, pour *Low Pressure-MOCVD*). Quelques rares croissances sont effectuées à des pressions inférieures à  $10^{-4}$  mbar et sont qualifiées de croissances sous ultra haut vide.

## 1.2 Le système $TiO_2/Si$

### 1.2.1 Les applications

Le dioxyde de titane est très largement utilisé dans de nombreux domaines de haute technologie du fait de ces propriétés remarquables. Grâce à son coefficient de réfraction élevé, il est utilisé dans l'industrie photovoltaïque [4] ou comme pigment pour le papier glacé [5]. Sa constante diélectrique élevée en a fait un candidat potentiel pour le remplacement de  $SiO_2$  dans les dispositifs MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) [6, 7]. En tant que semi-conducteur de type n, sa conductivité est modifiée

par adsorption d'un gaz, ce qui en fait un capteur de gaz efficace [8]. De plus, il possède une activité photocatalytique reconnue, utilisée pour les vitres autonettoyantes par exemple [9]. Il présente également une bonne résistance à la corrosion et une biocompatibilité qui conduisent à l'utiliser comme revêtement d'implants chirurgicaux [10].

Le choix du substrat de silicium a été motivé par le nombre important des applications de  $\text{TiO}_2$  faisant intervenir les systèmes  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  [4, 5, 6, 7, 8, 9]. De plus, dans l'industrie électronique, en vue du remplacement de l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  par un autre oxyde de plus forte constante diélectrique, l'étude de l'interface entre un oxyde métallique et le silicium constitue depuis quelques années un axe de recherche majeur [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

### 1.2.2 Les structures cristallines

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes cristalline : l'anatase, le rutile et la brookite. La structure rutile est quadratique ( $a=0,459$  nm,  $c=0,296$  nm). C'est la forme la plus dense de  $\text{TiO}_2$ , stable à des températures supérieures à  $850^\circ\text{C}$ , ainsi qu'à hautes pressions. La structure  $\text{TiO}_2$  anatase est quadratique également ( $a=0,379$  nm,  $c=0,951$  nm). En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820^\circ\text{C}$  [19]. Toutefois, la température de transition lors de la formation d'un film mince est abaissée : entre  $550^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  en LP-MOCVD [20, 21] et entre  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  dans des conditions d'élaboration "UHV-MOCVD" [22]. Enfin, la structure brookite est orthorhombique ( $a=0.546$  nm,  $b=0.918$  nm,  $c=0.514$  nm) et elle est principalement observée à hautes températures [20, 21].

Quant au silicium monocristallin utilisé en tant que substrat, il est de structure cubique faces centrées ( $a=0,357$  nm).

### 1.2.3 Le précurseur métalorganique de $\text{TiO}_2$ utilisé

Le précurseur métalorganique de  $\text{TiO}_2$  utilisé est le tétraisopropoxyde de titane IV (TTIP), de formule chimique  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . Il est le plus volatile des alcoxydes de titane [23], ce qui permet d'éviter l'utilisation de gaz vecteur ou de gaz réactif pour augmenter le transport de masse [24]. Sa pression de vapeur à une température donnée est déterminée par l'équation 1.1 [20] :

$$\text{Log}_{10}P = 8,325 - \frac{2750}{T(^{\circ}\text{K})} \quad (1.1)$$

Ce précurseur à la fois du titane et de l'oxygène est très couramment utilisé seul, c'est-à-dire sans autre gaz réactif tel que l'oxygène [22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Bien que les conditions de dépôt diffèrent d'un auteur à l'autre, et donc d'un dispositif MOCVD à l'autre, les films obtenus à partir de TTIP sont dans chaque cas constitués de  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique. Le type de réaction rencontrée pour les précurseurs alcoxydes lors de la croissance MOCVD est une décomposition thermique [1]. La décomposition thermique [32],

ainsi que la thermodésorption de TTIP à la surface de différents substrats [33, 34] ont déjà été reportées dans la littérature.

## 1.3 La formation d'un film mince par CVD/MOCVD

### 1.3.1 Principe

Le dépôt d'un film mince par CVD est un procédé hors équilibre. Il constitue un système chimique complexe dans lequel interviennent des réactions en phase gazeuse, à la surface du substrat, de la chimisorption et de la désorption, selon les étapes suivantes, illustrées par la figure 1.1 :

1. Vaporisation du précurseur liquide.
2. Transport des espèces gazeuses dans le réacteur.
3. Réaction en phase gazeuse des réactifs et formation d'espèces intermédiaires :
  - (a) à température élevée au dessus de la température de décomposition des espèces intermédiaires : réaction homogène en phase gazeuse entraînant la formation de poudres et de produits de réaction volatiles dans la phase gazeuse. La poudre se dépose sur le substrat et peut agir comme site de cristallisation. Les produits de réaction sont éliminés du réacteur.
  - (b) à température inférieure à la température de décomposition des espèces intermédiaires : diffusion/convection des espèces intermédiaires au sein de la couche limite (couche mince de la phase gazeuse proche du substrat). Les espèces intermédiaires subissent les étapes suivantes (4-7).
4. Adsorption des réactifs gazeux à la surface du substrat chauffé et réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, qui produit les espèces déposées et des produits de réaction.
5. Diffusion des atomes/monomères sur la surface du substrat jusqu'à des sites préférentiels pour former des nucléi et entraîner la croissance du film.
6. Élimination des produits de réaction de la couche limite par diffusion ou convection.
7. Transport du précurseur n'ayant pas réagi et des produits de réaction en dehors du réacteur.

La formation de films denses est obtenue par réaction hétérogène, alors qu'une combinaison des réactions homogènes et hétérogènes conduit à la formation de revêtements poreux. D'autre part, la réaction hétérogène conduit à différents types de microstructure selon la température du substrat et la concentration de la phase gazeuse en espèces réactives : monocristal épitaxié, polycristal constitué de grains colonnaires ou équiaxes, film amorphe ou *whiskers*. Le procédé et les paramètres de dépôt affectent ainsi la microstructure finale des films et les propriétés qui en découlent, en jouant sur le mode de nucléation et de croissance du film. La figure 1.2 montre de façon schématique les liens existants entre

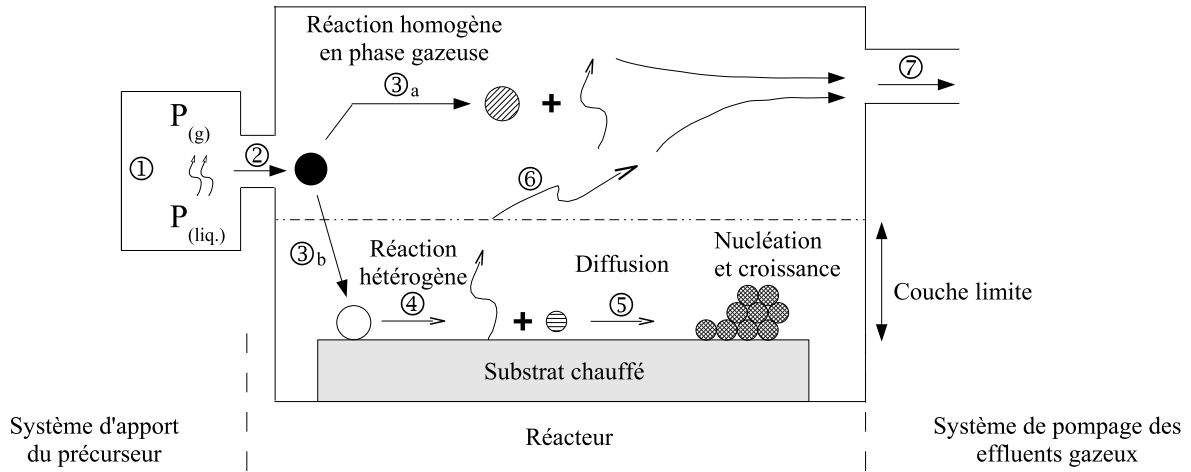


FIG. 1.1 – Schéma des différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un film par CVD, d'après [1].

les paramètres de croissance, les phénomènes réactionnels rencontrés durant le dépôt par CVD et les propriétés des films [1].

### 1.3.2 Etat d'avancement de la recherche

Afin de pouvoir contrôler les propriétés des matériaux déposés dès l'élaboration, par l'ajustement des paramètres de dépôt, la compréhension de la réactivité du précurseur et des étapes de nucléation et de croissance est indispensable. C'est dans cet objectif que cette étude a été initiée. Différentes modélisations et simulations de la croissance MOCVD, notamment de  $\text{TiO}_2$  à partir de TTIP, ont été développées afin de déterminer l'influence des paramètres de croissance sur ces phénomènes [35, 36, 37, 38, 39]. Des études cinétiques, toujours sur le dépôt d'oxydes de titane à partir de TTIP, ont été également menées par détermination expérimentale de la vitesse de croissance en fonction de la température, de la pression ou de la concentration des réactifs, puis par comparaison avec les réactions limitantes possibles [27, 31, 22, 40]. La figure 1.3 montre l'existence de trois domaines cinétiques où la vitesse de dépôt  $v_d$  est limitée lors de la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  à partir de TTIP [22, 40], en accord avec la théorie de la CVD [1, 2]. Le domaine 1, à faible température, correspond à une limitation de  $v_d$  par les réactions de surface (chimisorption, décomposition, migration, nucléation, désorption). La vitesse dépend alors fortement de la température. Dans le domaine des températures intermédiaires, domaine 2, la vitesse de dépôt est limitée par le flux du précurseur au sein de la couche limite. Elle dépend très peu de la température. Enfin, l'augmentation de la température au delà de ce domaine, domaine 3, conduit à une diminution de  $v_d$ , qui est limitée par une diminution de la concentration du précurseur par réaction en phase homogène et/ou par la désorption du précurseur [1, 22].

Cependant, aucun modèle prédictif n'existe pour analyser les mécanismes de réaction



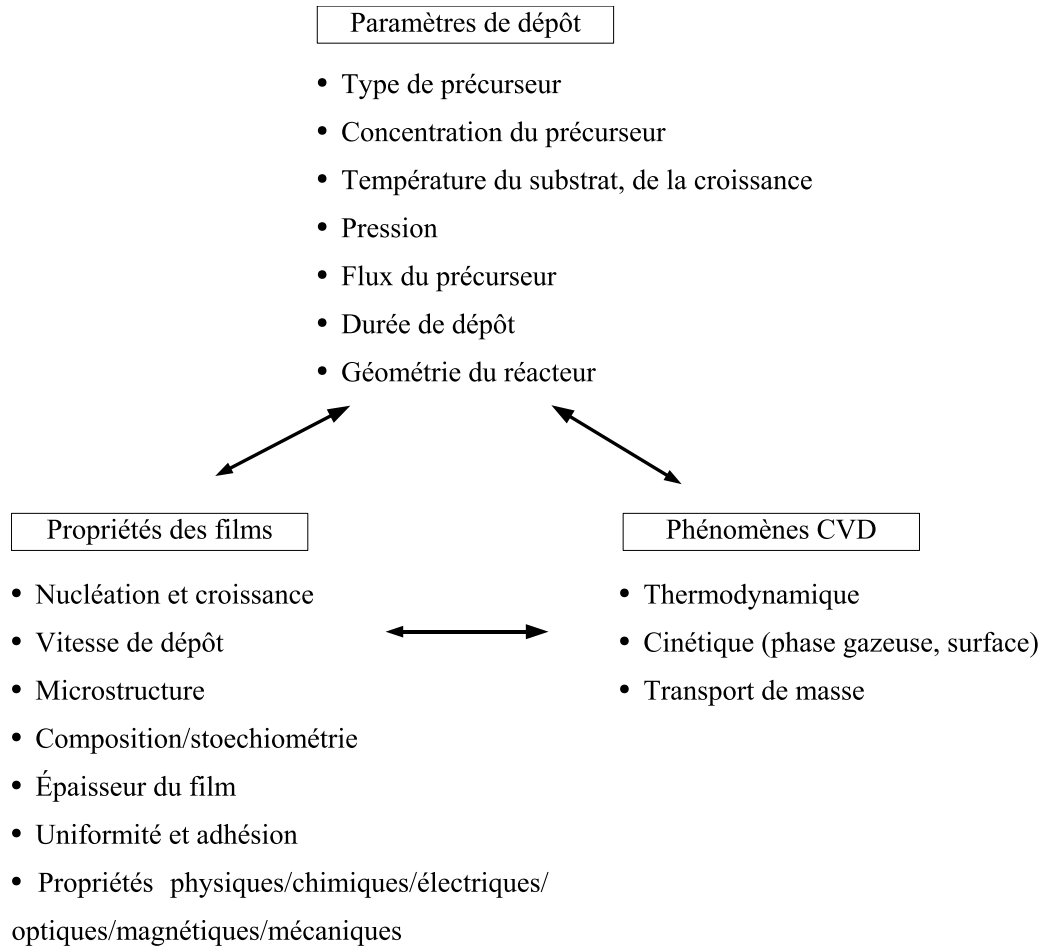


FIG. 1.2 – Représentation schématisée des relations existantes entre les paramètres de dépôt, les phénomènes réactionnels rencontrés durant le dépôt par CVD et les propriétés des films, d'après [1].

de surface [1]. Bien que des théories de nucléation aient été développées en PVD, peu de travaux portent sur l'étude des premiers instants de la croissance CVD. L'existence d'un temps d'incubation en CVD, contrairement à la PVD, dû à la désorption des adsorbats et /ou à la différence de probabilité d'adsorption entre le substrat et les nucléi ne permet pas d'appliquer les modèles de croissance PVD à la CVD [41].

Il est certain que l'étude *in situ* de la croissance CVD, et MOCVD, aiderait à une meilleure compréhension des réactions de surface et que l'analyse de l'interaction des espèces réactives avec la surface du substrat rendrait possible la réalisation d'un modèle prédictif de la cinétique de dépôt [1]. Néanmoins, du fait du coût relativement important et de la complexité de la mise en œuvre des équipements d'analyse nécessaires dans le contexte d'un appareillage CVD, peu de travaux existent sur l'étude *in situ* de la croissance CVD et/ou MOCVD. Ils ont été réalisés à l'aide de techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie de réflectance différentielle (RDS, pour *Reflectance-difference spectroscopy*) [42], la microscopie à effet tunnel (STM, pour *Scanning tunneling microscopy*) [43], la spectroscopie infra-rouge [44, 45], la spectrométrie de masse (QMS, pour

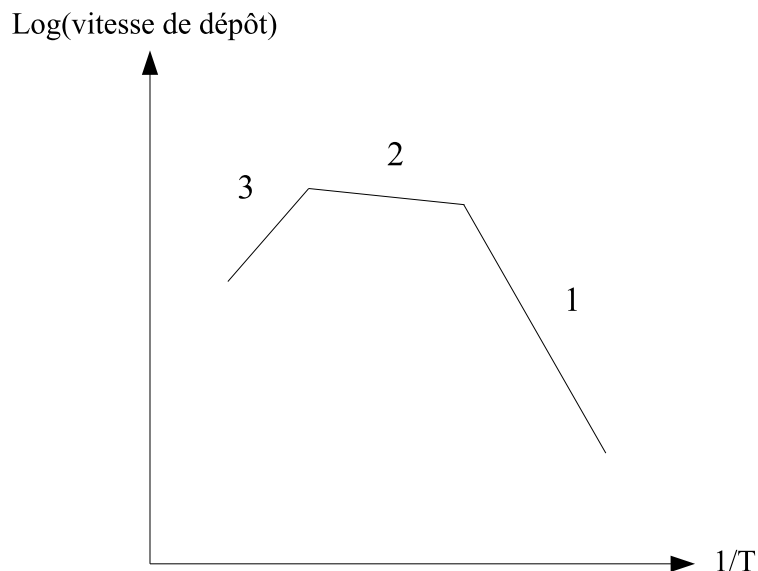


FIG. 1.3 – Évolution de la vitesse de dépôt MOCVD d'un film de  $TiO_2$  à partir de TTIP en fonction de la température, de façon semblable à la théorie CVD. D'après [22, 40]

Quadrupol mass spectrometry) [46] ou encore l'ellipsométrie [44, 47]. Parmi celles-ci, certaines permettent également de réaliser les analyses, non seulement *in situ*, mais aussi en temps réel afin de s'approcher au plus près des mécanismes de croissance réels [42, 47].

Toutefois, seules la spectroscopie infra-rouge et la spectrométrie de masse apportent des informations de nature chimique permettant de remonter à la réactivité du précurseur avec le substrat. Relativement peu de travaux ont été reportés sur l'analyse chimique de surface de cette réactivité, par spectroscopie Auger (AES, pour *Auger electron spectroscopy*), spectroscopie de photoémission X (XPS, pour *X-ray photoemission spectroscopy*) ou par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS, pour *Secondary ion mass spectrometry*) [26, 30, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54]. Ceux-ci portent sur différents matériaux et sur différentes techniques CVD. Lu & al. et Sandell & al. ont étudié la réactivité du tétraisopropoxyde de titane IV avec un substrat de silicium lors de la croissance MOCVD de  $TiO_2$  [26, 30, 51, 54]. Le sujet de leurs études est semblable à celui présenté ici, à la différence que les dépôts ont été réalisés au sein d'une enceinte UHV d'analyse XPS et non dans un réacteur CVD classique.

Ces travaux ne seront pas présentés ici mais leur apport dans l'interprétation des résultats obtenus dans le cadre de cette étude sera discuté lors de l'analyse des différents résultats.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Ce chapitre est destiné à présenter de façon synthétique les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées et les conditions expérimentales dans lesquelles cette étude a été menée. La description de l'ensemble expérimental qui a permis sa réalisation, en allant du réacteur de croissance MOCVD aux techniques d'analyse de surfaces *in situ*, sera suivie d'une brève introduction aux techniques de caractérisation complémentaires *ex situ*, auxquelles nous avons eu recours.

### 2.1 Le dispositif expérimental d'élaboration et de caractérisation *in situ*

L'étude des premiers instants de la croissance MOCVD de films minces nécessite de réaliser *in situ* la caractérisation de dépôts. Alors que les croissances CVD se déroulent classiquement à des pressions proches de la pression atmosphérique, les analyses de surfaces par spectroscopies électroniques ne peuvent s'effectuer, quant à elles, que dans un environnement sous ultra haut vide (UHV). La réalisation d'un ensemble expérimental réunissant un réacteur de croissance MOCVD et des techniques d'analyse de surfaces constituait donc un projet particulièrement original. Le réacteur MOCVD a ainsi été conçu avec une technologie UHV afin de pouvoir être adjoint à un système d'analyse chimique de surfaces. La totalité du dispositif expérimental peut donc être maintenue sous UHV. Une vue d'ensemble de celui-ci est présentée dans la figure 2.1 et complétée par un schéma simplifié (Fig. 2.2). Comme le montrent les figures, le dispositif est constitué de quatre enceintes :

- une chambre d'introduction, permettant le passage rapide des échantillons de la pression atmosphérique à l'UHV, et inversement ;
- une chambre dite “de préparation” des échantillons, équipée d'un canon à ions, d'un spectromètre Auger (AES) et d'un diffractomètre d'électrons de faibles énergies (LEED) ;
- une chambre de croissance MOCVD constituée essentiellement par le réacteur, le

système d'introduction du précurseur et le système de chauffage par induction, et également équipée d'un spectromètre de masse en phase gazeuse ;

- et enfin une chambre d'analyse dédiée uniquement à l'analyse de surfaces par spectroscopie de photoémission X (XPS), dotée d'une source double de rayonnements X,  $AlK\alpha$  et  $MgK\alpha$ , non-monochromatisée et utilisable en détection normale et résolue angulairement (ARXPS), ainsi que d'une source  $AlK\alpha$  monochromatisée, utilisable uniquement en détection normale.

Ces deux dernières chambres, et plus particulièrement le fonctionnement des techniques d'élaboration et de caractérisation dont elles sont dotées, seront décrites de façon plus complète par la suite (§ 2.1.1, 2.1.2).

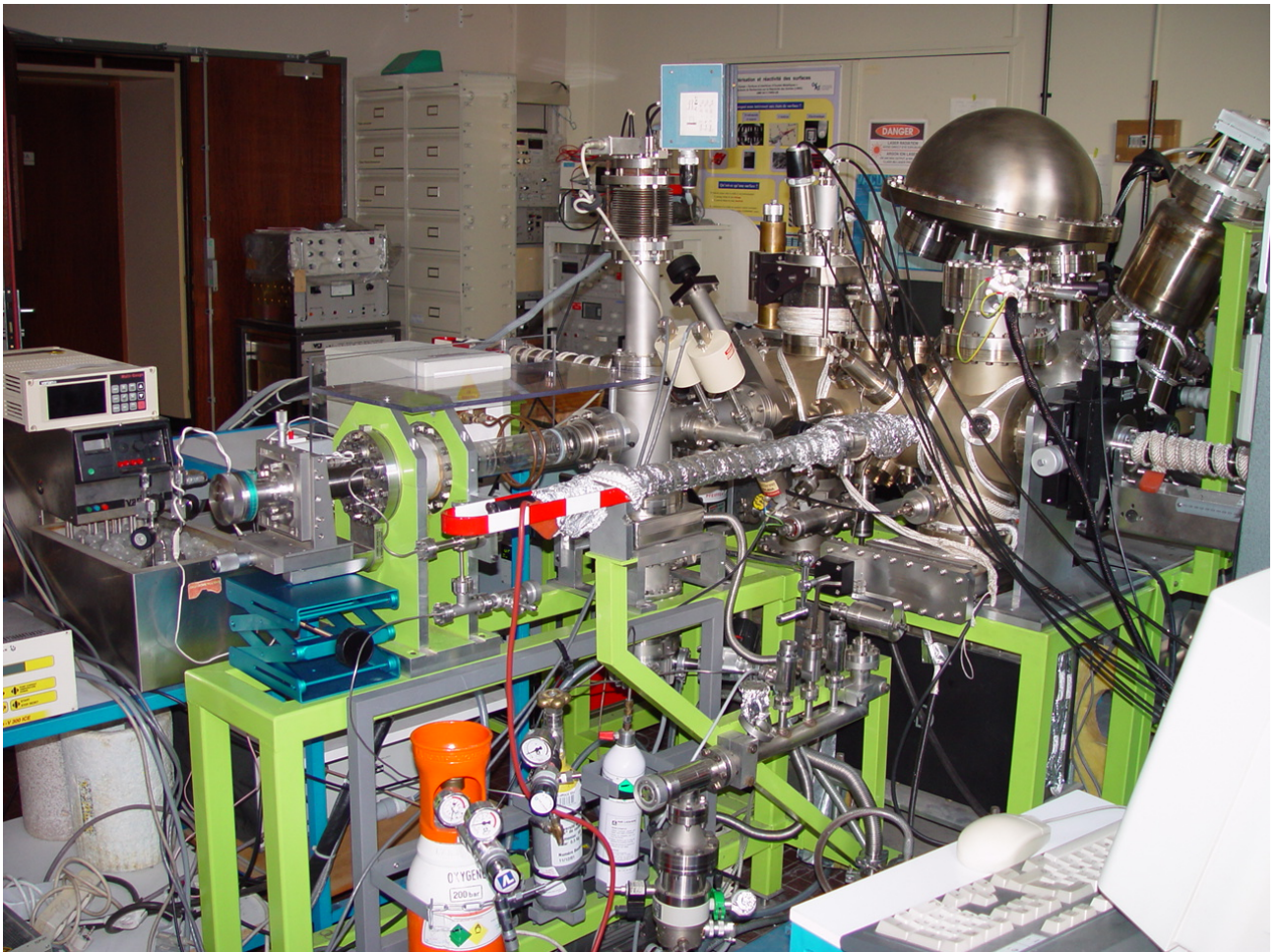


FIG. 2.1 – *Vue d'ensemble du dispositif expérimental.*

A l'intérieur de ce dispositif, chaque échantillon doit pouvoir être transféré de l'enceinte de réaction aux chambres d'analyses pour assurer la caractérisation *in situ*. Outre un système de pompage UHV installé dans la chambre de réaction pour permettre les transferts dans les enceintes dédiées à l'analyse de surfaces, un porte-échantillon spécifique a dû être conçu. En effet, celui-ci doit pouvoir s'adapter dans un premier temps, aux différents outils de transferts (cannes unidirectionnelles et manipulateurs tridirectionnels), et dans un second temps, répondre aux besoins spécifiques liés à l'analyse de surfaces par

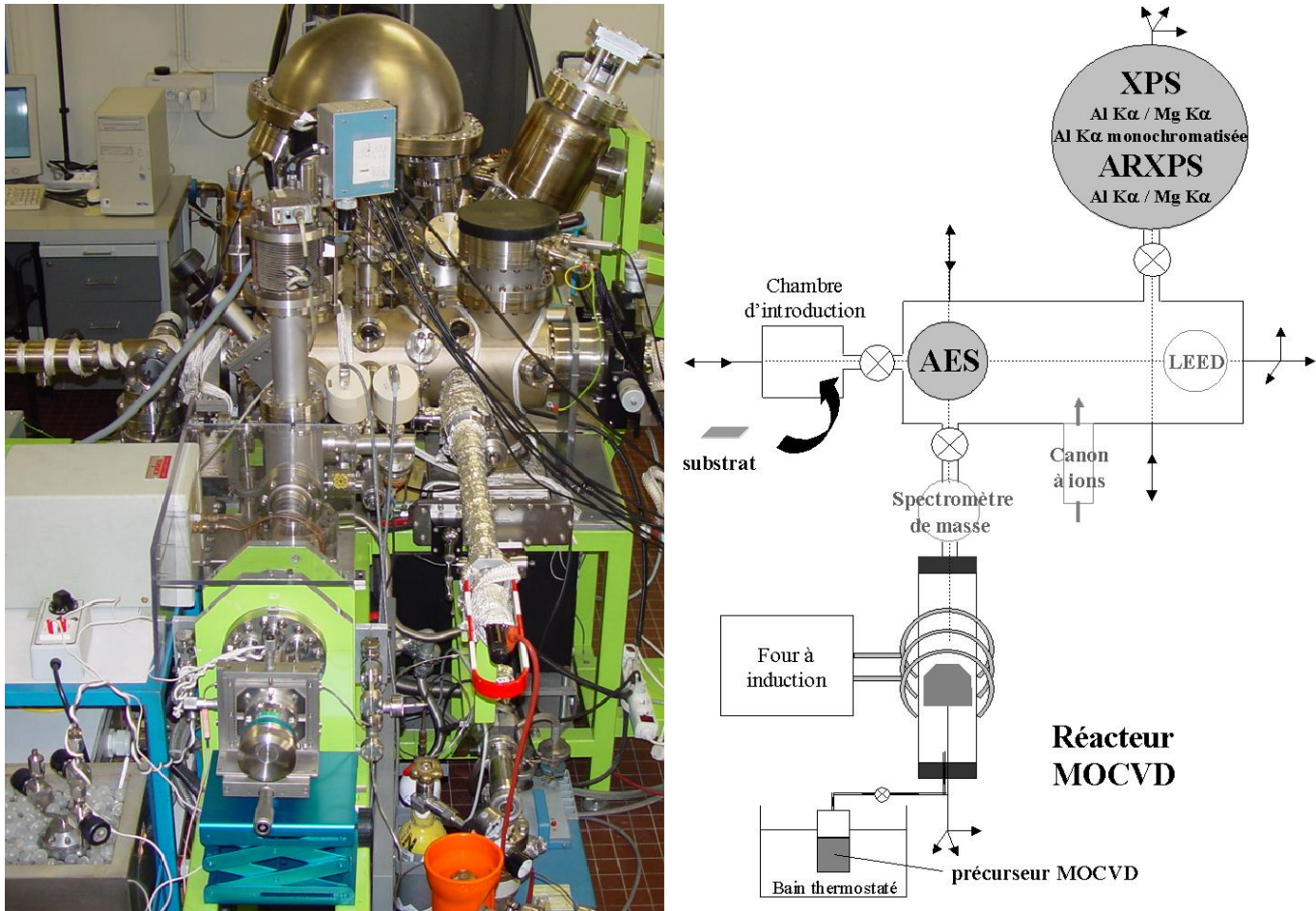


FIG. 2.2 – Photographie et schéma simplifié du dispositif expérimental.

spectroscopie électronique et à la croissance dans le réacteur MOCVD. Ainsi, le porte-échantillon a été usiné de façon à permettre qu'il soit transféré dans toutes les enceintes du dispositif, sans exception. Il est en acier inoxydable amagnétique pour ne pas perturber la détection des électrons lors des analyses de surfaces et de forme compacte afin de permettre un couplage optimal avec l'inducteur du système de chauffage. La figure 2.3 montre le porte-échantillon en fonction, supportant un substrat de silicium. Quelques détails supplémentaires sur sa conception, liés à la spécificité du réacteur MOCVD, seront donnés par la suite (§ 2.1.1.2, 3.2.4).

### 2.1.1 La chambre d'élaboration MOCVD

La chambre de réaction MOCVD est constituée des éléments essentiels à la réalisation de dépôts par voie chimique, à savoir : un réacteur, un système de chauffage et un système d'introduction des gaz réactifs. En outre, cette enceinte de réaction a été conçue spécifiquement pour être adjointe au dispositif sous UHV d'analyse de surfaces. Elle est donc en acier inoxydable amagnétique et dotée d'un double système de pompage (Fig 2.4) :

- une pompe à palettes associée à une pompe turbomoléculaire permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar afin d'assurer les transferts dans le reste de

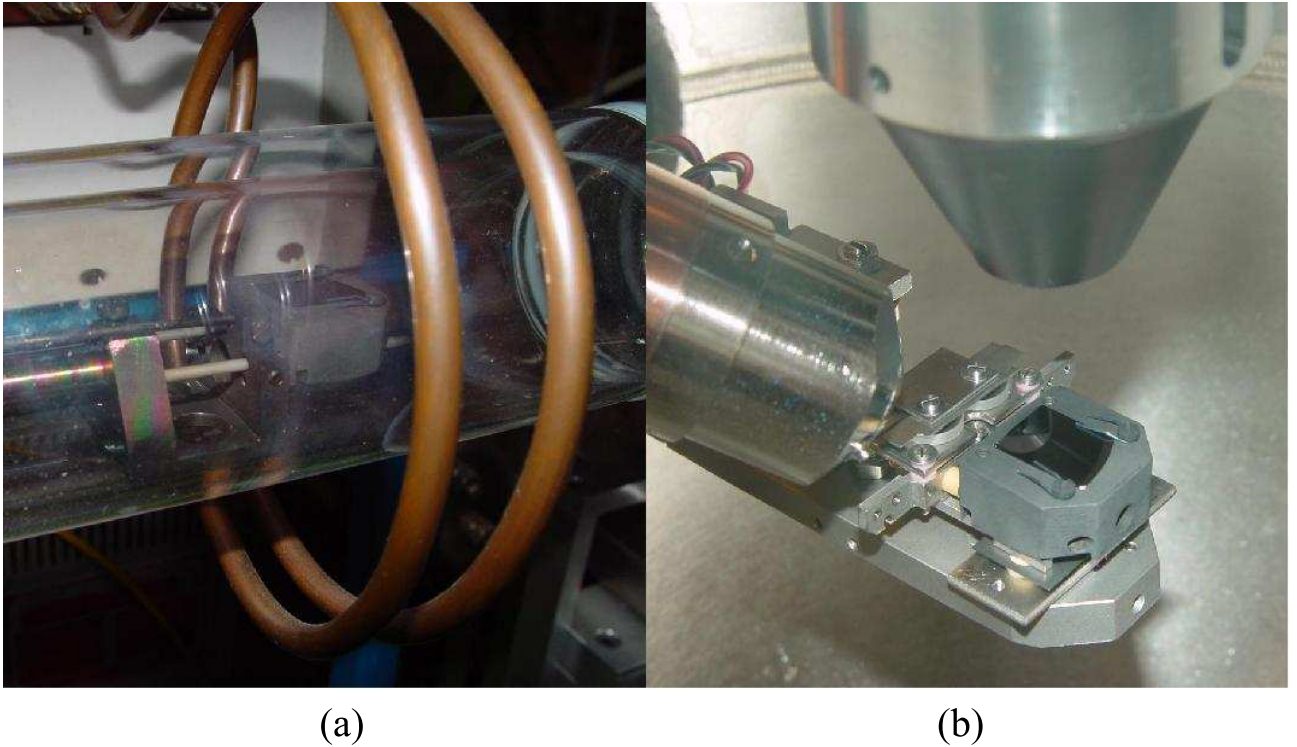


FIG. 2.3 – Photographies du porte-échantillon. (a) A l'intérieur du réacteur de croissance MOCVD, en position de croissance entre les spires de l'inducteur, à température ambiante. (b) Au centre de la chambre d'analyse XPS/ARXPS, en position de détection normale sous le spectromètre de photoélectrons et en visée directe de la source double non monochromatisée de rayons X.

l'ensemble expérimental,

- une deuxième pompe à palettes assure seule le pompage durant les croissances MOCVD avec une pression de base de  $1.10^{-4}$  mbar.

Ce pompage annexe a été ainsi réalisé afin de préserver la pompe turbomoléculaire de l'exposition à des gaz susceptibles de l'endommager, tels que les précurseurs métalorganiques.

#### 2.1.1.1 Le réacteur

Le réacteur est la partie de la chambre de réaction où s'effectue le dépôt MOCVD car il est le lieu de rencontre du précurseur gazeux et du substrat, avec un apport d'énergie fournie par le système de chauffage (Fig. 2.4). Il a été choisi à géométrie horizontale pour répondre à la nécessité de transférer les échantillons et pour simplifier la conception de la chambre de réaction. Il est constitué d'un tube cylindrique de quartz dont les extrémités sont des raccords quartz/verre, puis verre/métal, pour le fixer à l'enceinte au moyen de brides. Le choix d'un réacteur en quartz a été motivé par l'utilisation initiale d'un système de chauffage par infrarouge.

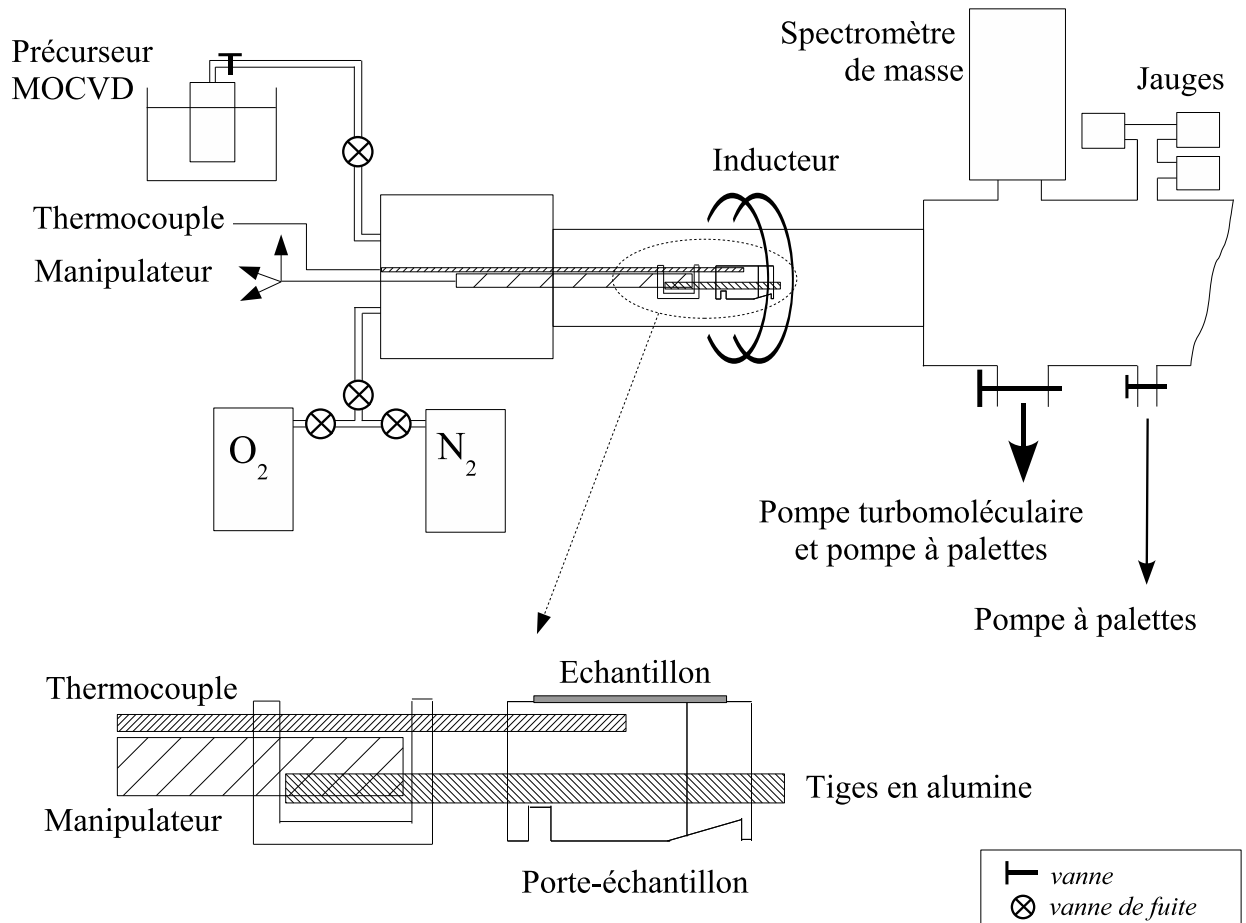


FIG. 2.4 – Schéma de la chambre d'élaboration MOCVD et détail du porte-échantillon.

### 2.1.1.2 Le système de chauffage

Le système de chauffage a été choisi avec le souci de limiter au maximum la surface de réaction à celle du substrat, et ce dans le but d'éviter la décomposition du précurseur en phase gazeuse et/ou sur d'autres surfaces que celle du substrat et ainsi limiter l'incorporation des résidus organiques dans le film déposé. Pour cela, seul le substrat ou son support doivent être chauffés. Deux systèmes de chauffage, garantissant un réacteur à parois froides, ont ainsi été testés : lampe infrarouge et four à induction.

Il est utile de noter qu'il a fallu prendre en compte d'autres contraintes dans la conception et la mise en oeuvre du système de chauffage. Elles portent principalement sur les connexions éventuelles entre l'extérieur de la chambre de réaction et l'échantillon, que ce soit pour le chauffage ou la mesure de température. En effet, celles-ci doivent pouvoir supporter à la fois un ultra haut vide et les conditions de pressions et de températures utilisées pendant les dépôts MOCVD.

#### Le chauffage infrarouge

Le choix initial d'un système de chauffage par infrarouge, associé à une mesure de la température par pyrométrie optique, a été fait en s'inspirant de celui utilisé dans un

réacteur MOCVD industriel [55]. Il a été adapté à la géométrie du réacteur et à la taille des échantillons utilisés (Fig. 2.5a). Cet ensemble de chauffage et de mesure de température possède l'avantage d'être complètement externe à la chambre de réaction et permet de s'affranchir de tout problème de connexion au porte-échantillon. Il a conduit à construire le réacteur en quartz car ce matériau possède un coefficient de transmission de près de 95% pour les longueurs d'onde correspondant au spectre d'émission de la lampe infrarouge utilisée (*Gold Reflector Lamp (15 V, 150 W) OSRAM*). Le fonctionnement de la lampe est basé sur la focalisation du chauffage produit, limitant ainsi le chauffage au substrat. Cela présente néanmoins l'inconvénient majeur de créer un gradient de température, révélé par les mesures au pyromètre couplées à des tests d'étalonnage avec un thermocouple. Une défocalisation de la lampe entraînant une perte de puissance du chauffage, le chauffage infrarouge a été écarté.

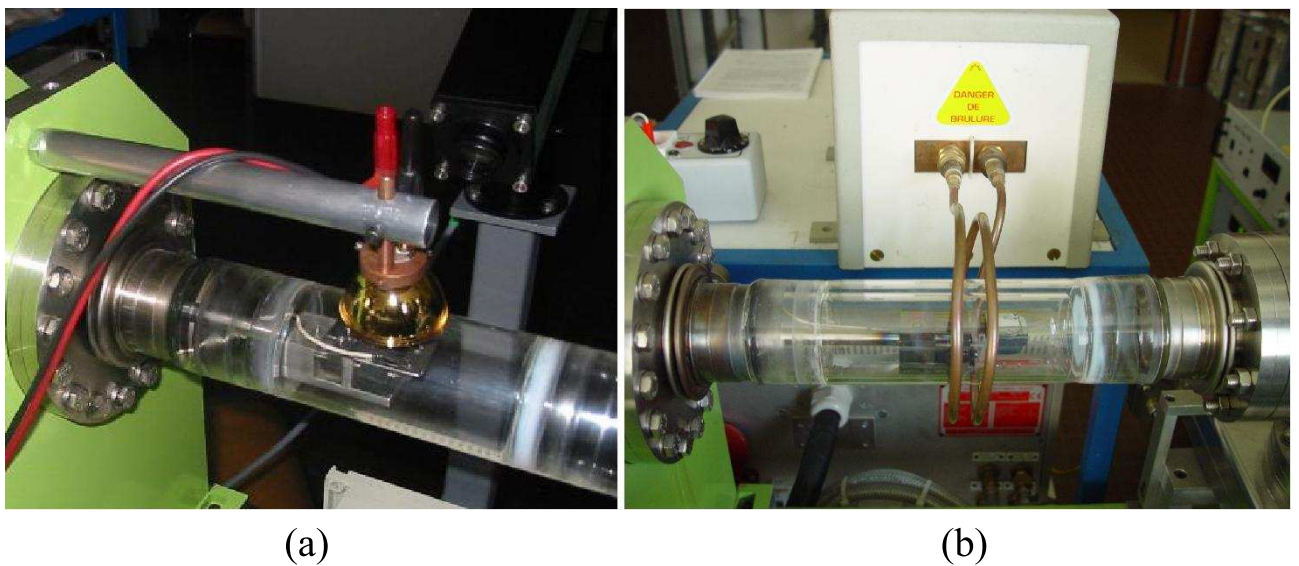


FIG. 2.5 – Photographies des systèmes de chauffage envisagés. (a) Le chauffage par lampe infrarouge testé initialement, avec le pyromètre optique et le thermocouple d'étalonnage. (b) Le chauffage par induction utilisé, avec le porte-échantillon à température ambiante, entre les spires de l'inducteur.

### Le chauffage par induction

Bien que coûteux, le chauffage par induction a été choisi pour son efficacité et sa simplicité de mise en oeuvre, par ailleurs déjà mises en évidence sur d'autres dispositifs expérimentaux de dépôt MOCVD [21]. Il est basé sur le principe que tout corps conducteur, placé dans un champ magnétique variable, est le siège d'une tension électrique induite, à l'origine d'un courant électrique, producteur de chaleur par effet Joule. Le champ magnétique variable est produit par un solénoïde, appelé inducteur et que l'on peut voir sur la figure 2.5b, dans lequel circule un courant alternatif fourni par un générateur haute fréquence. Un système d'induction *CELES GTM 3* (3 kW, 100/300 kHz) a été utilisé. Ce système de chauffage par induction permet de garder un réacteur à parois froides lors des



croissances.

Afin de pouvoir contrôler au mieux la température durant les croissances MOCVD, un régulateur *EUROTHERM 2416* associé à un thermocouple a été installé sur le générateur. L'utilisation d'un thermocouple classique pendant le procédé est rendue difficile par la présence de gaz réactifs dans le réacteur. C'est pourquoi un thermocouple, *Thermocoax* de type N, muni d'une gaine protectrice en inconel, a été installé dans le réacteur en utilisant un passage étanche extérieur/intérieur spécifique (*Thermolok* de *Thermocoax*) dans la chambre de réaction. Pour permettre les transferts de l'échantillon entre la chambre de réaction et l'enceinte adjacente, le thermocouple n'est pas au contact direct de l'échantillon mais vient s'enficher dans le porte-échantillon (Fig. 2.3a, 2.4).

Bien que les dimensions de l'inducteur, diamètre et longueur, aient été optimisées pour le chauffage du porte-échantillon, le couplage inductif avec l'extrémité de la tige du manipulateur et surtout les brides du réacteur n'a pu être évité. De ce fait, la température maximale de chauffage pendant les procédés longs, c'est-à-dire d'une durée égale ou supérieure à deux heures, a été fixée à 800 °C, afin de limiter les contraintes subies par les raccords verre/métal du réacteur. Dans ce même but, un allongement du réacteur est à envisager. Par ailleurs, pour éviter le chauffage du manipulateur par conduction thermique, le porte-échantillon est isolé de celui-ci à l'aide de deux tiges isolantes en alumine (Fig. 2.3a, 2.4).

### 2.1.1.3 Le système d'introduction des réactifs

Comme le montre la figure 2.4, la géométrie horizontale de la chambre de réaction a conduit à introduire les gaz en amont du réacteur. Ils le traversent de part en part, viennent au contact de l'échantillon, puis sont évacués par l'un ou l'autre des systèmes de pompage. Le débit d'entrée de chaque gaz est régulé par une vanne de fuite en contrôlant la pression dans l'enceinte à l'aide des jauges. Le précurseur métalorganique utilisé, le tétraisopropoxyde de titane IV, TTIP (*Aldrich, 99,999%*), étant liquide à température ambiante, il est vaporisé dans un réservoir placé dans un bain thermostaté à 40 °C [21]. La ligne de gaz l'amenant jusqu'à la chambre de réaction, vanne de fuite comprise, est maintenue à une température identique à l'aide de cordons chauffants, afin d'éviter toute recondensation. L'azote N<sub>2</sub> (*Air Liquide, Azote I*) est utilisé pour les balayages et les traitements thermiques.

### 2.1.1.4 Le spectromètre de masse en phase gazeuse

Afin d'étudier de façon dynamique la réactivité du précurseur durant la croissance MOCVD, aussi bien en phase gazeuse qu'à la surface du substrat, un spectromètre de masse en phase gazeuse *RIBER SQS 18* a été installé. Son fonctionnement a été rendu possible par l'isolation des câbles de connexions vis-à-vis de la perturbation magnétique causée par le chauffage par induction. Les rapports masse/charge ( $m/z$ ) de 10 à 200 sont

détectés. La masse molaire du tétraisopropoxyde de titane IV étant de  $284 \text{ g.mol}^{-1}$ , seuls les fragments de molécules de rapport  $m/z$  inférieur à 200 ou les molécules doublement ionisées ( $m/z = 142$ ) pourront être détectés. La pression maximale permettant le fonctionnement du spectromètre est de  $10^{-5}$  Torr, soit  $1,3.10^{-5}$  mbar. Cela ne permet pas son utilisation au cours des croissances MOCVD. Seules des premières analyses ont été effectuées à faible pression,  $1.10^{-7}$  mbar, en conditions de croissance. Une chambre UHV spécifique dotée d'un système de prélèvement des gaz dans l'enceinte de réaction est en cours de réalisation.

### 2.1.2 L'analyse de surfaces *in situ* par spectroscopies électroniques

La spectroscopie de photoémission X (XPS) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES) sont des techniques d'analyse chimique sensibles uniquement à la surface du matériau analysé. Seuls les électrons provenant des dernières couches atomiques peuvent être détectés du fait des fortes interactions inélastiques se produisant avec le matériau dans la gamme d'énergie cinétique de travail, qui est de quelques centaines d'électronvolts [56].

Au sein du dispositif expérimental, la partie dédiée à l'analyse de surfaces a été réalisée grâce aux compétences et au long savoir faire sur cette thématique présents dans le laboratoire. Sa construction a été achevée au début de cette étude. L'outil central de ce dispositif est le spectromètre de photoémission X (Fig. 2.2). L'essentiel de l'étude des premiers instants de la croissance MOCVD de films minces a été réalisée *in situ* au moyen de cette technique, qui permet des caractérisations élémentaires et chimiques de la surface. Par la suite, au cours de la mise en œuvre du réacteur MOCVD, un spectromètre d'électrons Auger a été installé pour effectuer essentiellement des analyses élémentaires dans le but de contrôler rapidement la réalisation effective de dépôts. Pour cela, il a été installé en sortie directe de l'enceinte de réaction, limitant ainsi les temps de transferts.

Les deux enceintes constituant le dispositif d'analyse sont maintenues sous UHV à l'aide de pompes ioniques. La pression de base est d'environ  $1,5.10^{-9}$  mbar dans la chambre de préparation et  $2,5.10^{-10}$  mbar dans la chambre d'analyse XPS.

#### 2.1.2.1 La spectroscopie d'électrons Auger (AES)

##### Principe

Cette technique d'analyse de surface est basée sur le fait que le bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 1 et 10 keV peut induire l'ionisation d'un niveau de cœur d'un atome, en l'occurrence le niveau K suivant l'exemple pris dans la figure 2.6. Ensuite par un processus interne de désexcitation, un électron d'un niveau plus externe, donc moins énergétique, vient combler le trou créé en niveau de cœur. L'énergie encore disponible permet l'émission d'un second électron, appelé électron Auger,

du nom de celui qui découvrit ce phénomène de désexcitation non radiative [57] (Fig. 2.6).

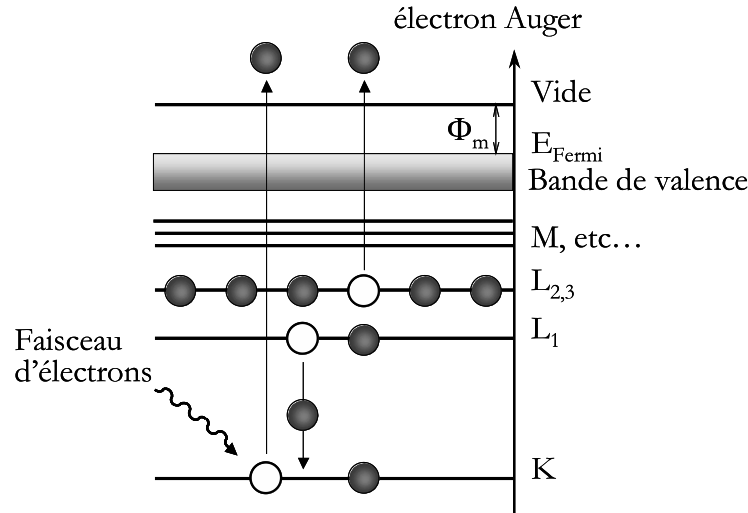


FIG. 2.6 – Schéma du principe de désexcitation non radiative par émission d'un électron Auger, après création d'un trou en niveau de cœur sous l'effet d'un faisceau d'électrons. Exemple de la transition Auger  $KL_1L_{2,3}$ .

L'énergie cinétique de l'électron Auger émis ne dépend que des énergies des trois niveaux électroniques mis en jeu dans ce processus de désexcitation et peut s'écrire, dans une première approximation, pour l'électron Auger issu de la transition  $KL_1L_{2,3}$  :

$$E_c = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (2.1)$$

où  $E_K$ ,  $E_{L_1}$ ,  $E_{L_{2,3}}$  représentent les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome dans l'état fondamental. Des tables sont ainsi disponibles pour renseigner les énergies des transitions Auger les plus intenses de chaque élément. De plus, plusieurs facteurs, tels que l'environnement chimique de l'atome, l'état final doublement ionisé ou le degré de localisation du trou, peuvent modifier les énergies de liaison et donc l'énergie cinétique de l'électron Auger émis, apportant ainsi des informations autres qu'élémentaires. Ceci permet d'expliquer les structures fines que l'on peut observer sur certains pics Auger. Dans ce cadre, la transition  $L_{2,3}M_{2,3}V$  du titane, à 417 eV, présente une structure fine permettant de définir deux pics *A* et *B* (Fig. 2.7), dont les intensités relatives évoluent quand on passe du titane à ses différents oxydes [58, 59, 60]. Cette évolution peut être expliquée en prenant en compte les changements de la bande de valence de l'oxyde, en particulier les différences dans le remplissage des états Ti 3d, lorsque l'environnement des atomes de titane en oxygène est modifié [61]. Ceci permet d'introduire le paramètre *R*, rapport des intensités de ces deux pics, qui peut être relié à la stœchiométrie de surface de l'oxyde de titane [62].

De la même façon, l'effet de l'environnement chimique est visible sur la transition  $L_{2,3}VV$  du silicium à 91 eV [58]. Un changement de la forme du pic et un déplacement

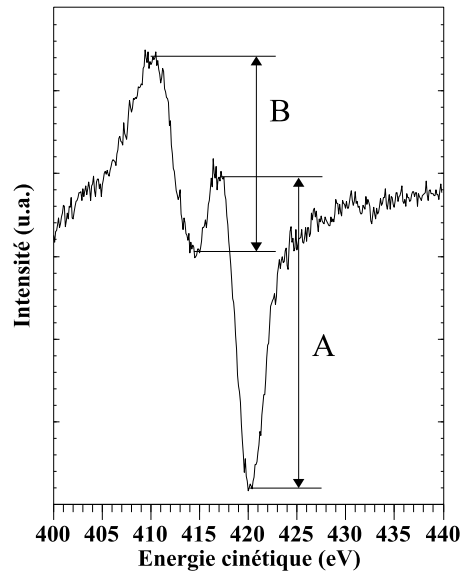


FIG. 2.7 – Structure fine de la transition Auger  $L_{2,3}M_{2,3}V$  du titane.

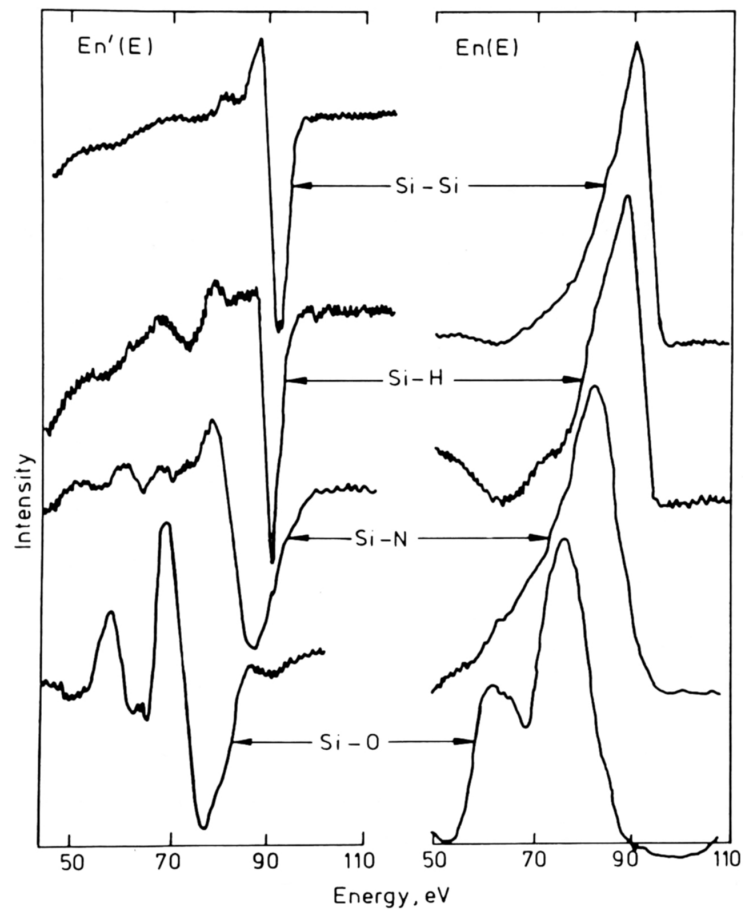


FIG. 2.8 – Transition Auger  $L_{2,3}VV$  du silicium montrant le changement de la structure fine du pic et le déplacement vers les faibles énergies cinétiques par augmentation de l'électronégativité de la liaison [63].

progressif vers les faibles énergies cinétiques sont observés lorsque l'électronégativité de l'atome voisin du silicium augmente [63] (Fig. 2.8).

### Conditions de travail

Le spectromètre utilisé est un analyseur à miroir cylindrique *CMA RIBER OPC 105* fonctionnant en mode dérivé. La résolution en énergie  $\Delta E/E$  est constante et est estimée à environ 0,3%. La résolution spatiale est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres [62].

Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- énergie incidente : 3 keV,
- courant d'émission : 40 mA,
- tension de modulation : 4 V en conditions normales, 2 V pour observer la structure fine de la transition Ti  $L_{2,3}M_{2,3}V$ ,
- tension appliquée au channeltron : 1750 V.

#### 2.1.2.2 La spectroscopie de photoémission X (XPS)

##### Principe

La spectroscopie de photoémission X est basée sur le principe de l'effet photoélectrique. Un faisceau incident de rayons X irradiant un matériau provoque l'ionisation d'atomes (Fig. 2.9). Les photoélectrons émis sont détectés en fonction de leur énergie cinétique,

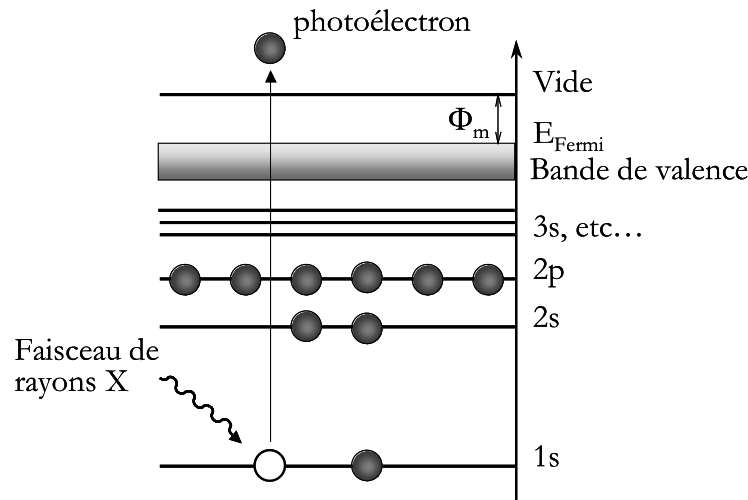


FIG. 2.9 – Schéma du principe de l'émission d'un photoélectron suite à l'ionisation du niveau 1s.

qui s'exprime de la façon suivante :

$$E_c = h\nu - E_i^F - \Phi_{sp} \quad (2.2)$$

où  $h\nu$  désigne l'énergie du faisceau incident de rayons X,  $E_i^F$ , l'énergie de liaison du niveau considéré, traditionnellement référencée par rapport au niveau de Fermi, et  $\Phi_{sp}$ , le

travail de sortie du spectromètre. Il est utile de noter que des électrons Auger peuvent être émis suite à l'ionisation d'atomes par des rayons X (XAES). D'autre part, un seul niveau électronique est mis en jeu dans ce processus d'émission électronique. Pour cette raison, l'énergie d'une transition XPS est systématiquement mentionnée en énergie de liaison  $E_i$ , caractéristique du niveau électronique  $i$  de l'élément.

Cependant, l'expression 2.2 est uniquement valable pour les échantillons conducteurs car dans le cas d'échantillons isolants, l'accumulation d'une charge positive en surface de l'échantillon isolant, ionisé sous le faisceau de rayons X, conduit à une perte d'énergie cinétique des électrons émis ou apparaît comme une augmentation de leur énergie de liaison  $E_i$  par un potentiel de charge  $C$  [64] :

$$E'_i = E_i + C \quad (2.3)$$

Cet effet est d'autant plus marqué lors de l'utilisation d'une source X monochromatisée [64]. D'un point de vue technique, un canon à électrons de très faibles énergies (*flood gun*) peut être utilisé pour neutraliser la surface de l'échantillon analysé. Sinon, un recalage en énergie des spectres XPS, après acquisition, est possible en utilisant une transition de référence d'énergie de liaison connue. En plus de la calibration du spectromètre permettant de déterminer  $\Phi_{sp}$ , cela permet de déterminer l'énergie de liaison correcte  $E_i^F$  en s'affranchissant de cet effet de charge, mais uniquement si celui-ci ne change pas durant l'acquisition des spectres, ni ne modifie la forme des pics.

L'importance accordée à la détermination des énergies de liaison des transitions photoélectroniques n'est pas destinée à la simple identification des éléments présents dans le matériau analysé. Ce sont les informations chimiques sur les atomes que l'on peut en tirer, tels que le degré d'oxydation, l'environnement moléculaire, le site de réseau, etc. . . , qui présentent un intérêt majeur. Une modification d'un de ces paramètres entraîne un déplacement chimique de l'énergie de liaison de la transition étudiée. Ce déplacement chimique peut être interprété suivant le modèle simple de la charge potentielle [65] :

$$E_i = E_i^0 + kq_i + eV_i \quad \text{avec} \quad V_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

où  $E_i$  est l'énergie de liaison d'un niveau électronique de l'atome  $i$ ,  $E_i^0$ , une énergie de référence,  $q_i$ , la charge de l'atome  $i$  et  $V_i$  somme le potentiel de l'atome  $i$  dû aux charges ponctuelles présentes sur les atomes voisins  $j$ . A noter que ce modèle simplifié ne tient pas compte des phénomènes de relaxation induits par le changement d'énergie de l'atome entre l'état final et l'état initial. Dans ce manuscrit, l'interprétation des spectres n'ira pas jusqu'à la détermination des termes de l'équation 2.4. Plus simplement, l'équation 2.4 illustre une règle générale selon laquelle une augmentation du degré d'oxydation de l'atome ou une augmentation de l'électronégativité des atomes voisins conduit à une augmentation de l'énergie de liaison [66].

Dans l'interprétation des spectres XPS, il faut tenir compte de l'existence de structures satellites de la transition principale, présentes à des énergies cinétiques plus faibles. La réorganisation des électrons de valence suite à l'ionisation d'un niveau de cœur peut conduire à la transition de l'un d'entre eux vers un niveau vide ou incomplet, plus énergétique. Cette transition interne discrète donne lieu à l'apparition de satellites "shake-up". De façon similaire, un électron de valence peut être émis vers un état libre, créant ainsi un état doublement ionisé. Ces pics satellites "shake-off" sont rarement discrétisés et contribuent au fond continu. Enfin, dans certains cas, un couplage peut exister entre le photoélectron et les vibrations collectives des électrons de conduction, appelées vibrations plasmons, conduisant à des pertes d'énergie périodiques caractéristiques.

### Conditions de travail

La chambre d'analyse XPS est dotée d'une source double de rayons X, Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) et Mg  $K\alpha$  ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ), et d'une source Al  $K\alpha$  équipée d'un monochromateur. L'essentiel des analyses a été effectué avec la source aluminium monochromatisée. La source magnésium n'a été utilisée qu'occasionnellement en cas d'indisponibilité des sources précédentes, aucun recouvrement de pics de photoélectrons et de transitions Auger ne se posant dans le cas des éléments étudiés. Les conditions d'utilisation des différentes sources sont les suivantes :

<i>Source</i> <i>X</i>	<i>Energie</i> ( <i>eV</i> )	<i>Tension</i> <i>d'accélération</i> ( <i>kV</i> )	<i>Courant</i> <i>d'émission</i> ( <i>mA</i> )	<i>Puissance</i> ( <i>W</i> )
<i>Al Kα mono.</i>	1486,6	15	30	450
<i>Al Kα</i>	1486,6	15	12	180
<i>Mg Kα</i>	1253,6	15	10	150

TAB. 2.1 – Sources de rayons X utilisées. Principales caractéristiques et conditions d'utilisation.

Le spectromètre est un analyseur hémisphérique *CLAM 4 MCD* de *Thermo VG Scientific*, de 150 mm de diamètre. Son grand angle d'acceptance,  $\pm 12^\circ$ , favorise une collection et une transmission efficaces des électrons à travers l'analyseur. L'intensité du signal enregistré est amplifiée au moyen de neuf channeltrons (*Multi-Channeltron Detector*). La haute tension qui leur était appliquée a évolué de 3,3 kV à 3,8 kV au cours de ce travail en raison de leur vieillissement. Un plateau de quatre fentes d'entrée, de diamètres 0,5, 1, 2 et 5 mm, permet d'avoir un meilleur compromis entre transmission et résolution selon l'application. La surface analysée est de l'ordre de 5 mm<sup>2</sup> pour la source monochromatisée et de 15 mm<sup>2</sup> dans le cas du tube double anode.

Les acquisitions ont été effectuées avec une résolution constante en énergie (mode *CAE*, pour *Constant Analyser Energy*), les énergies de passage, *PassE*, allant de 2 à 200 eV. Les autres paramètres d'acquisition de l'analyseur généralement utilisés et influants sur la résolution du signal sont les suivants :

<i>Source X</i>	<i>Fente (mm)</i>	<i>PassE (eV)</i> <i>fenêtre/global</i>
<i>Al K<math>\alpha</math> monochromatisée</i>	5	20/100
<i>tube double anode Al K<math>\alpha</math>/Mg K<math>\alpha</math></i>	2	10/100

TAB. 2.2 – Paramètres d'acquisitions de l'analyseur en configuration XPS selon le type de spectres, fenêtre ou global.

Le traitement des spectres acquis a été effectué au moyen du logiciel *CasaXPS Version 2.2.29* ©Neal Fairley. Les données principales extraites des spectres sont les informations chimiques issues des énergies de liaison des pics de photoélectrons. Pour y accéder, d'après l'expression de l'énergie de liaison donnée par l'équation 2.2, le travail de sortie  $\Phi_{sp}$  du spectromètre a été déterminé à 4,7 eV lors de la mise en route du spectromètre. Par la suite, une calibration en énergie à l'aide d'un échantillon d'argent a permis de la corriger à 5,82 eV. Cependant, du fait de l'existence de phénomènes de charge importants avec la source monochromatisée et de l'absence de canon à électrons de neutralisation dans l'enceinte d'analyse, une recalibration des spectres après acquisition à l'aide du logiciel a été nécessaire. Sauf cas particulier, le pic de photoélectrons Si 2p du substrat, observé du fait de la très faible épaisseur des dépôts, et plus exactement la contribution Si 2p<sub>3/2</sub> située à 99,3 eV [67] a servi de pic de référence pour la calibration en énergie des spectres globaux. En ce qui concerne les fenêtres d'acquisition, la calibration a été effectuée par rapport à ce même pic, excepté dans les cas où un phénomène de charge évoluant dans le temps s'est produit. Aucune donnée relative à l'énergie entre pics n'a alors pu être exploitée dans ce cas, seules les données internes à chaque pic l'ont été. Contrairement à la pratique habituelle, le pic C 1s du carbone de surface n'a pas été choisi comme référence. En effet, la croissance MOCVD engendre la présence de carbone d'origine organique d'énergie de liaison variable et porteuse d'informations chimiques d'une part, et d'autre part, les analyses effectuées *in situ* rendent l'échantillon exempt de toute pollution carbonée.

Enfin, concernant les données quantitatives pouvant être extraites des spectres, seule une quantification relative a été effectuée à titre de comparaison entre les différents films, l'analyse des déplacements chimiques primant sur l'analyse quantitative. Ceci est un fait dans cette étude mais cela l'a été aussi historiquement, étant donné la difficulté de l'analyse quantitative. En effet, la quantification en XPS repose sur la connaissance de nombreux facteurs tels que les sections efficaces de photoionisation  $\sigma$ , les libres parcours moyens



inélastiques  $\lambda$ , l'influence de la diffusion élastique des électrons, la rugosité de surface, la dépendance en énergie de la fonction de transmission du spectromètre  $T(E)$  [68]. Par ailleurs, les méthodes classiques de quantification ne s'appliquent que pour des distributions homogènes des éléments ou lorsque leur distribution est connue. Une grande incertitude repose alors sur la quantification classique que l'on peut effectuer, basée sur une proportionnalité supposée entre la concentration en surface  $I(E)$  et l'aire du pic  $\mathcal{A}(E)$  suivant la relation :

$$I(E) = k\mathcal{A}(E) \quad \text{avec} \quad k \propto \sigma\lambda(E)T(E) \quad (2.5)$$

où  $k$  désigne le facteur de sensibilité relative (*RSF*). Les échantillons analysés dans cette étude étant constitués d'un film mince déposé sur un substrat, ils sont intrinsèquement hétérogènes et leur épaisseur  $d$  et leur taux de recouvrement  $\gamma$  sont à déterminer. Dans le cas de tels matériaux, différents modèles de quantification ont été présentés par Seah, pour des films minces [69, 70], et par Tougaard, pour des nanostructures [68]. Toutefois, l'évaluation de la validité et de l'applicabilité de ces modèles aux échantillons élaborés au cours de ce travail constitue en elle-même une étude à part entière. Pour cette raison, l'exploitation des spectres s'est limitée à une semi-quantification, la distribution en épaisseur ayant été étudiée par XPS résolue angulairement (ARXPS).

Pour la détermination des différentes composantes des transitions XPS, les désommatations ont été effectuées sur les spectres bruts, sans aucun lissage. La méthode de Shirley a été utilisée pour les retraits de fond continu [71]. Cette méthode, non linéaire et itérative, considère que l'intensité du fond continu, à une énergie donnée, est proportionnelle à l'aire totale du pic située au dessus du fond continu et aux énergies cinétiques plus élevées. La forme des pics a été approchée au moyen d'une fonction, produit d'une gaussienne et d'une lorentzienne, généralement dans une proportion  $G : L = 70 : 30$ .

### 2.1.2.3 L'XPS résolue angulairement (ARXPS)

#### Principe

La spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement correspond à de la photoémission effectuée en faisant varier l'angle de détection des électrons. Cette technique a connu un grand essor depuis une dizaine d'années, en raison de la demande croissante de quantification de la composition des films minces et de réalisation de profils de concentration. L'atout majeur réside dans le fait que cette technique est non-destructive concernant les informations chimiques et le matériau en lui-même, contrairement à la profilométrie XPS, qui nécessite un bombardement ionique du matériau. L'application principale de l'ARXPS est la comparaison de spectres acquis à deux angles différents afin de confirmer la présence supposée d'une couche mince sur un substrat, c'est-à-dire distinguer une hétérogénéité de composition en profondeur d'une hétérogénéité latérale (Fig. 2.10b, 2.10a). La structure des échantillons étudiés dans ce travail étant connue, film mince déposé sur

un substrat, l'intérêt des analyses ARXPS réside alors essentiellement dans l'étude de la distribution en profondeur des espèces, afin d'accéder à la réactivité interfaciale entre le film et le substrat. Par ailleurs, la détermination de l'épaisseur  $d$  du film et du taux de recouvrement  $\gamma$  du substrat par le dépôt, aux premiers instants de la croissance MOCVD, a également été possible grâce à l'utilisation du modèle de Fadley [72].

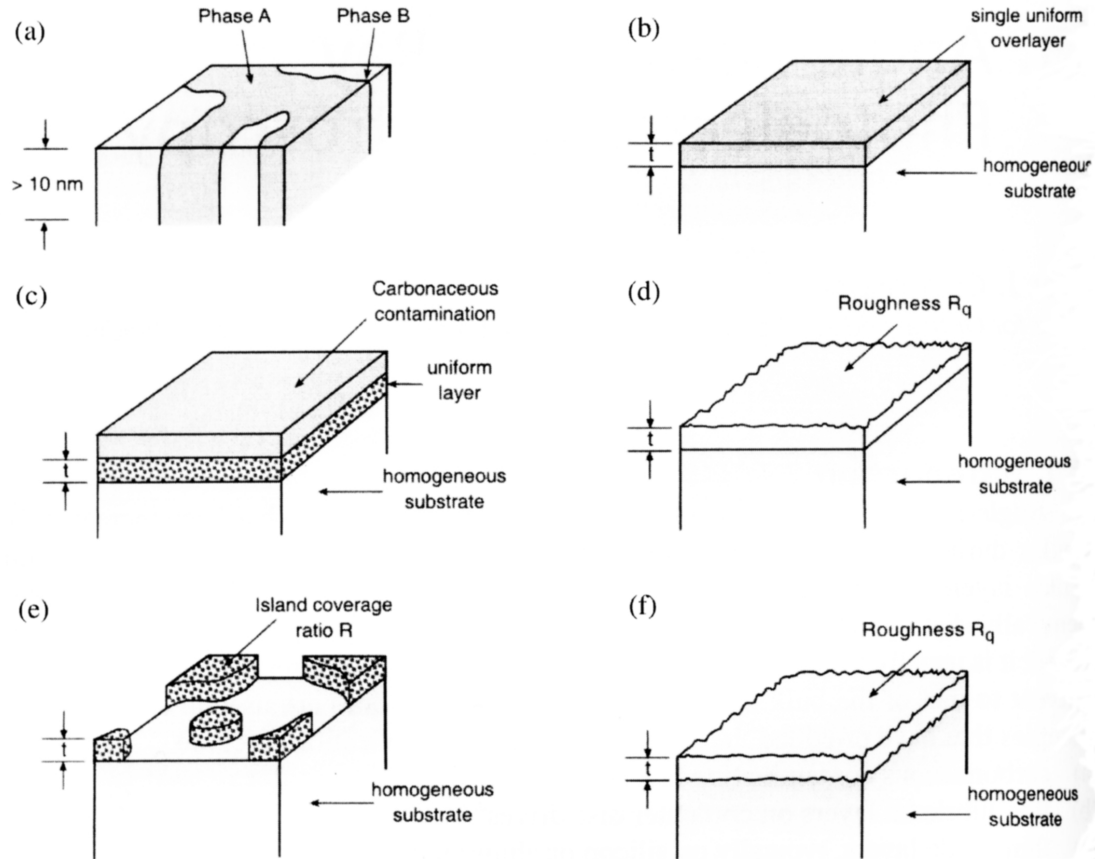


FIG. 2.10 – Exemples typiques de variations de composition à la surface d'un matériau identifiables par ARXPS [73].

L'effet recherché lors de la variation de l'angle de collection des électrons est l'augmentation de la sensibilité à la surface. En effet, l'intensité du signal XPS provient à 95% d'électrons émis par une épaisseur du matériau équivalente à  $3\lambda$ ,  $\lambda$  étant le libre parcours moyen inélastique, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron sans perte d'énergie, dans un matrice donnée [74]. Une épaisseur de  $3\lambda$  équivaut à environ une dizaine de nanomètres avec des sources de rayons X classiques. Comme l'illustre la figure 2.11a, l'épaisseur analysée  $d$  dépend de l'angle d'émission  $\theta$ , angle défini par la normale à la surface du matériau et le spectromètre, selon l'équation suivante :

$$d = 3\lambda \cos\theta \quad (2.6)$$

L'épaisseur analysée est donc maximale lorsque  $\theta = 0^\circ$ . L'augmentation de l'angle d'émission conduit alors à une diminution de la profondeur d'analyse. Les informations recueillies

deviennent ainsi plus représentatives de la surface que du volume du matériau. Dans le cas d'un film mince uniforme  $A$  recouvrant un substrat  $B$ , non rugueux (Fig. 2.10b), les évolutions des intensités  $I_A^d$  et  $I_B^d$  des signaux provenant de l'épaisseur  $d$  analysée, en fonction de l'angle d'émission  $\theta$ , suivent une loi de type Beer-Lambert modifiée de la façon suivante [75] :

$$I_A^d = I_A^\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_A \cos\theta}\right) \right) \quad (2.7)$$

$$I_B^d = I_B^\infty \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cos\theta}\right) \quad (2.8)$$

où  $I_A^\infty$  et  $I_B^\infty$  désignent les intensités de référence obtenues sur des échantillons propres, homogènes, de même composition que le film et le substrat, respectivement. Théoriquement, ces équations conduisent aux courbes présentées dans la figure 2.11b et peuvent servir à la détermination de l'épaisseur du film. Cependant, d'autres paramètres que l'épaisseur

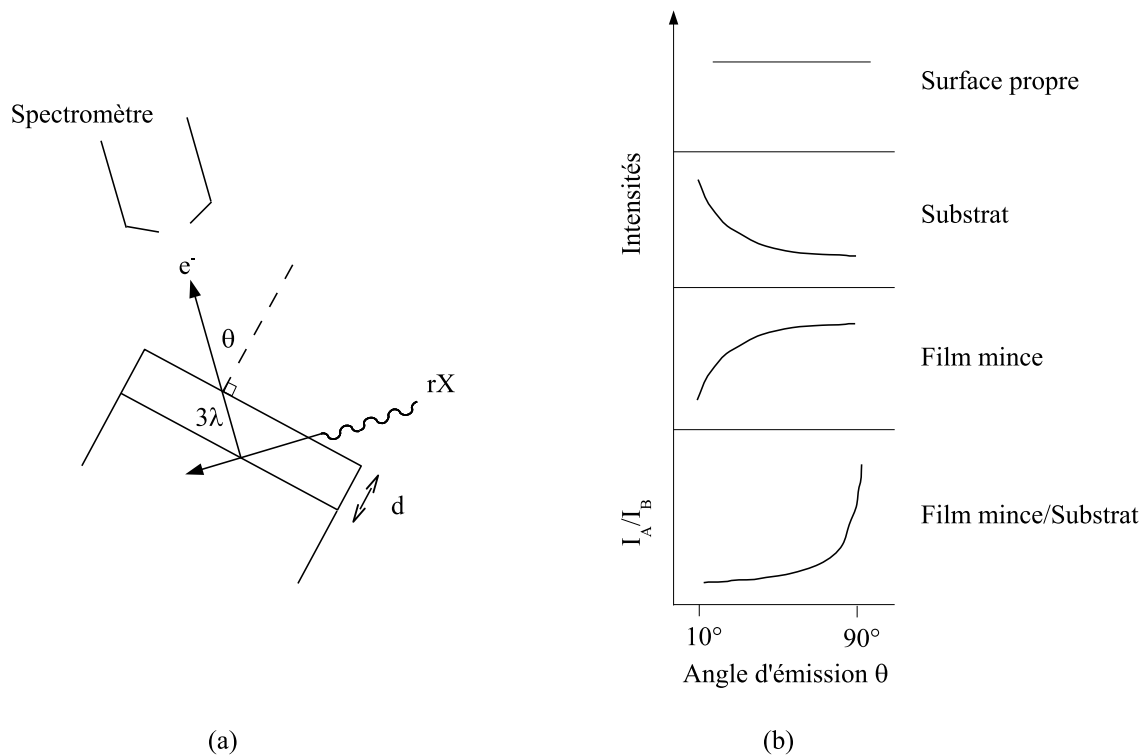


FIG. 2.11 – (a) Schéma illustrant l'augmentation de la sensibilité à la surface avec celle de l'angle d'émission  $\theta$ . (b) Courbes théoriques de la dépendance angulaire des intensités des signaux d'une surface propre et d'un système film mince/substrat. D'après [75].

peuvent influencer sur l'évolution des intensités du film et du substrat. La rugosité, aussi bien celle du film que celle du substrat, et le taux de recouvrement  $\gamma$  du substrat par le film sont les deux autres paramètres les plus influents et représentatifs des morphologies fréquemment rencontrées (Fig. 2.10d-f).

Les effets de la rugosité de surface consistent en des effets d'ombrage (*shading effects*), à la fois des rayons X et des photoélectrons, et sont généralement observés aux angles d'émission élevés, où la sensibilité à la surface est la plus grande [76, 77]. Néanmoins, ces effets peuvent être considérés comme négligeables pour une rugosité inférieure à 1  $\mu\text{m}$  [78]. Une telle rugosité aux premiers instants de la croissance MOCVD semble peu probable. De plus, elle est également largement supérieure à celle observée pour des films MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [20, 79]. En conséquence, ce paramètre n'a pas été pris en compte dans la modélisation des données obtenues par ARXPS.

Par contre, bien que l'un des grands avantages des techniques CVD soit le recouvrement uniforme de la surface à déposer, aux tous premiers instants de la croissance, le substrat n'est que partiellement recouvert. L'évolution des intensités  $I_A^d$  et  $I_B^d$  du film et du substrat peut alors être décrite en prenant en compte le taux de recouvrement  $\gamma$  du substrat par le film, en plus de l'épaisseur  $d$  du film. Le modèle utilisé est celui proposé par Fadley [72]. Outre l'introduction du taux de recouvrement, ce modèle possède l'avantage de considérer l'évolution angulaire des intensités et non les intensités absolues à un angle donné. Ceci est particulièrement adapté à notre cas, où l'absence de facteurs de sensibilité relative disponibles empêche toute quantification. L'ajout du paramètre  $\gamma$  dans les équations (2.7) et (2.8) conduit aux expressions suivantes :

$$I_A^d = \gamma I_A^\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_A \cos\theta}\right) \right) \quad (2.9)$$

$$I_B^d = I_B^\infty \left( (1 - \gamma) + \gamma \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B \cos\theta}\right) \right) \quad (2.10)$$

Le signal du film  $A$  ne provient que d'une fraction  $\gamma$  de la surface analysée, son intensité doit donc être pondérée par cette valeur. Quant au signal du substrat, son intensité  $I_B^\infty$  n'est atténuée exponentiellement que sur la surface recouverte par le film, la fraction de surface  $(1-\gamma)$  non recouverte engendrant un signal non atténué. Ainsi le rapport entre  $I_A^d$  et  $I_B^d$  est décrit plus explicitement par Fadley par la relation suivante [72] :

$$R(\theta) = K \frac{\gamma \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_A^A \cos\theta}\right) \right)}{(1 - \gamma) + \gamma \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B^A \cos\theta}\right)}, \quad \text{avec} \quad K = \frac{\sigma_A \lambda_A^A C_A^A}{\sigma_B \lambda_B^B C_B^B} \quad (2.11)$$

où  $\lambda_i^j$  correspond au libre parcours moyen inélastique des photoélectrons  $i$  dans le matériau  $j$ ,  $\sigma_i$  désigne la section efficace de photoionisation de la transition photoélectronique considérée pour le film ou pour le substrat, enfin  $C_i^i$  représente la concentration théorique de l'élément  $i$  dans le matériau  $i$ . En effet, par analogie avec les équations (2.9) et (2.10),  $K$  est proportionnel aux rapport des intensités de référence  $I_A^\infty/I_B^\infty$ . L'épaisseur du film et le taux de recouvrement du substrat sont ainsi déterminés par l'ajustement du rapport  $R(\theta)$  avec les valeurs expérimentales de  $I_A^d/I_B^d$ .

Fadley souligne que plusieurs facteurs peuvent limiter la précision de cette méthode, telle que la rugosité ou la diffusion élastique des électrons. En plus de ce qui a été mentionné précédemment concernant l'influence négligeable de la rugosité, Seah ajoute que l'utilisation d'un rapport d'intensités permet de s'affranchir de cet effet [69]. D'autre part, Kozłowska & al. ont pris en compte la diffusion élastique, intervenant pour les angles d'émission au delà de  $60^\circ$ , dans leur modèle de calcul d'épaisseur [80]. Ils en concluent que cela n'a pas d'effet significatif sur les valeurs déterminées. Cumpson confirme que la diffusion élastique n'est pas un problème typique dans la détermination d'épaisseur par ARXPS, malgré la modification des profils que cela peut engendrer [73].

Un paramètre important dans les modèles de calculs d'épaisseur est lié à l'atténuation de l'intensité des électrons d'énergie cinétique  $E_c$  due aux interactions inélastiques se produisant dans le solide. Plusieurs grandeurs ont été définies pour traduire ce phénomène, la plus couramment utilisée est le libre parcours moyen inélastique (IMFP, pour *inelastic mean free path*), noté  $\lambda$ . Rappelons qu'il s'agit de la distance moyenne parcourue par un électron d'énergie cinétique donnée entre des collisions inélastiques successives [74]. Penn a développé un algorithme pour le calcul de  $\lambda$  [81, 74], que Tanuma, Powell et Penn ont appliqué pour déterminer les valeurs d'IMFP dans de nombreux solides [82, 83, 84, 85, 86]. Les valeurs d'IMFP obtenues ont pu être modélisées par l'équation suivante, connue sous le nom d'équation TPP-2M [87, 74] :

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \text{ (\AA)}, \quad \text{avec} \quad E_p = 28,8 \left( \frac{N_v \rho}{M} \right)^{1/2} \text{ (eV)} \quad (2.12)$$

où  $\lambda$  est l'IMFP,  $E$ , l'énergie cinétique des électrons,  $N_v$ , le nombre d'électrons de valence par atome (pour un élément) ou par molécule (pour les composés),  $\rho$ , la densité (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $M$ , la masse atomique ou moléculaire. Les valeurs des quatre paramètres  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$  et  $D$  ont été déterminées pour chaque matériau [82, 83, 84, 85, 86]. Il apparaît clairement dans cette relation que  $\lambda$  est non seulement fonction de l'énergie cinétique des électrons mais dépend aussi de la nature du matériau qu'ils traversent.

### Conditions de travail

Les analyses ARXPS ont été conduites dans la chambre d'analyse avec le même dispositif que les analyses XPS. La variation de l'angle d'émission est obtenue en inclinant l'échantillon par rapport au spectromètre, qui reste fixe. L'angle entre la source X et l'analyseur reste donc constant et le facteur d'asymétrie  $L$ , qui décrit l'anisotropie angulaire d'émission, est identique pour tous les angles d'analyses [73]. L'utilisation du tube double anode a été préférée à celle de la source X monochromatisée afin de garantir une intensité de signal suffisante. Un spectre global a été réalisé au début de chaque série d'analyses à  $\theta = 0^\circ$ . Les acquisitions de fenêtres Si 2p, Ti 2p, O 1s et C 1s ont été effectuées ensuite en continu, pour une dizaine d'angles d'émission allant de  $0^\circ$  à  $85^\circ$ . Les paramètres d'acquisition sont mentionnés dans le tableau 2.3.

<i>Source X</i>	<i>Fente (mm)</i>	<i>PassE (eV)</i> <i>fenêtre/global</i>
<i>tube double anode AlK<math>\alpha</math>/MgK<math>\alpha</math></i>	1	20/100

TAB. 2.3 – Paramètres d’acquisition de l’analyseur en configuration ARXPS selon le type de spectres, fenêtre ou global.

Le traitement des spectres obtenus, comprenant la calibration en énergie, le retrait de fond continu, la forme des pics, etc. . . , est similaire à celui effectué pour les spectres XPS. Les intensités des pics et leurs rapports ont été reportés ensuite en fonction de l’angle d’émission pour étudier leurs évolutions. L’épaisseur des films et le taux de recouvrement des substrats ont ainsi été déterminés en optimisant l’accord entre le rapport expérimental mesuré  $I_A^d/I_B^d$  et le facteur  $R(\theta)$  défini par l’équation 2.11. Les paramètres  $\lambda_i^j$ ,  $\sigma_i$  et  $C_i^i$  introduits dans le modèle de Fadley ont été choisis en fonction du système étudié, TiO<sub>2</sub>/Si ou SiO<sub>2</sub>/Si, et en fonction des transitions photoélectroniques considérées, O 1s ou Ti 2p pour les films de TiO<sub>2</sub> par exemple. Le détail des valeurs de ces paramètres selon les cas est indiqué en annexe (cf. Annexe A). A noter que, les sections efficaces d’ionisation établies par Yeh et Lindau [88] ont été utilisées et les valeurs de libre parcours moyen inélastique ont été déterminées à partir de l’équation TPP2M (Eq. 2.12) à l’aide du logiciel *QUASES - IMFP calculation from TPP2M formula* [89].

## 2.2 La caractérisation *ex situ* des films minces

Des informations chimiques essentielles, et même morphologiques, sur les dépôts de TiO<sub>2</sub> sur silicium élaborés par MOCVD ont été obtenues *in situ* par XPS et ARXPS. Néanmoins, afin d’interpréter correctement les données expérimentales en terme de réactivité interfaciale, des caractérisations complémentaires des films déposés ont été réalisées *ex situ* aux moyens de nombreuses techniques d’analyses, chimiques, morphologiques et structurales. Ces investigations ont permis de recueillir des informations, qui, corrélées à celles obtenues *in situ* par spectroscopies électroniques, ont conduit à l’élaboration d’un modèle de réactivité et de croissance cristalline des films MOCVD de TiO<sub>2</sub> sur silicium. Le principe de chacune de ces techniques sera très brièvement rappelé, avant de présenter les objectifs de ces analyses et les conditions dans lesquelles elles ont été effectuées.

### 2.2.1 La microscopie électronique en transmission, conventionnelle (CTEM) et haute résolution (HRTEM), et la spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX)

En microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons de haute énergie et très focalisé interagit avec un échantillon, aminci à moins d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. En microscopie conventionnelle, on peut distinguer deux modes de formation d'images. Les images en champ clair sont obtenues en sélectionnant uniquement le faisceau transmis à l'aide d'un diaphragme, les faisceaux diffractés sont stoppés et les cristaux en condition de diffraction apparaissent sombres. Les images en champ sombre sont réalisées en sélectionnant un des faisceaux diffractés. Dans ce cas, seuls les cristaux se trouvant en condition de diffraction pour le faisceau diffracté considéré apparaissent clairs sur fond sombre.

La caractérisation CTEM a été utilisée pour les films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur afin d'étudier leur morphologie et la distribution des structures anatase et rutile.

Par imagerie haute résolution, des images de réseaux sont observables par interférence entre les faisceaux diffractés et le faisceau direct, si la résolution est suffisamment élevée et l'échantillon, suffisamment fin, orienté selon un axe de zone. La structure atomique de l'échantillon est alors accessible. Des grandissements de x500 000 peuvent classiquement être obtenus.

L'analyse HRTEM des films ultra-minces déposés ( $d \leq 15nm$ ) a été requise initialement dans le but de vérifier la validité des épaisseurs déterminées par ARXPS. Les observations ont donc été réalisées sur des sections transverses amincies des échantillons. Cette technique étant riche en terme d'informations fournies, les observations ont été menées également afin d'obtenir des données sur la qualité de l'interface, la cristallinité éventuelle des films et les informations qui en découlent : nature des phases présentes, leur distribution, la taille des grains.

En plus de l'imagerie, des analyses chimiques élémentaires ont été effectuées par EDX pour établir le profil de concentration des espèces perpendiculairement à l'interface.

Pour être observés, les échantillons à analyser ont dû être sectionnés selon la tranche, après avoir été collés en sandwich à l'aide d'une colle à base de résine. Certains d'entre eux ont été encapsulés auparavant avec de l'or afin de marquer le contraste à la surface des films. Les lames de section transverses obtenues ont été amincies par polissage mécanique, puis par meulage concave et enfin par abrasion ionique ( $Ar^+$ , 4 keV).

Les analyses CTEM ont été réalisées sur un microscope *JEOL 2100 (LaB<sub>6</sub>)* travaillant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 0,25 nm.

Les analyses HRTEM ont été effectuées au *Centre Lyonnais de Microscopie Electronique (CLYME)* sur un microscope *JEOL 2010F (FEG)* travaillant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 0,19 nm.

La spectroscopie EDX, couplée aux microscopes, a été réalisée avec un spectromètre *JED 2300T* de *JEOL* en utilisant une taille de sonde de 1 nm sur le microscope conventionnel et avec un spectromètre *ISIS* de *Link-Oxford* en utilisant une taille de sonde de 0,5 nm sur le microscope haute résolution.

### 2.2.2 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie SIMS consiste à faire interagir un faisceau d'ions primaires, d'énergie incidente de quelques keV, avec le matériau cible à analyser. Une série de collisions se produit alors dans le matériau au cours de laquelle les ions primaires cèdent toute leur énergie aux éléments constituant la cible. Une partie d'entre eux sont éjectés de la surface sous forme d'ions ou d'espèces neutres. Les ions secondaires émis, de charge positive ou négative, sont détectés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) par un spectromètre de masse. Des spectres  $I = \mathcal{F}(m/z)$  ou des profils de distribution en profondeur des espèces peuvent ainsi être réalisés selon le mode de pulvérisation utilisé, statique ou dynamique.

Les analyses SIMS ont été effectuées principalement afin de vérifier la distribution des espèces Ti, O, Si et C dans l'épaisseur du dépôt en corrélation avec les résultats ARXPS. Les profils ont été réalisés en suivant les signaux des ions  $^{47}\text{Ti}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^+$ ,  $^{56}\text{Si}_2^+$  et  $^{12}\text{C}^+$ . Les isotopes 47 du titane et 29 du silicium ont été préférés aux isotopes principaux  $^{48}\text{Ti}$  et  $^{28}\text{Si}$  afin d'éviter la saturation des signaux et les interférences de masse possibles avec d'autres ions.

Le dispositif *RIBER MIQ 256* utilisé est équipé d'un spectromètre quadropolaire. Les pulvérisations ont été effectuées par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ . L'énergie et la densité de courant du faisceau primaire ont été optimisées pour chaque film analysé en fonction de son épaisseur. Ces valeurs seront spécifiées par la suite pour chaque profil présenté.

### 2.2.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction d'un faisceau incident d'électrons monocinétique de quelques dizaines de keV avec le matériau à analyser. Entre autres rayonnements de désexcitation, des électrons secondaires sont émis. Leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les analyses MEB ont été effectuées afin d'observer la morphologie des dépôts et le taux de recouvrement du substrat. A noter que, pour les échantillons les plus fins, le



peu de signal et de contraste obtenus liés à la trop faible épaisseur des films, à la limite de la résolution de l'appareil, n'ont pas permis d'imager la surface. Des caractérisations complémentaires par microscopie à force atomique ont alors été menées sur les échantillons concernés. Par ailleurs, des couches minces  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur, élaborées par MOCVD au cours de travaux précédents [21] ont également été analysées, afin de faire le lien avec les premiers instants de la croissance. Des observations de la morphologie sur la tranche de ces échantillons fraîchement clivés ont été effectuées, en complément des analyses morphologiques de surface.

Les observations MEB ont été effectuées sur un microscope *JEOL JSM 6400F*. Une tension d'accélération des électrons de 20 keV a été habituellement utilisée. Elle a été abaissée dans certains cas à 5 keV pour augmenter la sensibilité aux détails morphologiques de surface.

### 2.2.4 La microscopie à force atomique (AFM)

Ce type de microscopie à champ proche repose sur la mesure des forces interatomiques s'exerçant entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de  $10^{-12}$  N à  $10^{-6}$  N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes, etc. . . . La pointe est associée à un levier, de constante de raideur fixée, dont l'amplitude de déplacement vertical est enregistrée au cours du balayage de la surface. Cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité RMS, pour *Root mean square*, avec une résolution en  $Z$  de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en  $Z$  mesurées par rapport au plan moyen de côte  $Z_0$  :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad (nm) \quad (2.13)$$

où  $N$  est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude d'échantillons conducteurs ou isolants et peut être effectuée dans tous les milieux, liquide ou d'atmosphère contrôlée.

Les échantillons les plus minces ont été observés par AFM du fait de résolutions en profondeur et latérale meilleures qu'en microscopie électronique à balayage. La surface des échantillons a été analysée afin d'observer le taux de recouvrement du substrat dans le but de le corrélérer aux données ARXPS. L'obtention d'informations sur la morphologie, en particulier sur la taille des grains, a également été envisagée.

Ces caractérisations ont été effectuées au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB)* à l'aide d'un microscope de type commercial *Nanoscope IIIa quadraxed, Veeco Inst*, sous un flux d'hélium exempt de carbonates et d'eau. Des pointes de nitrure de silicium ont été utilisées en mode de contact intermittent (*tapping mode*). Des surfaces allant de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  à  $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$  ont été balayées avec une vitesse allant de 1 à 2 Hz.

### 2.2.5 La diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD)

Dans le cas de la DRX en incidence rasante (GIXRD, pour *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*), pour un angle critique  $\omega_c$ , généralement inférieur à  $1^\circ$ , la majeure partie de l'intensité du faisceau incident de rayons X est réfléchi. Le reste se propage, sous forme d'une onde évanescente, dans une couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur au maximum. Cette épaisseur augmente avec l'angle d'incidence  $\omega$  [90]. Le diffractogramme obtenu en incidence rasante est représentatif de la structure cristallographique de la surface de l'échantillon, contrairement à la DRX classique où la profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre du micromètre.

Les dépôts MOCVD élaborés ont été analysés par GIXRD afin d'observer la présence éventuelle d'une des phases cristallines de  $\text{TiO}_2$ , l'anatase ou le rutile étant les plus fréquemment rencontrées. Ces analyses cristallographiques ont précédé celles effectuées par HRTEM. Elles présentent l'intérêt d'être plus représentatives de la structure globale des films car elles couvrent une surface de l'ordre du  $\text{cm}^2$ , contre une section de quelques 50 nm de large à un grandissement classique de  $\times 500\,000$  en HRTEM. Des films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur ont également été analysés en faisant varier l'angle d'incidence, afin d'accéder à la répartition des structures cristallographiques dans l'épaisseur des films.

Les caractérisations par GIXRD ont été effectuées sur une installation diffractométrique équipée d'un compteur courbe à localisation *CPS120 INEL* et d'une source X monochromatique  $\text{Cu K}\alpha_1$  de longueur d'onde  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ . L'angle critique de ce rayonnement est  $\omega_c = 0,41^\circ$  [90]. La reconnaissance de phases a été réalisée avec le logiciel *EVA, DiffracPlus - BRÜCKER*.

### 2.2.6 La spectroscopie Micro-Raman

Le phénomène physique intervenant en spectroscopie Raman est la diffusion inélastique d'une radiation monochromatique par une substance donnée. La perte ou le gain d'énergie observée dans les photons diffusés correspond à l'énergie des phonons créés (diffusion Stokes) ou détruits (diffusion anti-Stokes) lors de l'interaction entre le faisceau incident et la matière. La diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes et elle est donc beaucoup plus utilisée. La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies des modes de vibration du matériau analysé. Celles-ci ne dépendent pas seulement de la composition du matériau analysé, mais aussi de la structure cristalline dans le cas des solides. Pour les matériaux désordonnés, on observe en général des bandes larges à la place des raies. La position des raies peut être également modifiée par l'application de contraintes qui modifient la fréquence des modes de vibration.

L'étude de films par spectroscopie Raman est difficile pour des épaisseurs typiquement inférieures à 100 nm. Dans le cas de films de  $\text{TiO}_2$  déposés sur des substrats de silicium,

le dispositif Micro-Raman utilisé permet de détecter le signal de  $\text{TiO}_2$  à partir d'environ 10-15 nm d'épaisseur. De ce fait, les caractérisations Micro-Raman ont été effectuées sur les films les plus épais dans le but d'identifier les phases cristallines présentes. L'avantage par rapport à la GIXRD est sa meilleure résolution latérale, de l'ordre du micromètre pour l'appareil utilisé, qui permet d'analyser différentes zones sur les dépôts, et ainsi de vérifier leur homogénéité, et également sa facilité de mise en œuvre. L'évolution de la structure cristalline lors de traitements thermiques a également été suivie par analyse Raman *in-situ*.

Les spectres Micro-Raman ont été acquis au moyen d'un spectromètre dispersif *Jobin-Yvon T64000*. Il est équipé d'un microscope associé à une optique confocale qui garantit une résolution spatiale de l'ordre du micron. Un laser  $\text{Ar}^+$  d'une longueur d'onde de 514,5 nm a été utilisée comme source excitatrice. Dans tous les cas, le faisceau a été appliqué à une puissance suffisamment faible sur l'échantillon afin d'éviter tout échauffement de celui-ci. La détection du signal est assurée par un détecteur caméra *CCD* équipé d'un système de refroidissement. Les traitements thermiques ont été effectués dans la cellule *LINKAM TS1500*.

### 2.2.7 La réflectométrie de rayons X (XRR)

La réflectométrie, comme la GIXRD, repose sur l'utilisation de rayons X en incidence rasante. Le faisceau incident est réfléchi totalement à la surface de l'échantillon jusqu'à un angle d'incidence limite  $\alpha_c$ . Cet angle limite est lié à la densité électronique en surface. L'étude de l'intensité réfléchie autour de  $\alpha_c$  permet d'accéder à une mesure de la rugosité de surface car un matériau rugueux se comporte comme s'il présentait des fluctuations superficielles de densité électronique. D'autre part, si la surface est recouverte par une couche mince d'épaisseur  $d$ , des interférences sont observées, provoquées par la différence de marche entre les rayons réfléchis sur la couche mince et ceux réfléchis à l'interface. L'intensité réfléchie présente ainsi une alternance de maxima et de minima ou franges de Kiessig de période donnée.

L'épaisseur du film déposé et la rugosité de la surface ont été déterminées par XRR, afin de corrélérer les résultats à ceux obtenus par ARXPS et AFM. Cette analyse a été effectuée également en complément de l'HRTEM/EDX et du SIMS car l'influence de la densité électronique permet d'obtenir des informations relatives à la distribution des espèces dans l'épaisseur du film. En effet, le nombre de couches et leur nature chimique supposée font partie des paramètres utilisés dans la modélisation du résultat expérimental.

L'analyse XRR a été réalisée au *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado, Boulder, USA*. Un diffractomètre *Bede D1* muni d'un monochromateur de type "channel cut" et d'optiques *Marxflux* de *Osmic Inc.*. Le rayonnement X utilisé est une source  $\text{Cu K}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , avec une fente de  $0,05 \times 20 \text{ mm}^2$  et avec les conditions de faisceau suivantes :  $U = 40 \text{ kV}$  et  $I = 40 \text{ mA}$ . La modélisation des

les courbes expérimentales ont été réalisées avec le logiciel *REFS*, prenant en compte la taille de fente, la distance échantillon-détecteur et la taille de l'échantillon.

# Chapitre 3

## Réalisation des dépôts : détermination des conditions expérimentales

Une part très importante des travaux ayant conduit à la réalisation de cette étude a été consacrée à la mise en route du dispositif expérimental présenté auparavant, ainsi qu'à l'amélioration des conditions d'élaboration des films. Après la description de la préparation de surface effectuée sur les substrats, l'optimisation des conditions d'élaboration des échantillons sera présentée. L'utilisation de la spectroscopie Auger comme moyen de contrôle de l'homogénéité des dépôts sera également développée.

### 3.1 La préparation de la surface des substrats de silicium monocristallin Si(100)

La première étape avant toute croissance d'un film mince est la préparation de la surface du substrat. Elle vise entre autres choses à éliminer tout contaminant, oxyde natif ou adsorbat présents en surface. En effet, ils peuvent être source de problèmes pendant et après la croissance de couches minces en modifiant la réactivité de la croissance, en réduisant l'adhésion des couches et en les contaminant par diffusion, provoquant ainsi une dégradation de leurs propriétés physico-chimiques. La préparation peut avoir pour but également de contrôler la rugosité et/ou la reconstruction de surface du substrat.

L'étude des surfaces de semiconducteurs tel que le silicium est tout particulièrement motivée par leur utilisation dans l'industrie microélectronique. Le nettoyage des substrats de silicium par voie chimique (*wet cleaning*) est très largement répandu et encore en voie de développement [91, 92, 93]. La méthode *RCA*, du nom du laboratoire de W. Kern qui l'a développée dans les années 1960 [94, 95, 96], est la procédure standard utilisée dans l'industrie. Des méthodes par voie sèche (*dry cleaning*), utilisant des vapeurs ou des gaz plutôt que des solutions chimiques, sont maintenant étudiées pour limiter l'utilisation de

produits chimiques et dans le but d'effectuer les nettoyages *in situ* [97, 98].

Les substrats utilisés sont issus de *wafers* de silicium monocristallin orienté (100), fournis par *SILTRONIX* et de spécification *SEMIstandard*. Ces *wafers* sont dopés n, dopage phosphore, et d'épaisseur  $275 \pm 25 \mu\text{m}$ . Ils ont été clivés en morceaux de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  environ, surface limitée par la taille du porte-échantillon mais suffisante pour la caractérisation ultérieure des films déposés.

#### 3.1.1 L'élimination de l'oxyde natif

Les substrats de silicium possèdent naturellement une couche d'oxyde natif en surface de quelques nanomètres d'épaisseur, qui doit être éliminée pour effectuer les croissances MOCVD sur des surfaces de silicium (100) propres. La méthode de préparation de surface choisie est celle utilisée par Fabreguette aux cours de travaux précédents [21] :

1. bain sous agitation durant 5 min dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  : DI (6 : 1 : 1), puis rinçage à l'eau DI,
2. bain sous agitation durant 10 s dans une solution de HF diluée à 10% , puis rinçage à l'eau DI.

où DI désigne l'eau désionisée, de résistivité égale à  $18,2 \text{ M}\Omega$ .

Cette méthode est constituée d'une première étape d'oxydation par une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acidifiée par de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , afin d'éliminer les polluants organiques de façon semblable à la première étape de la méthode *RCA*. L'élimination de la couche d'oxyde natif est ensuite effectuée par une solution diluée d'acide fluorhydrique HF [94]. L'utilisation de cet acide possède en outre l'avantage de créer des liaisons hydrogène en surface, essentiellement de type Si-H<sub>2</sub> [99, 100, 101]. Cette hydrogénation passive la surface en prévenant la formation d'un oxyde natif lors de son exposition ultérieure à l'air [100, 101]. De cette façon, la préparation de la surface hydrogénée peut être effectuée *ex situ*, sans que le passage à l'air de quelques minutes, nécessaire au séchage de la surface sous un flux d'azote et à son introduction dans le dispositif UHV, n'induisse une réoxydation du substrat.

#### 3.1.2 Analyse de la chimie de surface des substrats

La qualité de la préparation de surface a été systématiquement contrôlée par spectroscopie électronique dans le dispositif expérimental avant la réalisation des dépôts. Les spectres XPS obtenus selon l'état de surface du substrat sont présentés dans la figure 3.1. Sur la surface non nettoyée, la présence d'oxygène en proportion importante est observée (Fig. 3.1a , spectre ( $\alpha$ )). Elle est attribuée à la présence d'un oxyde natif de silicium. En effet, sur les spectres normalisés en intensité de la transition Si 2p, un ou deux pics sont observés selon la préparation de surface du silicium (Fig. 3.1b). Le premier situé à  $99,3 \text{ eV}$  est caractéristique du silicium  $\text{Si}^0$  du substrat [67], le second, présent à une

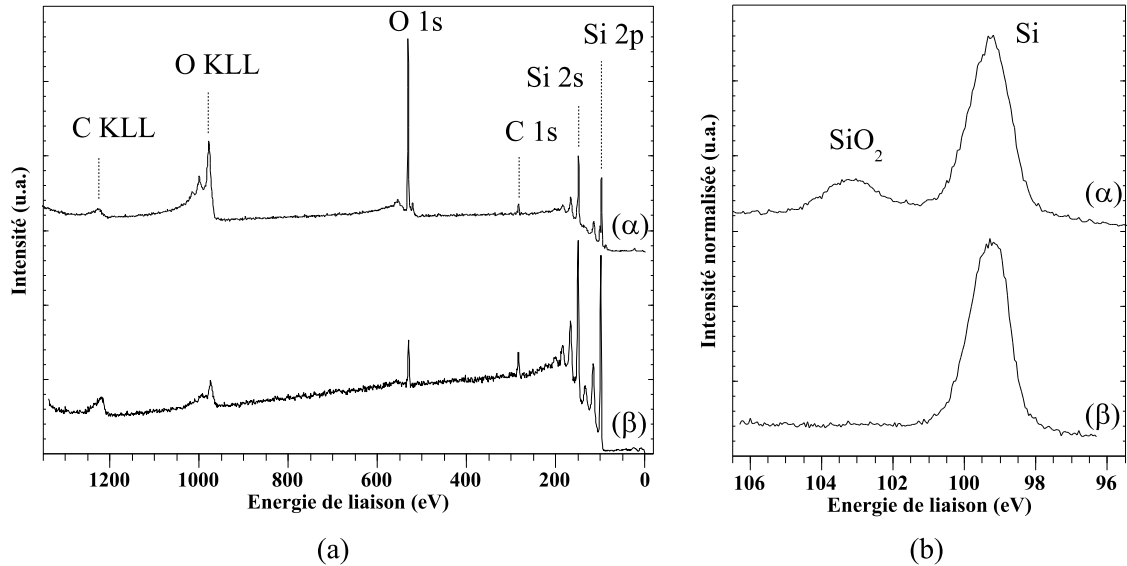


FIG. 3.1 – Analyse de la chimie de surface des substrats de silicium par XPS. Spectres globaux (a) et transitions Si 2p (b), obtenus avant ( $\alpha$ ) et après la préparation de surfaces ( $\beta$ ).

énergie de liaison plus élevée de 4 eV, correspond aux atomes de silicium  $\text{Si}^{4+}$  présents dans  $\text{SiO}_2$  [102, 103, 104]. L'absence de ce pic après hydrogénation de la surface montre l'efficacité de l'élimination de l'oxyde natif et de la passivation de la surface par l'acide fluorhydrique. La présence d'oxygène et de carbone est également détectée après hydrogénation, en moindre proportion (Fig. 3.1a, spectre ( $\beta$ )). Celle-ci est attribuée à l'adsorption de molécules de CO lors de la mise sous UHV du substrat, leur élimination étant observée après un chauffage de quelques minutes à près de 700 °C.

Ces analyses chimiques préalables des substrats ont servi de références dans l'interprétation des analyses effectuées après la croissance MOCVD.

## 3.2 Optimisation des conditions d'élaboration des films minces

La mise en route complète du dispositif expérimental de croissance MOCVD et son optimisation ont été réalisées après la mise en place du chauffage par induction. Des tests préliminaires ont été effectués dans l'objectif de déterminer les conditions d'élaboration permettant de réaliser des dépôts de bonne qualité, c'est-à-dire couvrants, homogènes en épaisseur et en composition. La vitesse de dépôt a dû être adaptée également à l'étude des premiers instants de la croissance MOCVD car l'épaisseur des films doit être suffisamment faible pour pouvoir observer l'interface par des techniques d'analyse de surfaces. De nombreux paramètres, autres que la température et la pression de croissance, ont dû être modifiés au cours de ces tests, tels que le débit de pompage, la durée de croissance, la

position du porte-échantillon, le système d'introduction du précurseur, etc. . . . Une partie des résultats de ces tests sont présentés ici dans le but de montrer l'intérêt de l'analyse de surfaces dans l'optimisation des conditions de croissance du réacteur MOCVD. Les conditions d'élaboration des dépôts  $d_i$ , dont les résultats des caractérisations sont présentés ce chapitre, sont indiquées dans l'annexe B.

### 3.2.1 Mise en évidence de la croissance d'un film

L'obtention d'un dépôt lors des tests de croissance MOCVD a été vérifiée par spectroscopie Auger. Des analyses élémentaires qualitatives ont été effectuées systématiquement avant et après chaque test (Fig. 3.2). Lorsqu'un film a été effectivement déposé, l'appari-

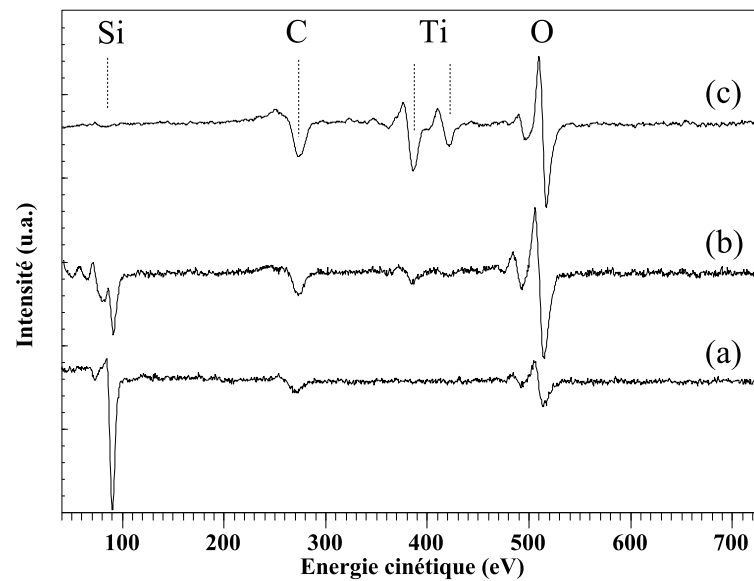


FIG. 3.2 – Mise en évidence par AES de la croissance par MOCVD d'un film de  $TiO_2$  sur silicium. (a) Avant dépôt, spectre d'une surface de silicium hydrogéné. (b), (c) Après dépôt, spectres de films de  $TiO_2/Si$  d'épaisseur croissante (Dépôts  $d_{60}$  et  $d'_{60}$ , respectivement).

tion de pics à des énergies cinétiques de 386 eV et 417 eV est caractéristique des transitions Auger les plus intenses du titane. Elle s'accompagne d'une augmentation nette des intensités des transitions O KLL à 510 eV et C KLL à 272 eV. Selon l'épaisseur du film déposé, une atténuation, voire la disparition, de la transition Si LVV à 91 eV est également observée. A noter qu'une contribution de silicium oxydé apparaît à plus faible énergie avec le dépôt (Fig. 3.2, spectres (b) et (c)). Ces évolutions sont caractéristiques de la formation par MOCVD d'un film de  $TiO_2$  sur un substrat de silicium hydrogéné, le carbone présent dans le film étant attribué à la désorption incomplète des résidus de décomposition du précurseur métalorganique. A titre d'exemple, les spectres XPS correspondants sont présentés dans la figure 3.3. Une discussion plus approfondie de ces résultats sera effectuée dans le chapitre suivant.



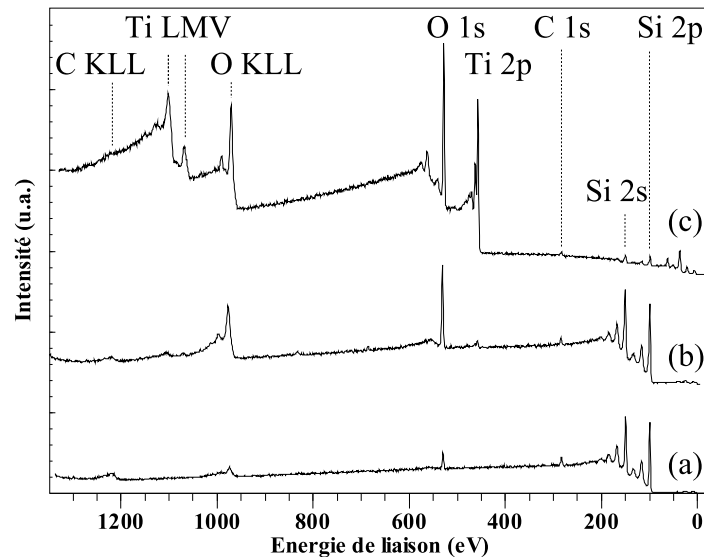


FIG. 3.3 – Mise en évidence par XPS de la croissance par MOCVD d'un film de  $\text{TiO}_2$  sur silicium. (a) Avant dépôt, spectre d'une surface de silicium hydrogéné. (b), (c) Après dépôt, spectres de films de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  d'épaisseur croissante (Dépôts  $d_{60}$  et  $d'_{60}$ , respectivement).

### 3.2.2 Contrôle de la stœchiométrie de l'oxyde de titane déposé

La stœchiométrie des dépôts a été étudiée par XPS. Elle est classiquement obtenue à partir du rapport des intensités des transitions O 1s et Ti 2p, corrigées de leur facteur de sensibilité respectif. Cependant, comme cela a été précisé dans le chapitre précédent (§ 2.1.2.2), cette quantification usuelle ne peut être effectuée dans notre cas.

La stœchiométrie de l'oxyde peut être évaluée à partir d'autres données. La figure 3.4 est représentative de l'ensemble des spectres XPS de la transition Ti 2p acquis sur les différents échantillons. Les deux contributions observées résultent de l'éclatement du niveau 2p lié au couplage spin-orbite. L'énergie de liaison de la contribution  $2p_{3/2}$  est de 458,7 eV, la contribution  $2p_{1/2}$  étant située à une énergie de liaison supérieure de 5,7 eV. Ces valeurs sont caractéristiques des ions  $\text{Ti}^{4+}$  présents dans  $\text{TiO}_2$ , quelle que soit sa forme, poudre, monocristal ou couche mince [67, 105, 106, 107]. De plus, la forme symétrique des pics indique l'absence d'espèces réduites  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{2+}$ , normalement observées à des énergies de liaison inférieures de 1,7 eV et 3,4 eV respectivement [107].

D'autre part, l'étude de la structure fine de la transition Auger  $L_{2,3}M_{2,3}V$  du titane, comme cela a été expliqué dans le paragraphe § 2.1.2.1, a permis de déterminer des valeurs du rapport  $R$  de l'ordre de  $0,7 \pm 0,2$ . Sachant que la valeur déterminée par Pétigny varie entre 0,7 pour du  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique et 3,1 pour du  $\text{TiO}_{1,7}$  [108], les analyses AES confirment également que les films élaborés sont constitués de  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique.

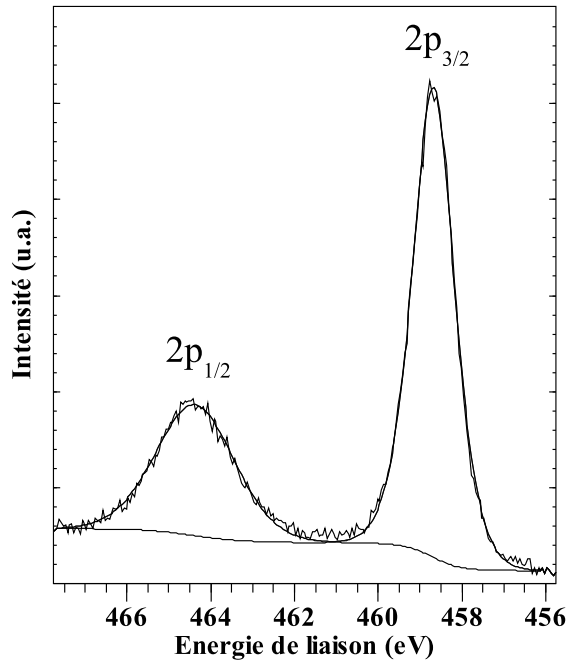


FIG. 3.4 – Spectre XPS et désommission de la transition Ti 2p.

### 3.2.3 Contrôle de l’homogénéité des films par AES

La spectroscopie Auger permet d’effectuer des analyses en différents points des échantillons grâce à sa très bonne résolution latérale, de l’ordre du micromètre pour environ  $2 \text{ cm}^2$  de surface analysable. Le contrôle de l’homogénéité des films a ainsi été réalisé en déplaçant l’échantillon sous le spectromètre à l’aide d’une canne de transfert unidirectionnel, les analyses étant alors effectuées sur l’axe central de l’échantillon, ou à l’aide du manipulateur tridirectionnel, l’échantillon étant alors cartographié selon les directions X et Y. Le critère d’homogénéité en épaisseur, et en taux de recouvrement, utilisé est le rapport d’intensité Ti/Si entre la transition Ti LMM à 386 eV et la transition Si LVV du substrat à 91 eV. La profondeur d’analyse étant considérée comme constante, la variation de ce rapport est significative de la variation de la quantité de titane déposée sur le substrat. Concernant l’homogénéité de la composition, c’est le rapport C/Ti des intensités des pics C KLL à 272 eV et Ti LMM à 386 eV qui a été choisi. La variation du taux de carbone dans le film de  $\text{TiO}_2$  est en effet révélatrice d’une réactivité non homogène sur toute la surface de l’échantillon car la présence de carbone dans le film provient des fragments organiques résultant de la décomposition du précurseur.

Les premiers films ont été obtenus avec une configuration du système d’introduction du précurseur différente de celle présentée auparavant (§ 2.1.1.3). Initialement, le précurseur était introduit à proximité du substrat, à l’aide d’un tube en acier inoxydable (Fig. 3.5), afin de garantir un apport suffisant de réactif en l’absence de gaz vecteur. Les analyses AES effectuées pour contrôler l’homogénéité des premiers dépôts obtenus dans ces conditions

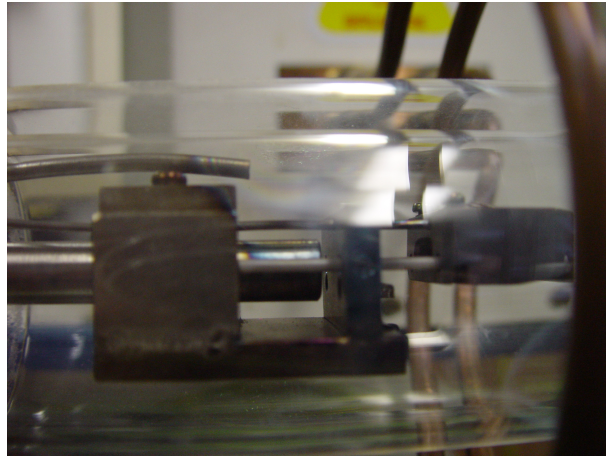


FIG. 3.5 – Configuration initiale du système d'introduction du précurseur dans le réacteur. Un tube en acier inoxydable introduit le précurseur à proximité du porte-échantillon.

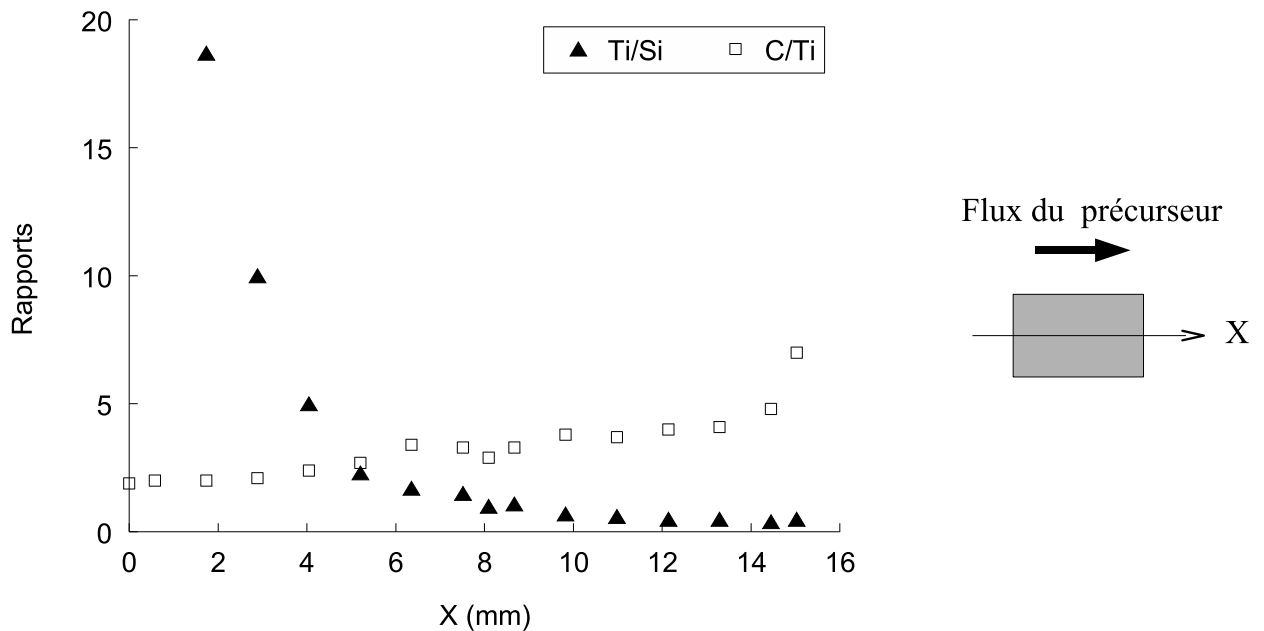


FIG. 3.6 – Résultats d'analyses AES effectuées sur un film de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ( $d'_{15P3}$ ) suivant l'axe central de l'échantillon et parallèlement au flux du précurseur.

ont conduit aux résultats illustrés par la figure 3.6. Il apparaît clairement que le rapport Ti/Si diminue lorsque la position d'analyse correspond à une zone de l'échantillon de plus en plus éloignée du lieu d'introduction du précurseur. L'allure de cette courbe est similaire à celle d'un profil de concentration de réactifs diffusant dans une région semi-infinie avec un apport fixe de matière à la source, comme c'est le cas avec le réservoir de précurseur liquide [109]. Cette variation de la quantité de matière déposée engendre également une réactivité différente du précurseur, comme le montre l'évolution du rapport C/Ti. Dans le cas d'échantillons plus épais, pour lesquels le signal du substrat n'est plus observé et le rapport Ti/Si inaccessible par AES, l'inhomogénéité en épaisseur des films est mise en

évidence par la présence de différentes couleurs sur un même dépôt (Fig. 3.7) [40, 110].



FIG. 3.7 – Photographie d'un dépôt de  $TiO_2/Si$  de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur ( $d''_{200P1}$ ).

Ces observations sont liées à la conception du réacteur. En effet, bien que les réacteurs à parois froides limitent l'appauvrissement en réactifs le long du réacteur par rapport aux réacteurs à parois chaudes, la convection thermique existant dans ce type de réacteur peut également créer un gradient de concentration des espèces réactives et conduire à la formation de dépôts non-uniformes [1]. Des turbulences, liées à la dynamique des gaz et qui dépendent de la géométrie du réacteur, peuvent aussi en être responsables. Deux alternatives ont été envisagées pour répondre à ces problèmes, la première étant la réalisation d'un porte-échantillon incliné pour palier l'appauvrissement en réactifs, comme c'est le cas classiquement dans les réacteurs à parois chaudes [1]. La seconde solution est l'éloignement du lieu d'introduction du précurseur par rapport au porte-échantillon, afin de limiter les phénomènes de convection au dessus de la surface du substrat. Etant donné la complexité à effectuer les analyses AES, XPS et ARXPS en compensant l'inclinaison du porte-échantillon, la seconde solution a été choisie : le tube d'introduction du précurseur a été ôté et le précurseur a été introduit à l'entrée du réacteur (Fig. 2.3a, 2.4).

La modification du système d'introduction du précurseur a conduit aux résultats illustrés par la figure 3.8 suivante. Des analyses AES ont été effectuées en sept points répartis sur la surface de l'échantillon. L'évolution du rapport  $Ti/Si_{ox}$  a été suivie en fonction de la position d'analyse,  $Si_{ox}$  désignant le signal de la contribution oxyde de la transition  $Si L_{2,3}VV$  mise en évidence dans la figure 3.9. Ce rapport a été utilisé car il suit la même évolution que  $Ti/Si$  dans le cas d'échantillons inhomogènes et car le dépôt était trop épais pour observer le signal du substrat dans le cas présenté. Le rapport  $Ti/Si_{ox}$  est constant quelle que soit la direction X ou Y considérée, en tenant compte de façon générale d'une erreur de 10% sur la détermination des intensités des transitions Auger. Le film est donc d'épaisseur homogène. Quant au rapport  $C/Ti$ , bien que les valeurs diffèrent légèrement, l'absence d'évolution significative selon l'une ou l'autre des directions et la faible quantité

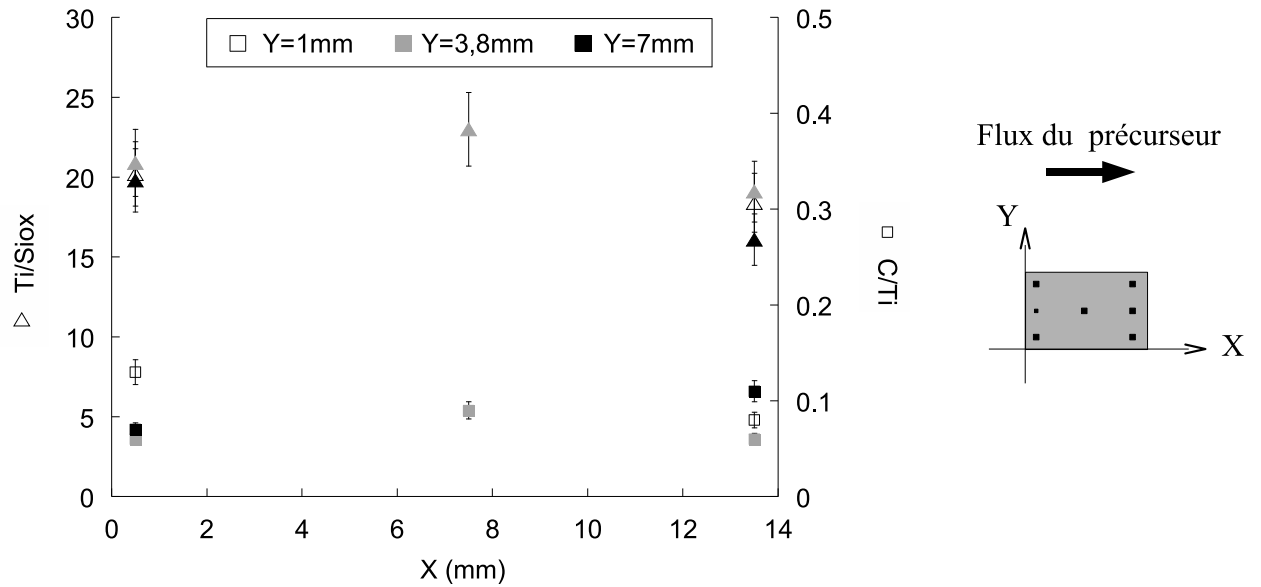


FIG. 3.8 – Résultats d'analyses AES effectuées en différents points sur un film homogène de  $TiO_2/Si$  ( $d'_{60}$ ).

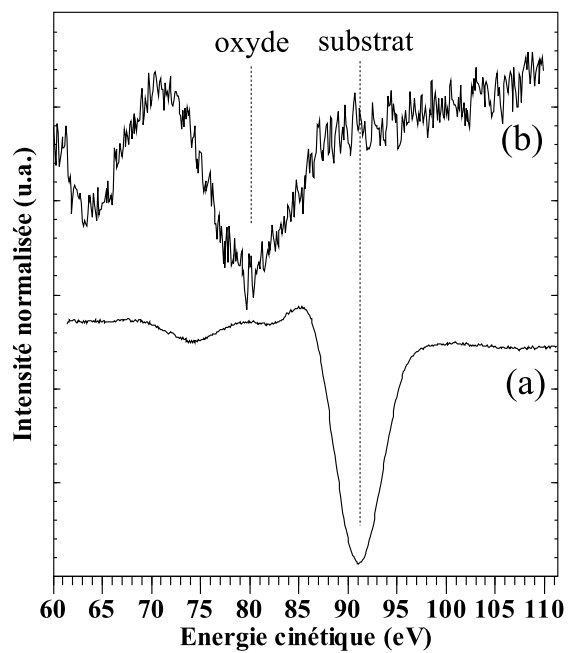


FIG. 3.9 – Spectres AES de la transition  $L_{2,3}VV$  du silicium réalisés sur un substrat avant dépôt (a), après dépôt ( $d'_{60}$ ) (b).

de carbone détectée permettent de considérer l'échantillon homogène en composition.

La configuration nouvelle du système d'introduction du précurseur a ainsi permis de répondre aux attentes concernant la qualité des films MOCVD.

La figure 3.10 présente ainsi l'ensemble des tests de croissance effectués ayant conduit ou non à l'obtention d'un dépôt et dont l'homogénéité a été contrôlée. Il est important de rappeler que différents paramètres ont été modifiés entre chaque test mais pour des raisons de simplicité, seuls les résultats concernant la température et la pression de croissance sont présentés, bien que ce ne soit pas les seuls paramètres influants. Les conditions d'élaboration d'une partie de ces dépôts, dont les résultats des caractérisations sont présentés dans ce manuscrit, sont reportées en annexe (cf. Annexe B).

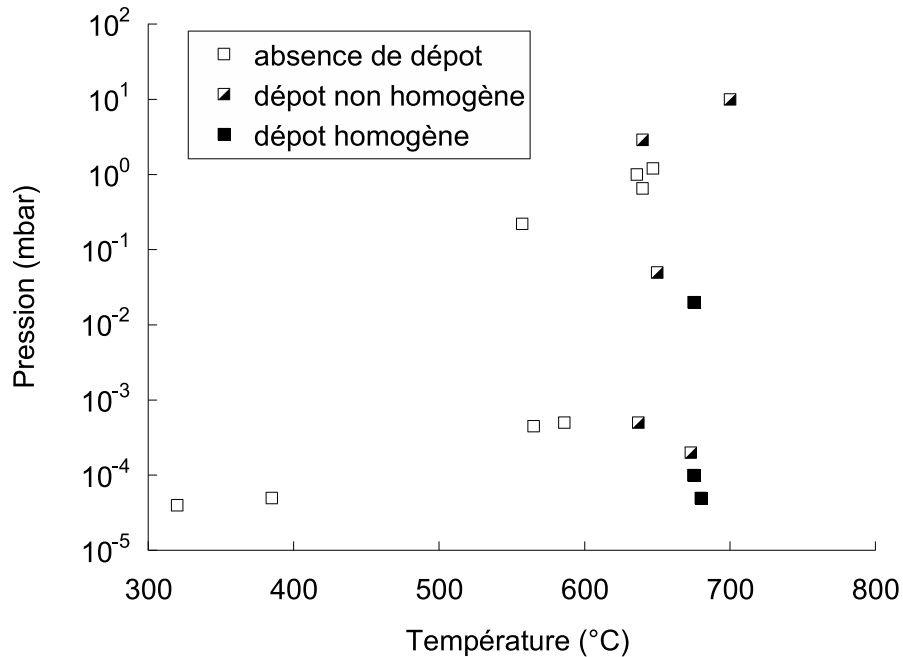


FIG. 3.10 – Résultats des tests de croissance MOCVD obtenus par AES. Les conditions de pression et de température utilisées lors des tests ont été choisies comme variables, parmi l'ensemble des paramètres influants, pour simplifier la représentation.

#### 3.2.4 Les conditions d'élaboration retenues

Après les premiers tests de croissance et l'amélioration de la configuration du réacteur, quelques modifications techniques mineures ont encore été apportées au porte-échantillon et au manipulateur, toujours dans le souci d'obtenir des films de bonne qualité. Les pinces tenant le substrat sur le porte-échantillon, initialement positionnées du côté de l'introduction du précurseur (Fig. 3.7), ont été déplacées sur le côté opposé pour limiter les turbulences dans la phase gazeuse au dessus du substrat. Enfin, un maximum de matière a été enlevé du manipulateur pour prévenir l'appauvrissement en réactifs dû à la formation d'un dépôt sur celui-ci.

Un système de pompage utilisant une pompe à palettes a été conçu et mis en place en addition de celui constitué de l'ensemble pompe à palettes-pompe turbomoléculaire (§ 2.1.1). Ceci permet de prévenir toute détérioration de la pompe turbomoléculaire par

l'exposition aux vapeurs du précurseur lors de la croissance. En pompage primaire, la pression de base est de  $10^{-4}$  mbar dans le réacteur et la pression maximale atteinte en présence du précurseur est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mbar, après stabilisation.

Le suivi de la température et de la pression a été effectué durant toute la durée des croissances. Un exemple de l'évolution de ces paramètres est présenté dans la figure 3.11.

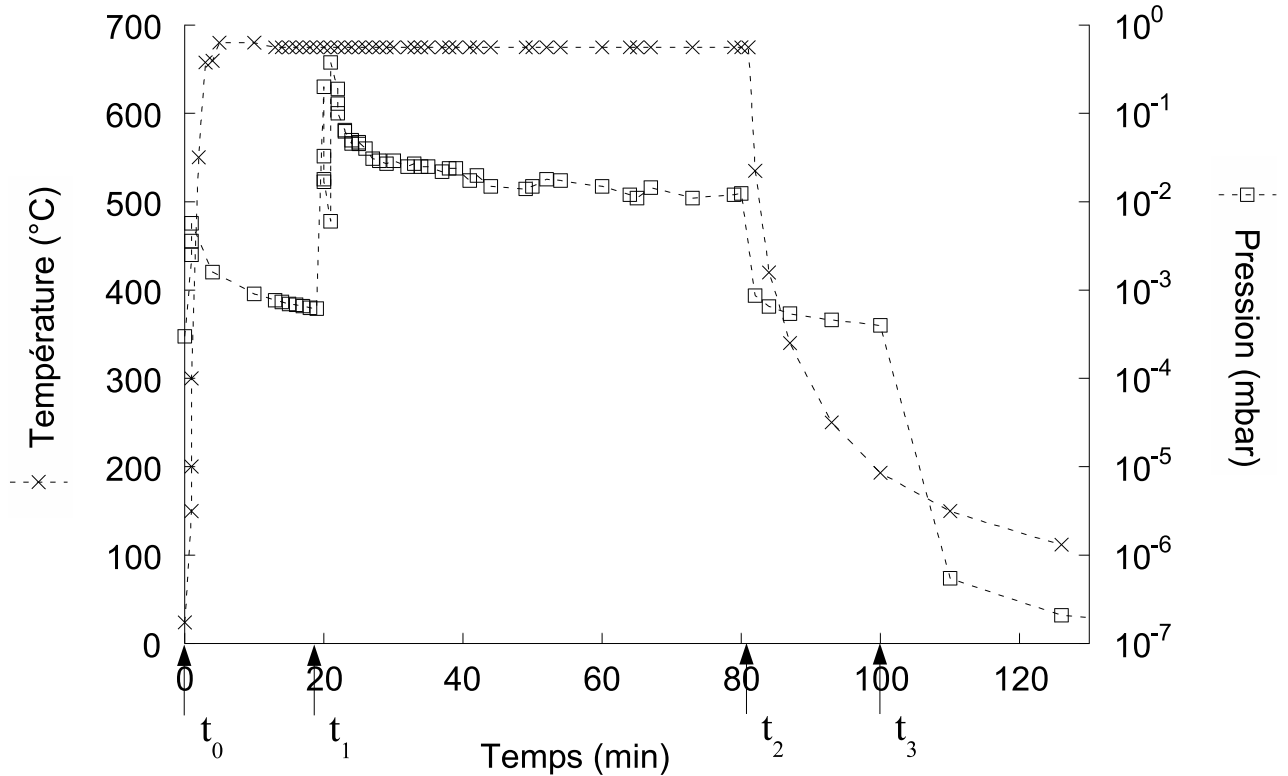


FIG. 3.11 – Évolution de la température et de la pression lors d'une croissance MOCVD effectuée à  $T=675$  °C et  $P=2.10^{-2}$  mbar, en pompage primaire ( $d_{60}$ ).  $t_0$  : mise en route du chauffage à induction,  $t_1$  : ouverture de la vanne d'introduction du précurseur,  $t_2$  : fermeture de la vanne et arrêt du chauffage,  $t_3$  : passage en pompage turbomoléculaire.

L'objectif principal de cette étude est de comprendre les premiers instants de croissance MOCVD d'un point de vue chimique mais également structural, il a donc été choisi d'effectuer les croissances à une température garantissant a priori la cristallinité des dépôts. La température de croissance a été fixée à 675 °C, d'après la gamme de températures de la transition de phase anatase/rutile de  $TiO_2$  observées en LP-MOCVD, entre 550 °C et 650 °C [20, 21], et dans des conditions de croissances UHV, entre 650 °C et 700 °C [22]. Cette valeur se devait par ailleurs d'être inférieure à la température maximale imposée par l'échauffement des brides du réacteur dû au couplage inductif.

Compte tenu de l'influence des différents paramètres sur l'obtention de dépôts, les conditions de croissance MOCVD optimales pour obtenir des dépôts homogènes de l'ordre

de quelques nanomètres d'épaisseur seraient les suivantes :

- température, régulée par un programmeur : 675 °C,
- pression de base en pompage primaire :  $10^{-4}$  mbar,
- lieu d'introduction du précurseur : extrémité du réacteur,
- pression de croissance (sans gaz vecteur) :  $10^{-2}$  mbar,
- durée : 60 min.

Néanmoins, beaucoup de dépôts obtenus dans d'autres conditions se sont révélés intéressants pour la discussion des résultats, comme cela sera souligné dans les chapitres suivants. Leurs conditions d'élaboration sont précisées dans l'annexe B.



# Chapitre 4

## Réactivité interfaciale du système TiO<sub>2</sub>/Si élaboré par MOCVD

La mise en évidence par analyse de surfaces *in situ* de la formation par dépôt MOCVD d'un film de TiO<sub>2</sub> sur une surface de silicium (100) hydrogénée a été présentée auparavant (§ 3.2.1). Dans ce chapitre, la réactivité intervenant aux premiers instants de la croissance MOCVD sera étudiée. La réactivité interfaciale entre le substrat et le précurseur métalorganique d'une part, et la réactivité entre le substrat et le film de TiO<sub>2</sub> déposé d'autre part, seront traitées.

L'ensemble des phénomènes présentés ont été observés dans un premier temps par analyse de surfaces *in situ*. Il est important de signaler que les échantillons ont subi ensuite un passage à l'air avant les caractérisations *ex-situ*. Les informations complémentaires apportées par ces dernières analyses reflètent donc la réactivité lors de la croissance MOCVD mais également les modifications chimiques éventuelles liées à l'exposition atmosphérique, telles que oxydation ou adsorption d'espèces contaminantes.

### 4.1 La réactivité aux premiers instants de la croissance

#### 4.1.1 Mise en évidence de l'oxydation du silicium

L'étude de la réactivité interfaciale a été réalisée initialement par analyse XPS *in situ* en suivant plus particulièrement l'évolution de la transition Si 2p du silicium car elle est la plus représentative des réactions chimiques se produisant à l'interface précurseur/substrat. Des spectres ont ainsi été acquis avant et après la croissance de films de TiO<sub>2</sub> (Fig. 4.1a). Avant dépôt, le substrat de silicium (100), dont la surface hydrogénée a été préparée par nettoyage chimique *ex situ*, présente une seule contribution, à une énergie de liaison de 99,3 eV. Elle correspond à la transition du silicium non oxydé Si<sup>0</sup> 2p [67]. Dans le cas des dépôts, une deuxième contribution, notée Si<sub>ox</sub>, apparaît à une énergie de liaison

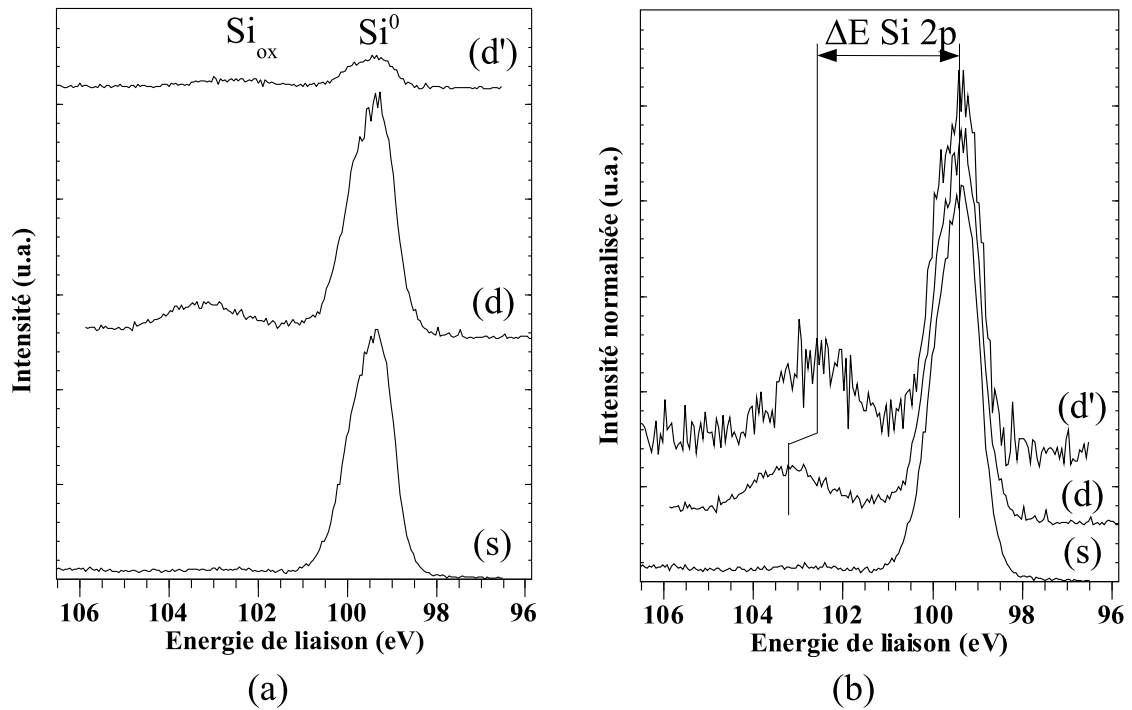


FIG. 4.1 – (a) Spectres XPS de la transition  $\text{Si } 2p$  de différents échantillons avant et après dépôt d'un film de  $\text{TiO}_2$ . (s) Substrat de silicium (100), de surface hydrogénée. (d) Dépôt  $d_{60}$  (d') Dépôt  $d'_{60}$ . (b) Spectres identiques, dont les intensités ont été normalisées par rapport au pic du substrat, afin de mieux mettre en évidence la contribution du silicium oxydé.

plus élevée, significative de la présence de silicium oxydé [102, 103, 104, 111]. Entre les dépôts  $d_{60}$  et  $d'_{60}$ , l'atténuation du signal de la transition est due à une augmentation de la quantité de  $\text{TiO}_2$  déposée, le rapport  $\text{Ti } 2p/\text{Si}^0 \text{ } 2p$  du dépôt  $d'_{60}$  est en effet 30 fois plus important que celui du dépôt  $d_{60}$ .

D'autre part, la normalisation de l'intensité des signaux effectuée dans la figure 4.1b met en évidence un autre phénomène important : l'énergie de liaison du pic d'oxyde de silicium varie suivant les dépôts. Ce déplacement chimique du pic  $\text{Si}_{ox}$  est caractérisé par l'écart énergétique  $\Delta E \text{ Si } 2p$  entre celui-ci et la contribution  $\text{Si}^0$  du substrat. La valeur de  $\Delta E \text{ Si } 2p$  est de + 3,8 eV pour le dépôt  $d_{60}$  et de + 3,2 eV pour le dépôt  $d'_{60}$ . L'écart généralement observé dans le cas d'un oxyde de stœchiométrie  $\text{SiO}_2$ , où la contribution  $\text{Si}_{ox}$  correspond au silicium  $\text{Si}^{4+}$ , est compris entre +3,6 eV et + 4,4 eV [102, 103, 104, 111].

Le déplacement chimique de la contribution oxyde du silicium observé entre les dépôts  $d$  et  $d'$  ne peut être attribué à un effet de charge différentiel, phénomène se produisant dans le cas d'un matériau conducteur recouvert par un film isolant, tel que le système  $\text{SiO}_2$  déposé sur silicium [112]. En effet, un phénomène de charge éventuel, et la perte d'énergie cinétique conséquente, seraient plus marqués pour le dépôt  $d'$ , celui-ci étant plus épais que le dépôt  $d$ . Or l'énergie cinétique de la contribution  $\text{Si}_{ox}$  du dépôt  $d'$  est plus

élevée que celle du dépôt  $d$ .

Ces observations soulèvent donc plusieurs interrogations quant à la nature et la stœchiométrie de cet oxyde de silicium, ainsi que sur l'origine de sa formation.

#### 4.1.1.1 La transition Si 2p

Afin de déterminer l'intensité de la contribution du substrat et celle issue du silicium oxydé, il a fallu procéder à une désomation du pic correspondant à la transition Si 2p. Elle a été réalisée à l'aide de cinq contributions, chacune correspondant à un degré d'oxydation différent du silicium Si <sup>$n$ +</sup>, avec  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  [102, 111, 103, 104]. La dissymétrie visible sur les pics du substrat dans la figure 4.1, due à l'éclatement des niveaux 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> lié au couplage spin-orbite, a conduit à considérer ces deux composantes pour chaque contribution Si <sup>$n$ +</sup>. Une étude réalisée en augmentant la résolution du spectromètre a permis de déterminer un écart de 0,6 eV entre les deux composantes, en accord avec la littérature [102, 111, 104], et de vérifier le rapport théorique d'intensités 2 :1. La largeur à mi-hauteur mesurée de la composante 2p<sub>1/2</sub> est de 0,1 eV supérieure à celle de la composante 2p<sub>3/2</sub>. Ces contraintes ont été appliquées systématiquement aux composantes 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> de toutes les contributions Si <sup>$n$ +</sup> de la transition Si 2p. D'autre part, les paramètres de désomation de la contribution oxyde Si<sub>ox</sub>, telles que les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur des composantes Si <sup>$n$ +</sup>, ont été déterminés en se basant sur ceux présentés dans la littérature (Tab. 4.1).

<i>Auteurs</i>	$\Delta E = E_{Si^{n+} 2p} - E_{Si^0 2p}$ (eV)				<i>FWHM</i> <i>Si<sup>n+</sup> 2p<sub>3/2</sub></i> (eV)	<i>Éclatement</i> <i>2p<sub>3/2</sub> - 2p<sub>1/2</sub></i>
	<i>Si<sup>4+</sup></i>	<i>Si<sup>3+</sup></i>	<i>Si<sup>2+</sup></i>	<i>Si<sup>1+</sup></i>		
<i>Himpsel</i> [102]	3,9	2,48	1,75	0,95	1,15/0,66/0,58/0,44	<i>oui</i>
<i>Seah &amp; al.</i> [104]	4,36 - 3,96	2,48	1,75	0,95	1,5 - 0,7	<i>oui</i>
<i>Barranco</i> [103]	~ 4	~ 3	~ 2	~ 1	<i>non mentionnées</i>	<i>non</i>
<i>Rochet</i> [111]	~ 3,6	~ 2,7	~ 1,8	~ 0,9	<i>non mentionnées</i>	<i>oui</i>
<i>Conditions utilisées</i>	≥ 3,6	2,7	1,8	0,9	1,7	<i>oui</i>

TAB. 4.1 – Paramètres de désomation de la contribution oxyde Si<sub>ox</sub> de la transition Si 2p. Le terme *FWHM*, pour *Full Width at Half Maximum*, désigne la largeur à mi-hauteur des pics.

Les paramètres de désomation utilisés par Himpsel [102], dont les travaux sur l'interface SiO<sub>2</sub>/Si servent très souvent de référence, n'ont pas conduit à un très bon ajustement des spectres résultant de la désomation avec les spectres expérimentaux (Fig. 4.2, Spectres (a)). Il semble que les valeurs de largeur à mi-hauteur obtenues avec un rayonnement synchrotron ne soient pas adaptées pour la désomation de spectres acquis avec une source X classique monochromatisée, bien qu'elles aient été augmentées lors de la

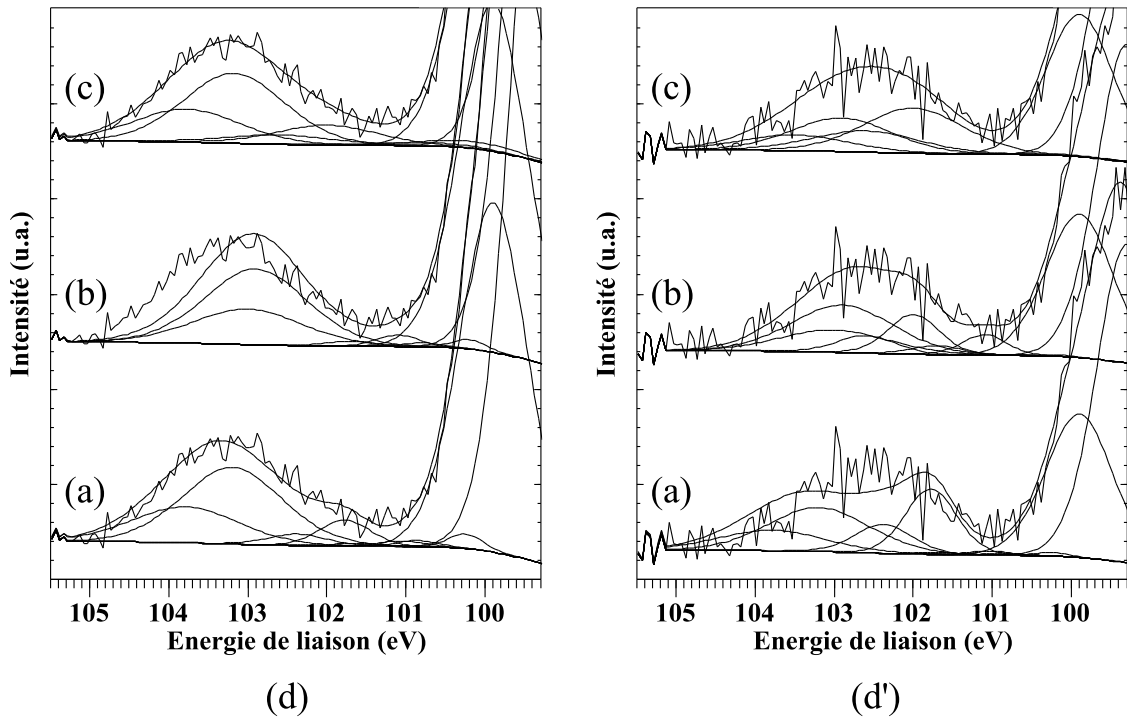


FIG. 4.2 – Différentes méthodes de désomation de la transition  $\text{Si } 2p$  appliquées aux spectres des échantillons  $d_{60}$  (d) et  $d'_{60}$  (d') : (a) Himpfel [102]. (b) Rochet [111]. (c) Paramètres retenus. Les largeurs à mi-hauteur utilisées pour (a) et (b) sont identiques et légèrement supérieures à celles indiquées dans le tableau 4.1 en raison de l'utilisation d'une source  $X$  monochromatisée et non d'un rayonnement synchrotron.

désomation en gardant les proportions relatives pour l'ensemble des  $\text{Si}^{n+}$ . L'incertitude pesant ainsi sur la largeur à mi-hauteur à attribuer à chaque pic  $\text{Si}^{n+} 2p_{3/2}$  a conduit à prendre une largeur à mi-hauteur unique de 1,7 eV pour  $n = 1, 2, 3$  et 4. La largeur du pic  $\text{Si}^0 2p_{3/2}$  est aisément déterminable, elle a donc été laissée libre de toute contrainte.

Les énergies de liaison utilisées par Rochet [111], notamment celles des composantes des sous-oxydes  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{Si}^{3+}$ , ont donné de bons ajustements des spectres pour la plupart des films obtenus sur les surfaces hydrogénées. Cependant la contrainte sur l'énergie de liaison de la composante  $\text{Si}^{4+}$ , située à + 3,6 eV de la composante  $\text{Si}^0$ , ne permet pas de désommer correctement les spectres de certains films, comme celui du dépôt  $d_{60}$  (Fig. 4.2d, Spectre (b)), dont les contributions  $\text{Si}_{ox}$  sont situées à plus de 3,6 eV. Or l'énergie de liaison de cette composante est susceptible d'augmenter avec l'épaisseur de l'oxyde [104]. Il a donc été décidé de la laisser libre de varier en valeur supérieure. Les paramètres de désomation ainsi retenus pour les composantes oxydes  $\text{Si}^{n+} 2p_{3/2}$  sont indiqués dans le tableau 4.1 et ont conduit aux désommations présentées dans la figure 4.2 (Spectres (c)).

A partir de la désomation de la transition  $\text{Si } 2p$ , la stœchiométrie  $y$  de l'oxyde  $\text{SiO}_y$  peut être déterminée en considérant les proportions relatives de chaque oxyde  $\text{Si}^{n+}$  au sein

de la contribution globale  $\text{Si}_{ox}$ , soient les rapports d'intensités  $\text{Si}^{n+}/\text{Si}_{ox}$ , pondérés par la stœchiométrie de chacun d'eux (Eq. 4.1). Rappelons que la présence unique des ions  $\text{Si}^{n+}$ , avec  $n = 1, 2, 3, 4$ , correspond respectivement aux oxydes  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $y=0,5$ ),  $\text{SiO}$  ( $y=1$ ),  $\text{Si}_2\text{O}_3$  ( $y=1,5$ ) et  $\text{SiO}_2$  ( $y=2$ ).

$$y = 0,5 \frac{\text{Si}^{1+}}{\text{Si}_{ox}} + 1 \frac{\text{Si}^{2+}}{\text{Si}_{ox}} + 1,5 \frac{\text{Si}^{3+}}{\text{Si}_{ox}} + 2 \frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Si}_{ox}} \quad (4.1)$$

Il est utile de rappeler également que, comme cela a été précisé dans le chapitre précédent (§ 2.1.2.2), la stœchiométrie de l'oxyde de silicium ne peut être déterminée dans notre cas par une quantification usuelle à l'aide des transitions O 1s et Si 2p.

#### 4.1.1.2 Nature de l'oxyde de silicium

L'évolution de la stœchiométrie de l'oxyde de silicium a été étudiée en fonction de la quantité relative de silicium oxydé (Fig. 4.3). Celle-ci est représentée par le rapport  $\text{Si}_{ox}/\text{Si}^0$ , où  $\text{Si}_{ox}$  est la somme des intensités des contributions oxydes,  $\text{Si}_{ox} = \sum \text{Si}^{n+}$  avec  $n = 1, 2, 3, 4$ , et  $\text{Si}^0$  est l'intensité du signal du substrat. Il apparaît d'une part que l'oxyde de silicium observé dans les films analysés est sous-stœchiométrique. D'autre part, la stœchiométrie augmente avec la quantité de silicium oxydé. Ce comportement est comparable à celui observé lors de la formation d'un oxyde pur  $\text{SiO}_2$  par oxydation d'un substrat de silicium. Les sous-oxydes étant localisés à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [104, 113], la stœchiométrie croît avec l'épaisseur de l'oxyde formé.

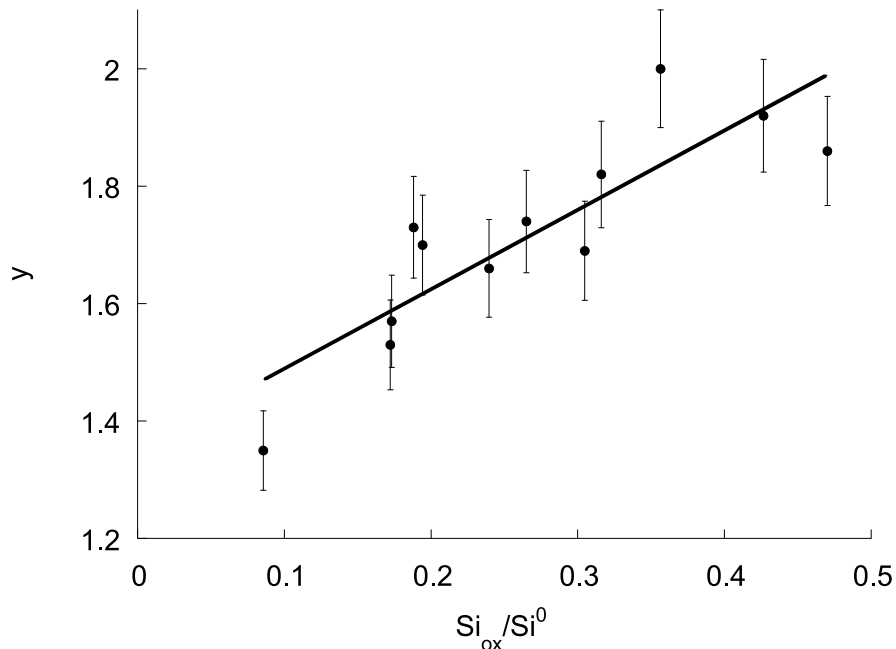


FIG. 4.3 – Evolution de la stœchiométrie de l'oxyde  $\text{SiO}_y$  en fonction de la quantité relative de silicium oxydé pour l'ensemble des dépôts réalisés.

L'étude de la transition O 1s apporte des informations complémentaires sur la nature de l'oxyde de silicium. Cette transition est constituée de deux composantes (Fig. 4.4). La

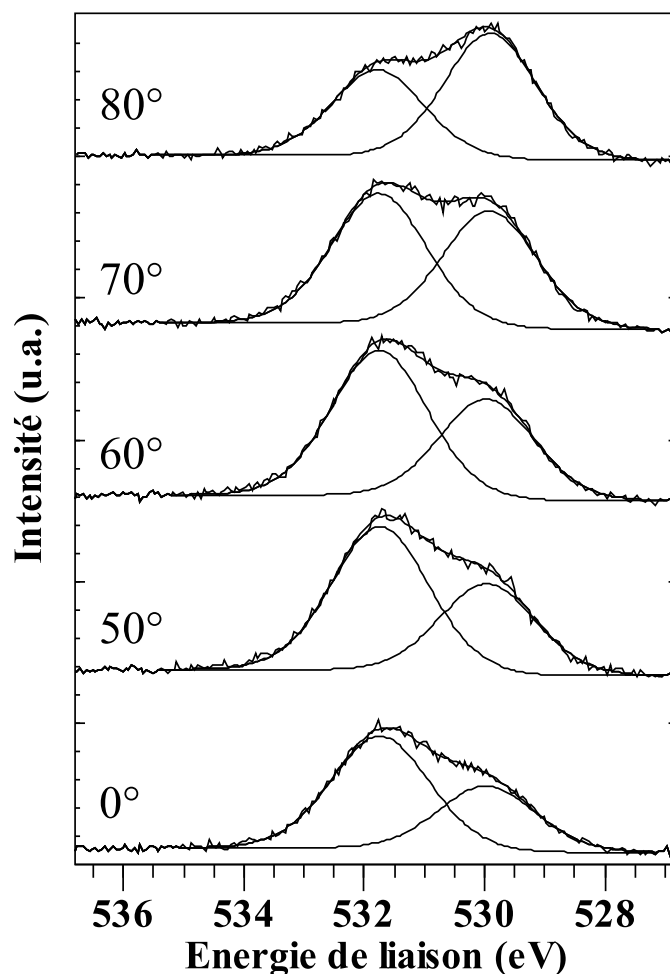


FIG. 4.4 – Spectres ARXPS acquis à différents angles d'émission de la transition O 1s d'un dépôt ( $d_{135}$ ).

composante observée à environ 530,0 eV est caractéristique de l'oxygène lié au titane dans  $\text{TiO}_2$  [105]. La seconde composante est située à une énergie de liaison plus élevée d'environ 1,8 eV dans l'exemple présenté, sachant que cet écart, noté  $\Delta E$  O 1s, varie selon les films obtenus entre + 1,3 eV et + 2,0 eV. Ces valeurs sont inférieures à celles observées dans la littérature entre les contributions O 1s des oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , qui varient de + 2,2 à + 3,0 eV selon les auteurs [105, 114].

L'origine de cette composante, ayant une énergie de liaison intermédiaire entre les deux oxydes, peut être attribuée au mélange des deux espèces cationiques au sein de l'oxyde formé. La modification du caractère iono-covalent de la liaison entre l'oxygène et les cations, selon la proportion de chacun d'eux dans l'oxyde, peut en effet entraîner un déplacement chimique du pic O 1s correspondant [114, 115]. Il faut noter qu'aucune relation systématique n'a pu être observée entre cet écart  $\Delta E$  O 1s et la proportion

relative de titane déposé et de silicium oxydé. L'attribution de la composante à haute énergie de liaison à un composé défini  $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  est donc difficile à retenir : la variation de sa stœchiométrie en cours de dépôt entraînerait une évolution systématique de  $\Delta E O 1s$ . D'autre part, contrairement à certains résultats de la littérature, dans lesquels il a été montré que  $\Delta E Si 2p$  et l'énergie de liaison de Ti 2p étaient susceptibles de varier avec la proportion relative de titane et de silicium oxydé [105, 114, 115], aucune évolution systématique n'a été observée sur l'ensemble des échantillons analysés. L'existence d'un mélange cationique de silicium et de titane au sein des dépôts de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  est donc mis en évidence, sans toutefois pouvoir se prononcer sur la présence d'un oxyde  $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  de composition définie au sein de chaque échantillon.

Par ailleurs, l'analyse angulaire des films montre une évolution de l'intensité relative des deux composantes (Fig. 4.4). En augmentant l'angle d'émission, la composante de l'oxygène dans  $\text{TiO}_2$ , notée Ti-O-Ti, gagne en intensité, alors que la seconde composante attribuée à un mélange cationique, notée Si-O-Ti, est progressivement atténuée. De plus, le rapport d'intensités des deux composantes Ti-O-Ti/Si-O-Ti croît de manière exponentielle avec l'angle d'émission (Fig. 4.5). Cette évolution est semblable à celle d'un rapport

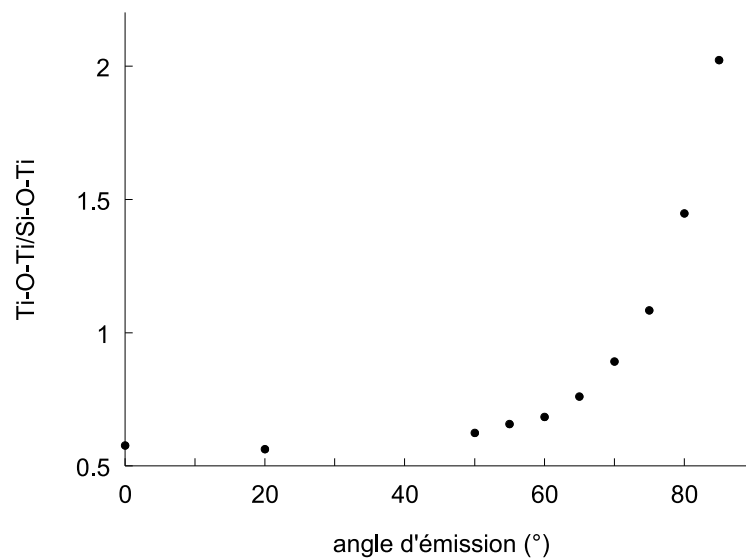


FIG. 4.5 – Evolution du rapport d'intensités des composantes Ti-O-Ti et Si-O-Ti de la transition  $O 1s$  de l'échantillon  $d_{135}$  en fonction de l'angle d'émission.

d'intensités de type Film/Substrat (Fig. 2.11b). Ces résultats laissent supposer que le dépôt est constitué de deux couches d'oxydes, celle de  $\text{TiO}_2$  recouvrant le mélange cationique situé à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . La formation d'une couche interfaciale a déjà été reportée pour un certain nombre d'oxydes métalliques lors de leur croissance par MOCVD sur un substrat de silicium [30, 116, 117]. Cependant la détermination de la nature chimique exacte de cette couche interfaciale est rendue difficile par sa faible épaisseur [118, 22]. Des investigations complémentaires ont alors été réalisées afin de préciser la distribution des espèces dans les films.

## 4.1.2 La couche d'oxyde interfaciale

### 4.1.2.1 Mise en évidence par ARXPS d'une structuration des films en deux couches

L'étude des spectres ARXPS en fonction de l'angle d'émission a permis de mettre en évidence la présence d'un oxyde interfacial (Fig. 4.4, 4.5). L'analyse plus en détail de ces spectres permet également de déterminer l'épaisseur des films, en utilisant le modèle de Fadley (Eq. 2.11). Dans l'hypothèse de la formation d'un film de composition homogène de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat de silicium, le calcul de l'épaisseur du dépôt peut être réalisé en utilisant le rapport d'intensités d'une des transitions XPS du film, O 1s ou Ti 2p, et de la transition  $\text{Si}^0$  2p du substrat (Fig. 4.6). Les paramètres utilisés selon le rapport étudié sont présentés dans l'annexe A. Les atomes d'oxygène et de titane étant localisés dans toute l'épaisseur du dépôt supposé de composition uniforme, des résultats semblables sont attendus dans les deux cas. Des taux de recouvrements comparables, proches de 1, ont été

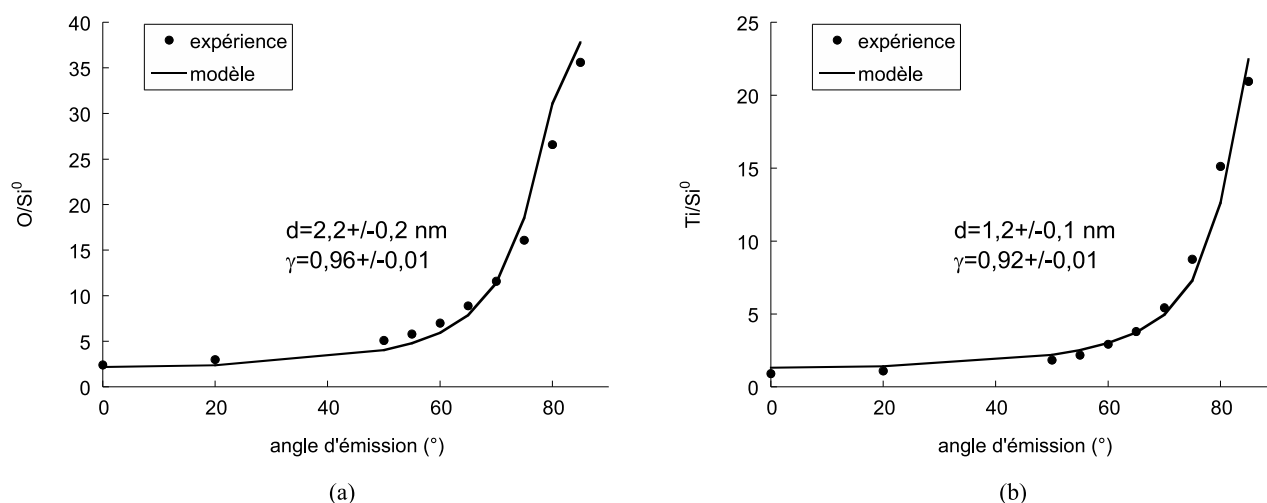


FIG. 4.6 – Détermination par ARXPS de l'épaisseur d'un dépôt ( $d_{135}$ ), dans l'hypothèse d'un film de  $\text{TiO}_2$  pur. Le modèle de Fadley (Eq. 2.11) a été appliqué puis ajusté aux valeurs expérimentales des rapports d'intensités des contributions : O 1s du film et  $\text{Si}^0$  2p du substrat (a), Ti 2p du film et  $\text{Si}^0$  2p du substrat (b), afin de déterminer l'épaisseur  $d$  du film et le taux de recouvrement  $\gamma$  du substrat.

calculés, vérifiant ainsi l'efficacité de la technique MOCVD dans la formation de dépôts couvrants. Cependant, pour l'ensemble des dépôts, l'épaisseur calculée dans le cas (a) est supérieure à celle obtenue dans le cas (b),  $2,2 \pm 0,2$  nm contre  $1,2 \pm 0,1$  nm dans l'exemple présenté (Fig. 4.6). Le rapport  $\text{Ti}/\text{Si}^0$ , cas (b), permet de déterminer l'épaisseur d'une couche constituée de titane, telle que  $\text{TiO}_2$ , alors que le rapport  $\text{O}/\text{Si}^0$ , cas (a), donne l'épaisseur d'un oxyde de façon générale. L'oxyde formé est donc plus épais que la couche de  $\text{TiO}_2$ .



L'existence d'une seconde couche d'oxyde est ainsi également révélée par la détermination de l'épaisseur des films à partir des analyses ARXPS. La prise en compte de la structuration des dépôts en deux couches dans le modèle de calcul d'épaisseur sera développée par la suite (§ 4.2.1).

#### 4.1.2.2 Apport des techniques *ex situ*

##### Réflectométrie de rayons X

Différents modèles de la nature chimique des films ont été envisagés lors de l'analyse des mesures effectuées par réflectométrie de rayons X (XRR) (Fig. 4.7). Un modèle "simple

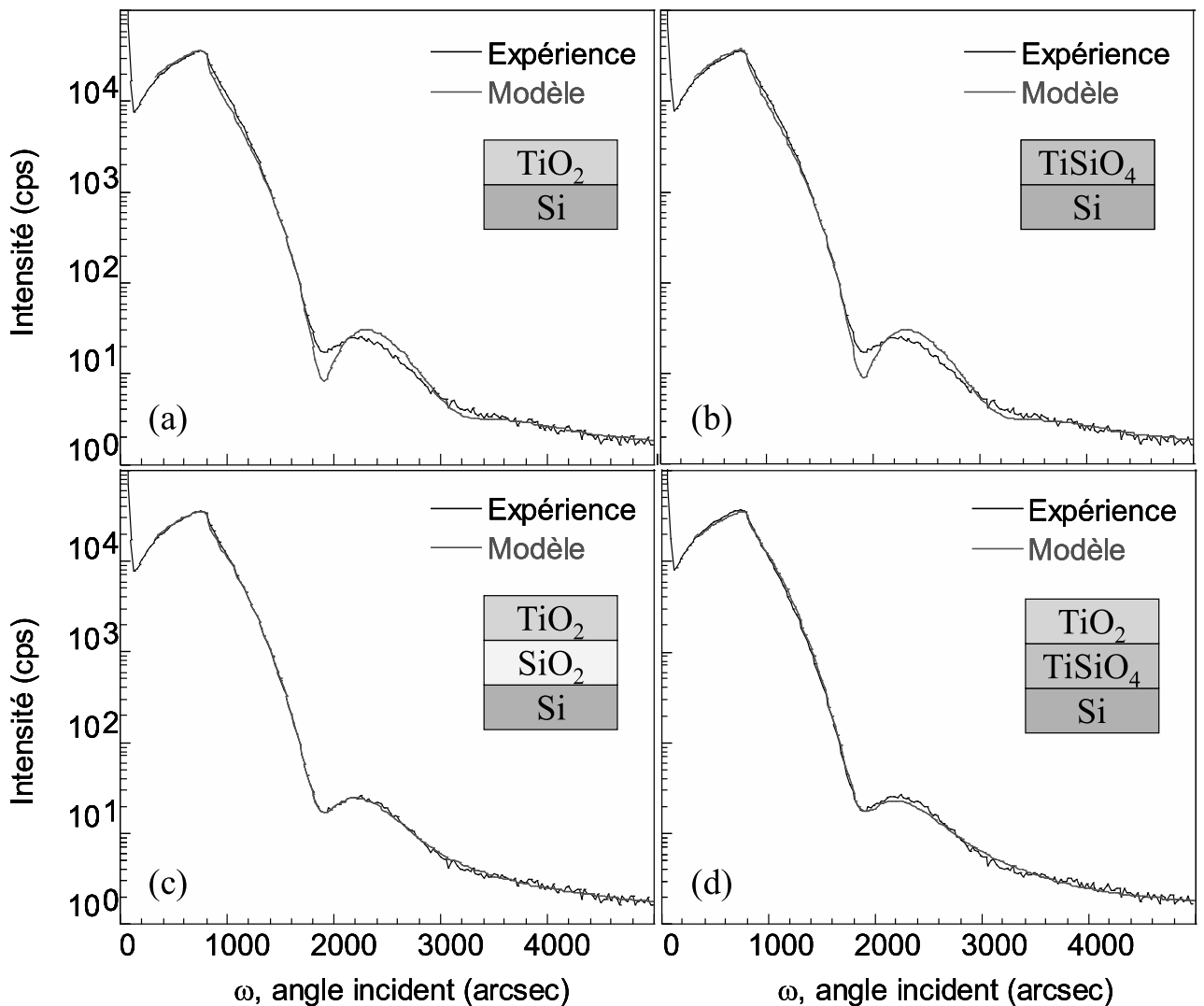


FIG. 4.7 – Analyse par réflectométrie de rayons X d'un dépôt ( $d'_{60}$ ). Comparaison de différents modèles de la structure du film, (a), (b), (c) et (d), par ajustement des courbes calculées avec la courbe expérimentale.

couche" a d'abord été considéré, puis un modèle "double couches". Dans chacun des cas, la présence d'un oxyde constitué d'un mélange de titane et de silicium a été envisagée. Cet

oxyde a été assimilé à un oxyde mixte  $\text{TiSiO}_4$ , dont la densité a été fixée à  $4 \text{ g.cm}^{-3}$ , valeur intermédiaire entre la densité de  $\text{TiO}_2$  et celle de  $\text{SiO}_2$ . Les cas (a) et (b), correspondants à un modèle “simple couche” de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{TiSiO}_4$ , montrent un écart bien plus important entre les courbes calculées et la courbe expérimentale que les modèles “double couches” (c) et (d). Ce résultat est en accord avec les analyses ARXPS, confirmant ainsi l’existence d’une couche interfaciale.

D’autre part, bien que l’ajustement supposant la présence d’une couche interfaciale de  $\text{SiO}_2$  (Fig. 4.7c) soit aussi bon, voire meilleur, que celui avec une couche interfaciale d’oxyde mixte (Fig. 4.7d), il suppose une épaisseur de film qui n’est pas en accord avec les déterminations par microscopie HRTEM ( $11,8 \pm 1,1 \text{ nm}$ ) : l’épaisseur obtenue est de  $15 \pm 1 \text{ nm}$  dans le modèle (c), alors qu’elle est de  $10 \pm 2 \text{ nm}$  dans les autres. De plus, l’inconvénient du modèle  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  est qu’il ne rend pas compte des résultats XPS indiquant l’existence d’un mélange cationique, contrairement au modèle (d).

Les résultats de réflectométrie de rayons X ont confirmé la présence d’une couche interfaciale. La comparaison de deux modèles considérant des couches interfaciales de natures chimiques différentes n’a pas permis d’apporter des informations supplémentaires à ce sujet.

### Microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie de rayons X dispersive en énergie

Les observations par HRTEM de la section transverse de plusieurs échantillons sont présentées dans la figure 4.8. Il apparaît dans un premier temps que, quelles que soient les conditions de croissance, le substrat est recouvert par un film parfaitement couvrant, en accord avec les résultats ARXPS. L’interface entre le film et le substrat monocristallin  $\text{Si}(100)$  est non rugueuse, vérifiant ainsi que le nettoyage chimique du substrat par l’acide fluorhydrique n’engendre pas de rugosité trop importante de la surface de celui-ci [91, 92].

Le résultat essentiel apporté par les clichés HRTEM concerne le film : il est constitué de deux couches distinctes, ce qui confirme les résultats présentés précédemment. L’identification des deux couches peut être effectuée de prime abord par simple observation du contraste et de la cristallinité des couches. Le contraste entre les deux couches indique que la couche interfaciale, qui est plus claire dans les conditions d’acquisitions expérimentales, est moins dense que la couche superficielle. De plus, la couche interfaciale est amorphe dans tous les cas, alors que la couche superficielle peut présenter des plans en conditions de diffraction, montrant que celle-ci est cristallisée. L’oxyde  $\text{TiO}_2$  est un matériau plus dense que l’oxyde de silicium et est généralement cristallisé pour des températures de croissance MOCVD de l’ordre de  $650^\circ\text{C}$  [20, 21]. Par conséquent, et conformément aux résultats précédents, la couche superficielle est identifiée comme étant celle de  $\text{TiO}_2$ , la

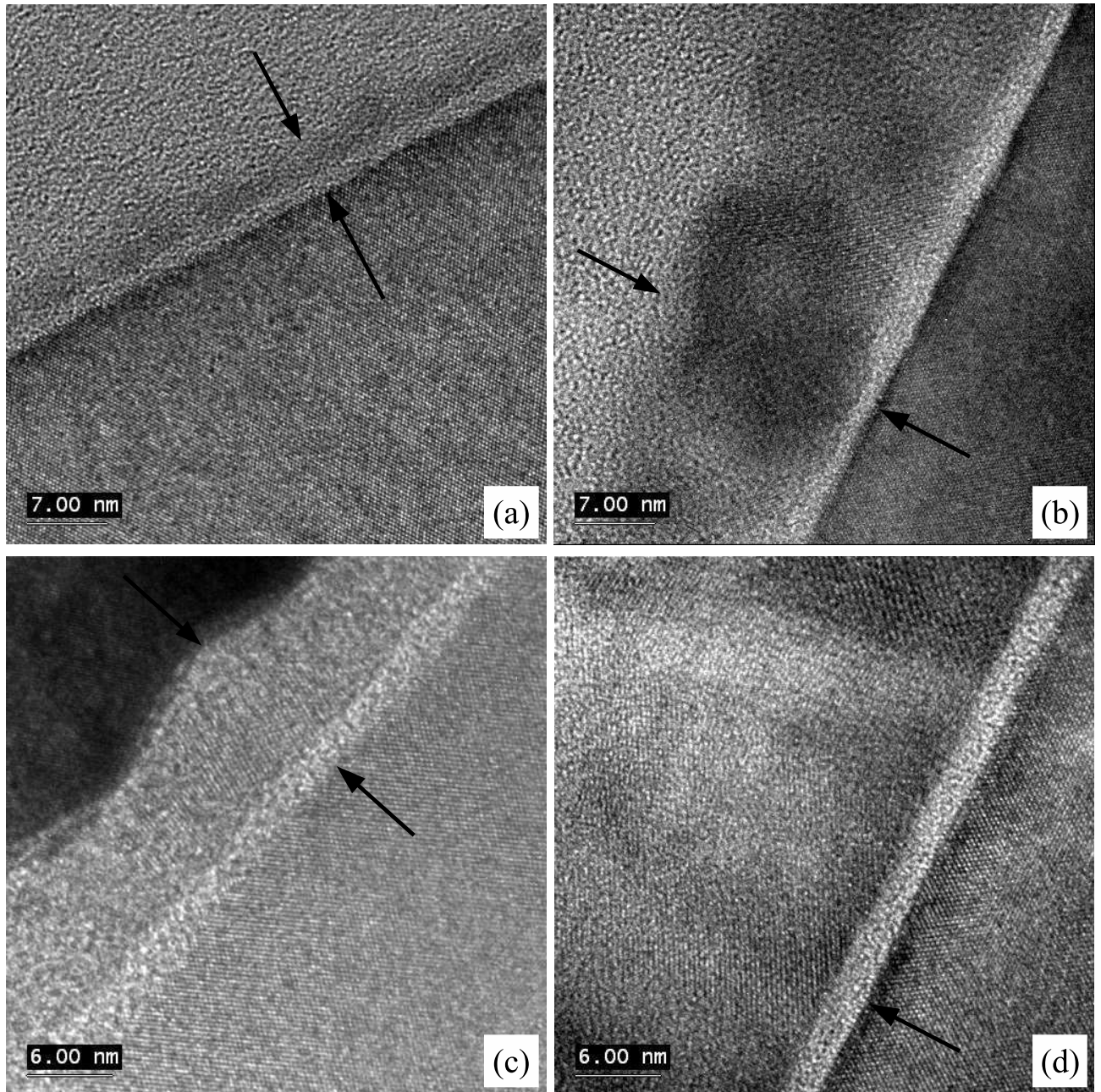


FIG. 4.8 – Clichés HRTEM, acquis sans diaphragme objectif, de la section transverse de plusieurs dépôts MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$  montrant l'existence de deux couches au sein des films. (a) Dépôt  $d''_{15P2}$ . (b) Dépôt  $d''_{60P1}$ . (c) Dépôt  $d'_{60}$ . (d) Dépôt  $d^*_{60T650}$ . Seul le film du cliché (c) a été encapsulé avec de l'or, les autres présentent de la résine époxy en surface.

couche interfaciale étant constituée principalement par un oxyde de silicium. Les informations morphologiques et cristallographiques des films issues des clichés HRTEM seront traitées plus en détail dans le chapitre suivant.

L'identification de la nature chimique de chacune des couches a été complétée par des analyses EDX (Fig. 4.9). Sur le spectre du substrat (Fig. 4.9a), la raie principale

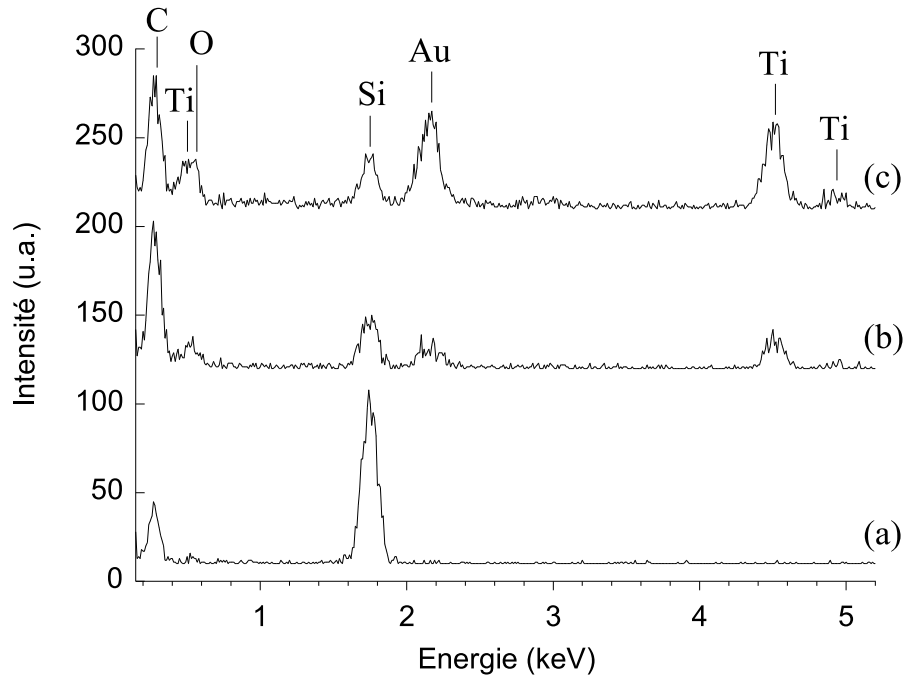


FIG. 4.9 – Spectres EDX réalisés en différentes zones d'un film de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ( $d'_{60}$ ), encapsulé avec de l'or (Fig. 4.8c). (a) Substrat. (b) Couche interfaciale. (c) Couche superficielle.

correspond à la raie  $K\alpha_1$  du silicium à 1,740 keV. La seconde raie, visible sur l'ensemble des spectres, résulte de la contamination au carbone produite lors des analyses. Dans la couche interfaciale (Fig. 4.9b), la diminution de l'intensité de la raie du silicium s'accompagne de l'augmentation du signal de l'oxygène, raie  $K\alpha_1$  à 0,526 keV. Bien qu'aucune dérive de l'échantillon n'ait été constatée, les raies du titane,  $K\alpha_1$  à 4,511 keV et  $L\alpha_{1,2}$  à 0,452 keV, et celles de l'or, raie principale  $M\alpha_1$  à 2,123 keV, sont détectées. Dans la couche superficielle (Fig. 4.9c), l'intensité des raies du titane et de l'oxygène augmentent, indiquant qu'il s'agit bien d'un oxyde de titane. Quant à la raie de l'or, son intensité augmente également, alors que celle du silicium est semblable à celle de la couche interfaciale.

Malgré une taille de sonde électronique focalisée de 1 nm, nettement inférieure à l'épaisseur du film (Fig. 4.8c), la raie de l'or est détectée au sein du film, dès l'interface et de façon croissante en se rapprochant de la surface recouverte d'or. En effet, des artefacts viennent polluer l'acquisition des spectres, empêchant l'obtention de spectres “propres” et la réalisation de quantifications correctes. Ces problèmes, proviennent de la collection des rayons X. Ils ont comme origine principalement la contamination par des électrons parasites incorrectement collimatés et l'épaisseur de l'échantillon, la géométrie entre l'échantillon et le détecteur de rayons X ayant par ailleurs été contrôlée. Cependant, le signal du titane détecté au sein de la couche interfaciale et celui du silicium détecté dans la couche superficielle peuvent résulter de la réactivité liée à la croissance MOCVD du film. Le signal du titane est moins intense dans le spectre de la couche interfaciale que dans la couche superficielle, d'un facteur 2,5 environ. Du fait de la faible épaisseur de la couche interfaciale,

malgré une taille de sonde de 1 nm, le signal du titane à l'interface pourrait provenir des atomes de titane de la couche de  $\text{TiO}_2$  voisine. Contrairement à toute attente, le signal du silicium ne diminue pas entre les analyses effectuées dans la couche de  $\text{SiO}_y$  et dans la couche de  $\text{TiO}_2$ , alors que logiquement, les signaux de l'or et du titane augmentent d'une couche à l'autre. Ceci semble indiquer la présence effective de silicium dans la couche de  $\text{TiO}_2$ .

La microscopie électronique en transmission à haute résolution a permis de confirmer le caractère couvrant des dépôts. La présence de deux couches est mise en évidence à la fois par HRTEM et EDX : la couche interfaciale est constituée essentiellement d'un oxyde de silicium  $\text{SiO}_y$  et la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ . Du fait des artefacts dans les analyses EDX, la présence d'un mélange cationique ne peut être écartée dans aucune des deux couches. Toutefois, d'après l'évolution de la raie  $K\alpha_1$  du silicium, il semblerait que le mélange cationique soit plus important dans la couche superficielle.

### Spectrométrie de masse d'ions secondaires

Des profils de concentration des différentes espèces Ti, O, C et Si, présentes dans les films, ont été réalisés par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Un exemple représentatif de l'ensemble des dépôts est présenté dans la figure 4.10. L'augmentation du signal du titane durant les 150 premières secondes de pulvérisation est attribuée à la pulvérisation de la couche de pollution résultant du passage à l'air. Au delà de ce temps de pulvérisation, les intensités des ions caractéristiques du film,  $^{47}\text{Ti}^+$  et  $^{16}\text{O}^+$ , diminuent constamment. L'équilibre de pulvérisation n'est pas forcément atteint pour des films de si faible épaisseur. Des calculs de profondeur d'implantation dans les conditions d'analyses utilisées ( $\text{Ar}^+$ ,  $E=3$  keV,  $\theta=45^\circ$ ) donnent des valeurs de distance projetée  $R_p$ , pour *projected Range*, de l'ordre de  $3\pm 1$  nm et il est admis que l'équilibre de pulvérisation n'est atteint qu'après la pulvérisation d'une couche d'épaisseur équivalente à  $3R_p$ .

Dans les films analysés, la distribution des espèces à l'interface film/substrat est difficilement accessible à partir des profils SIMS en raison de plusieurs phénomènes propres à cette technique d'analyse. Tout d'abord, le bombardement du film par le faisceau d'ions primaires engendre un mélange des espèces et l'implantation des espèces provenant de la couche superficielle dans la couche sous-jacente. Cela conduit à un élargissement des interfaces et rend incertaine la détermination de leurs positions réelles. Un phénomène d'exaltation du signal est également observé sur le silicium  $^{29}\text{Si}^+$ , caractérisé par un maximum d'intensité à  $2300\pm 50$  s. Cette forte augmentation de l'intensité du signal  $^{29}\text{Si}^+$  dans le film, par rapport à celle du substrat, est liée à un effet de matrice. Le rendement ionique positif du silicium  $S(\text{Si}^+)$  est en effet 70 fois plus élevée à la surface d'un substrat recouvert d'oxygène qu'à la surface d'un substrat propre [119]. D'autre part, cette aug-

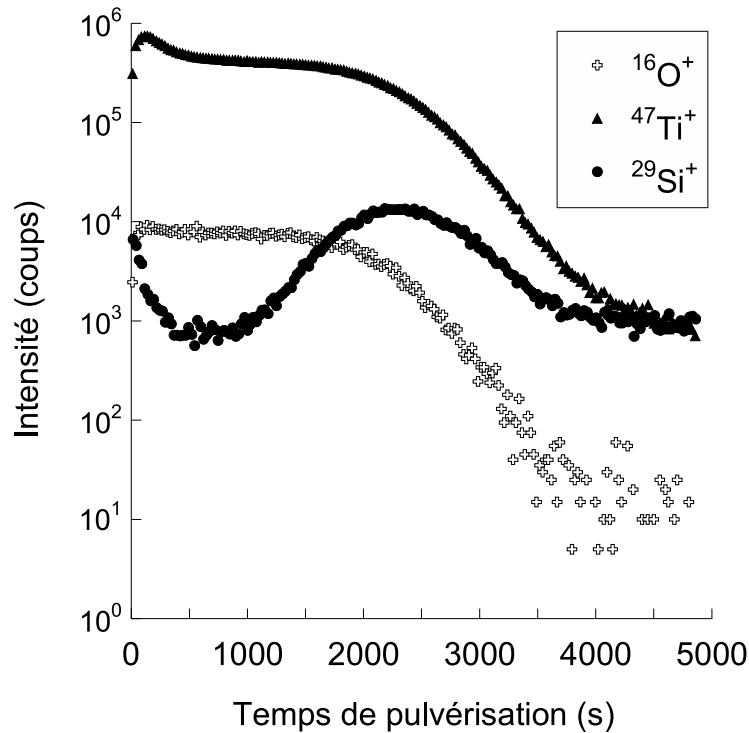


FIG. 4.10 – Profils SIMS d'un film MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ( $d''_{60P1}$ ). Conditions de pulvérisation : 3 keV, 60 nA.cm<sup>-2</sup>.

mentation du signal est certainement accentuée par la présence d'une couche interfaciale d'oxyde de silicium, révélée par les résultats précédents. Le positionnement de l'interface film/substrat, ainsi que de l'interface entre les deux couches du film, reste donc incertain, que ce soit à partir des signaux du film ou du substrat. Il est ainsi difficile d'avoir une information précise sur la distribution des espèces à l'interface film/substrat, notamment sur l'existence d'un mélange cationique, en l'absence d'échantillon de référence permettant de déterminer les vitesses de pulvérisation de chaque couche.

Néanmoins, en dehors du phénomène d'exaltation, l'intensité de  $^{29}\text{Si}^+$  dans le film n'est pas négligeable, notamment en surface. Ceci confirme donc la présence conjointe de silicium et de titane au sein du film. Le mélange cationique mis en évidence auparavant est donc situé de manière tangible dans la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ , ce qui confirme l'interprétation des analyses EDX. Il est important de noter également que la concentration du silicium n'est pas homogène dans cette couche, indiquant que le mélange cationique n'est pas un composé défini d'oxyde mixte de type  $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ , en accord avec les résultats XPS.

Les profils SIMS ont montré l'existence d'un mélange de titane et de silicium à la surface du film de façon certaine. La distribution de ces espèces à l'approche du substrat est plus difficile à déterminer. La possibilité qu'il s'agisse d'un oxyde mixte de composition définie a été écartée, du fait de la variation de concentration du silicium en surface.

## 4.2 La distribution des espèces cationiques au sein des films

La distribution des espèces cationiques Ti<sup>4+</sup> et Si<sup>n+</sup> au sein des films a été étudiée par analyse ARXPS *in situ*. La structuration du film en deux couches a ainsi été mise en évidence et confirmée par les analyses *ex situ*. De prime abord, les dépôts sont constitués d'une couche interfaciale d'oxyde de silicium SiO<sub>y</sub> recouverte par une couche de TiO<sub>2</sub>. Toutefois, la présence d'un mélange cationique a été révélée par l'étude de la transition O 1s qui présente une composante attribuée à des liaisons de type Si-O-Ti (Fig. 4.4). Les analyses menées *ex situ* par EDX et par SIMS tendent à montrer que ce mélange est localisé dans la couche superficielle, sans pour autant écarter un mélange éventuel à l'interface. Le développement d'un modèle ARXPS corrélé aux observations HRTEM et complété par d'autres analyses *ex situ*, permet de préciser l'interprétation des résultats.

### 4.2.1 Le modèle ARXPS de calcul d'épaisseur d'un système "double couches"

Dans le cas de matériaux multicouches ou plus généralement dans le cas d'un film recouvert par une couche de contamination, le signal XPS provenant des couches internes est atténué selon l'épaisseur, la densité des couches supérieures, par l'intermédiaire du libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  (IMFP), et leur taux de recouvrement. Du fait du caractère *in situ* des analyses de surfaces réalisées, la prise en compte d'une contamination de surface n'est pas requise. Le système "double couches" simplifié à considérer est donc le suivant : TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>y</sub>/Si.

Dans un premier temps, la détermination des épaisseurs et des taux de recouvrement des deux couches a été réalisée en appliquant le modèle de Fadley, présenté précédemment (Eq. 2.11), à chaque couche et de manière indépendante. Cette méthode sera nommée modèle "simple couche".

Pour la détermination des valeurs de l'épaisseur et du taux de recouvrement de la couche superficielle de TiO<sub>2</sub>, trois rapports d'intensités  $I_{film}/I_{substrat}$  peuvent être envisagés : les rapports Ti 2p/Si 2p, Ti 2p/Si<sub>ox</sub> 2p et le rapport des deux composantes de la transition O 1s, noté O-Ti/O-Si pour alléger la notation. L'utilisation du dernier rapport permet de s'affranchir d'une partie des erreurs relatives liées à la détermination des libres parcours moyens inélastiques  $\lambda_i^j$ . Cependant, la désomation de la transition O 1s conduit à une source d'erreur importante sur la détermination de l'intensité de chaque composante, au travers de l'ajustement des paramètres de désomation, tels que l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur, notamment lorsque l'une des composantes est largement majoritaire. Concernant le rapport Ti 2p/Si 2p, son utilisation peut se justifier par le fait que, d'un point de vue global, la couche de TiO<sub>2</sub> repose sur du silicium, oxydé

ou non. La détermination de  $\lambda_{Si\ 2p}^j$  dans le substrat global  $j$  considéré présente toutefois une inconnue, qui est la densité de cette matrice. Bien que l'approximation de la matrice à un substrat de silicium ou à SiO<sub>2</sub>, selon l'épaisseur du film, conduise à un très bon ajustement des valeurs expérimentales et calculées, la détermination de l'épaisseur de la couche superficielle de TiO<sub>2</sub> a été effectuée à l'aide du rapport Ti/Si<sub>ox</sub> afin de limiter les incertitudes.

L'équation de Fadley appliquée au rapport Ti/Si<sub>ox</sub> pour la détermination de  $d_{TiO_2}$  et de  $\gamma_{TiO_2}$  est la suivante :

$$\frac{I_{Ti2p}}{I_{Si_{ox}2p}}(\theta) = K \frac{\gamma (1 - e^{-d/\lambda_{Ti2p}^{TiO_2} \cos\theta})}{(1 - \gamma) + \gamma e^{-d/\lambda_{Si_{ox}2p}^{TiO_2} \cos\theta}}, \quad \text{avec} \quad K = \frac{\sigma_{Ti2p} \lambda_{Ti2p}^{TiO_2} C_{Ti}^{TiO_2}}{\sigma_{Si_{ox}2p} \lambda_{Si_{ox}2p}^{SiO_2} C_{Si}^{SiO_2}} \quad (4.2)$$

Dans le cas de la couche interfaciale de SiO<sub>y</sub>, le choix du rapport d'intensités s'est naturellement porté sur le rapport Si<sub>ox</sub> 2p/Si<sup>0</sup> 2p. Les énergies cinétiques relativement proches de ces deux composantes de la transition Si 2p permettent de limiter les erreurs relatives liées à la détermination des valeurs d'IMFP. C'est pourquoi ce rapport a été préféré au rapport O-Si/Si<sup>0</sup> 2p, d'autant plus que le résultat de la désomation de la transition Si 2p est bien moins entaché d'erreurs que celui de la transition O 1s.

L'application du modèle "simple couche" à la couche interfaciale de SiO<sub>y</sub> a conduit à utiliser l'équation 4.3 suivante :

$$\frac{I_{Si_{ox}2p}}{I_{Si^02p}}(\theta) = K \frac{\gamma (1 - e^{-d/\lambda_{Si_{ox}2p}^{SiO_2} \cos\theta})}{(1 - \gamma) + \gamma e^{-d/\lambda_{Si^02p}^{SiO_2} \cos\theta}}, \quad \text{avec} \quad K = \frac{\sigma_{Si_{ox}2p} \lambda_{Si_{ox}2p}^{SiO_2} C_{Si}^{SiO_2}}{\sigma_{Si^02p} \lambda_{Si^02p}^{Si} C_{Si}^{Si}} \quad (4.3)$$

Pour affiner ce modèle et prendre en compte la structuration du dépôt en deux couches, le modèle "simple couche" de Fadley a été développé en un modèle "double couches", prenant en considération l'influence de la couche superficielle sur les signaux ARXPS de la couche interfaciale et du substrat. Le schéma 4.11 illustre le système considéré pour l'utilisation de ce modèle.



FIG. 4.11 – Structure modèle du système TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>y</sub>/Si utilisée dans la détermination des épaisseurs  $d_i$  et des taux de recouvrement  $\gamma_i$ .

En premier lieu, l'épaisseur  $d_2$  et le taux de recouvrement  $\gamma_2$  de la couche de TiO<sub>2</sub> ont été déterminés par application de l'équation 4.4. Celle-ci est semblable à l'équation 4.2



de Fadley, à la différence près que la couche interfaciale peut ne pas être parfaitement couvrante, soit  $\gamma_1 \neq 1$ . Le terme  $K$  est identique à celui utilisé dans le modèle “simple couche”.

$$\frac{I_{Ti2p}}{I_{Si_{ox}2p}}(\theta) = K \frac{\gamma_2 (1 - e^{-d_2/\lambda_{Ti_{ox}2p}^{TiO_2} \cos\theta})}{(\gamma_1 - \gamma_2) + \gamma_2 e^{-d_2/\lambda_{Si_{ox}2p}^{TiO_2} \cos\theta}}, \quad \text{avec } K = \frac{\sigma_{Ti2p} \lambda_{Ti_{ox}2p}^{TiO_2} C_{Ti}^{TiO_2}}{\sigma_{Si_{ox}2p} \lambda_{Si_{ox}2p}^{SiO_2} C_{Si}^{SiO_2}} \quad (4.4)$$

Les valeurs de  $d_2$  et  $\gamma_2$  obtenues sont alors introduites dans l'équation 4.5 servant à la détermination de l'épaisseur  $d_1$  et au taux de recouvrement  $\gamma_1$  de la couche interfaciale de SiO<sub>y</sub>. L'équation utilisée diffère évidemment de celle du modèle “simple couche” (Eq. 4.3) par l'apparition des termes d'atténuation des signaux de l'interface par la couche de TiO<sub>2</sub>. Le terme  $K$  est quant à lui inchangé.

$$\frac{I_{Si_{ox}2p}}{I_{Si^02p}}(\theta) = K \frac{\gamma_1 (1 - e^{-d_1/\lambda_{Si_{ox}2p}^{SiO_2} \cos\theta}) [(\gamma_1 - \gamma_2) + \gamma_2 e^{-d_2/\lambda_{Si_{ox}2p}^{TiO_2} \cos\theta}]}{(1 - \gamma_1) + \gamma_1 e^{-d_1/\lambda_{Si^02p}^{SiO_2} \cos\theta} [(\gamma_1 - \gamma_2) + \gamma_2 e^{-d_2/\lambda_{Si_{ox}2p}^{TiO_2} \cos\theta}]}, \quad (4.5)$$

Les valeurs des paramètres utilisés selon les différentes équations 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5, sont reportées en annexe (cf. Annexe A).

### Comparaison des modèles “simple couche” et “double couches”

Les valeurs expérimentales du rapport Si<sub>ox</sub>/Si<sup>0</sup> en fonction de l'angle d'émission pour un dépôt donné, ainsi que les valeurs théoriques issues des modèles ARXPS “simple couche” et “double couches” sont présentées dans la figure 4.12. Les courbes calculées montrent un très bon accord avec les valeurs expérimentales, justifiant ainsi la validité des modèles. Bien que ceux-ci donnent des valeurs identiques du rapport Si<sub>ox</sub>/Si<sup>0</sup> à chaque angle d'émission, les valeurs  $d_1$  et  $\gamma_1$  obtenues diffèrent entre les modèles. Ces résultats sont illustrés par la figure 4.13 au travers de la structure modèle du film étudié. Dans le cas du modèle “simple couche”,  $d_1 = 2,2 \pm 0,1 \text{ nm}$  et  $\gamma_1 = 0,865 \pm 0,005$  contre  $d_1 = 2,0 \pm 0,1 \text{ nm}$  et  $\gamma_1 = 0,950 \pm 0,002$  pour le modèle “double couches”. Le taux de recouvrement du substrat obtenu avec le modèle “double couches” est proche de 1, en accord avec les observations HRTEM montrant une couche interfaciale parfaitement couvrante (Fig. 4.8). Cette augmentation de 10% de la valeur de  $\gamma_1$  par rapport au modèle “simple couche” donne une description de la couche interfaciale plus proche de la réalité. Par ailleurs, quelque soit le modèle appliqué, les signaux ARXPS étudiés proviennent de la même quantité de matière. En conséquence, d'un modèle à l'autre, l'augmentation de  $\gamma_1$  s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur  $d_1$ , d'environ 10% également dans l'exemple présenté. L'intérêt de prendre en compte la présence d'une couche superficielle de TiO<sub>2</sub> dans le calcul de l'épaisseur  $d_1$  et du taux de recouvrement  $\gamma_1$  de la couche interfaciale de SiO<sub>y</sub> est ainsi mis en évidence par l'utilisation du modèle “double couches”.

Concernant la couche de TiO<sub>2</sub>, les deux modèles ont donné des résultats identiques, soient  $d_2 = 1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$  et  $\gamma_2 = 0,60 \pm 0,05$ . Dans le cas du modèle “double couches”,

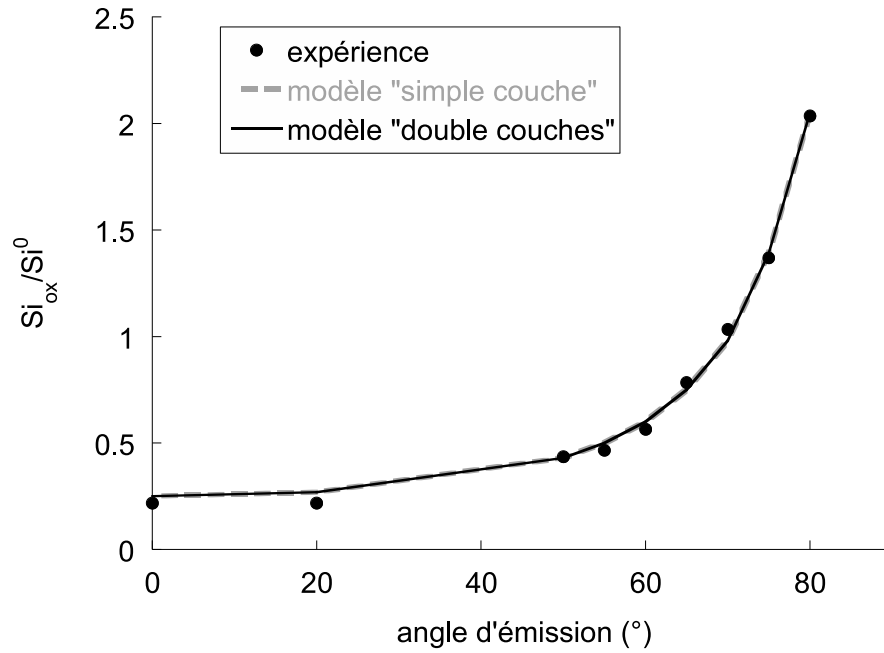
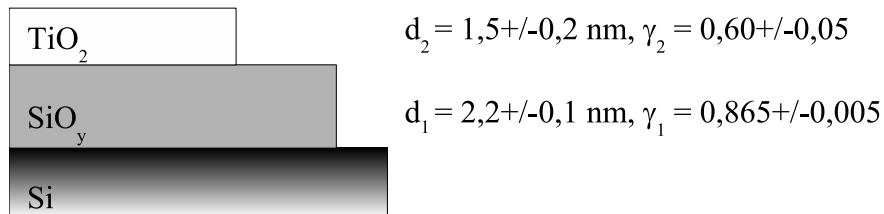


FIG. 4.12 – Comparaison de l'ajustement des modèles ARXPS "simple couche" et "double couches" avec les valeurs expérimentales du rapport  $Si_{ox}/Si^0$  en fonction de l'angle d'émission, dans la détermination de l'épaisseur  $d_1$  et du taux de recouvrement  $\gamma_1$  de la couche interfaciale de  $SiO_y$ . Exemple du dépôt  $d_{135}$ .

#### Modèle "simple couche"



#### Modèle "double couches"

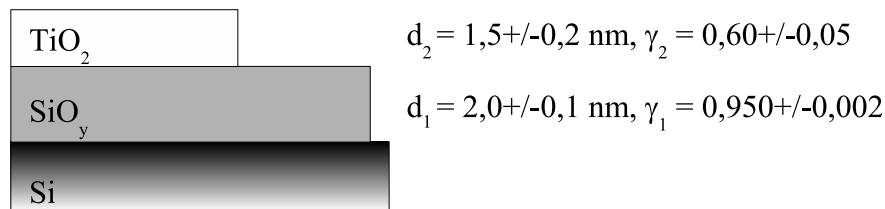


FIG. 4.13 – Structures modèles d'un dépôt,  $d_{135}$ , déterminées à partir des modèles ARXPS "simple couche" et "double couches".

la diminution relativement faible de la valeur de  $\gamma_1$ , de 0,05 par rapport à l'hypothèse initiale ( $\gamma_1 = 1$ ), n'a pas eu d'effet sur le calcul de  $d_2$  et  $\gamma_2$  après itération.

Deux autres exemples de structures modèles de films étudiés sont présentées dans la figure 4.14. Pour chacun de ces films, les résultats issus des modèles “simple couche” et “double couches” sont identiques. La prise en compte de l’atténuation du signal de l’interface par la couche de  $\text{TiO}_2$  est, dans ces cas, négligeable. Dans le premier exemple, où  $d_2 = 1,0 \pm 0,5 \text{ nm}$  et  $\gamma_2 = 0,25 \pm 0,05$ , la couche de  $\text{TiO}_2$  est relativement peu couvrante et de faible épaisseur. L’atténuation du signal qu’elle engendre semble trop faible pour avoir une influence quelconque sur la détermination de  $d_1$  et  $\gamma_1$ . A l’opposé, le deuxième exemple présente une couche de  $\text{TiO}_2$  presque parfaitement couvrante et épaisse,  $d_2 = 8 \pm 1 \text{ nm}$  et  $\gamma_2 = 0,955 \pm 0,005$ . L’atténuation du signal interfacial par  $\text{TiO}_2$  n’est probablement pas négligeable dans ce cas. Par contre, étant donné que la couche superficielle est couvrante, elle s’effectue certainement de manière homogène sur toute la surface analysée.

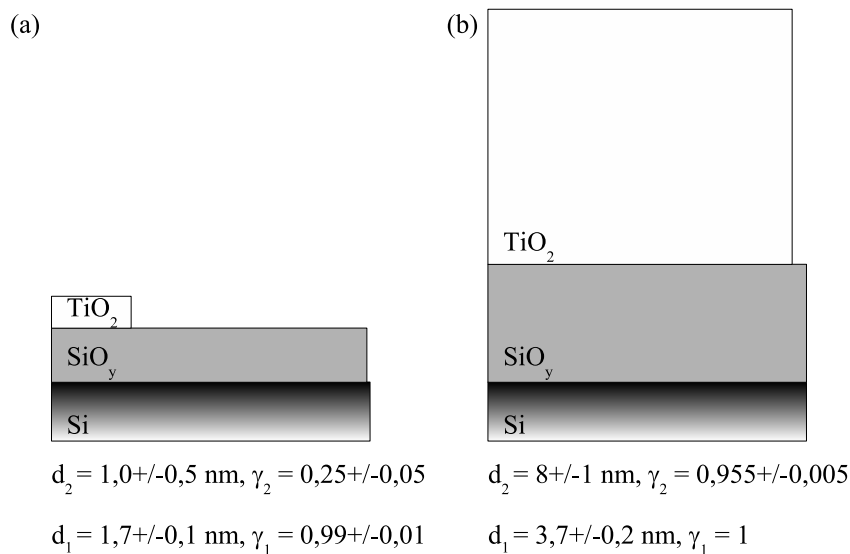


FIG. 4.14 – Structures modèles de deux dépôts,  $d_{60}$  (a) et  $d'_{60}$  (b), déterminées à partir des modèles ARXPS “simple couche” et “double couches”.

L’apport du modèle “double couches” par rapport au modèle “simple couche” semble donc se manifester seulement pour des cas intermédiaires, tel que l’exemple présenté en premier lieu. Il s’agit de films pour lesquels la couche superficielle n’est pas parfaitement couvrante mais où la quantité de matière de cette couche est suffisamment importante pour atténuer le signal provenant de la couche sous-jacente de manière significative. Néanmoins, quelque soit le cas étudié, la plus grande justesse du modèle “double couches”, dans la détermination du taux de recouvrement  $\gamma_1$  du substrat par la couche interfaciale de  $\text{SiO}_y$  et la correction de l’épaisseur  $d_1$  qui en résulte, conduit à préférer ce modèle au modèle “simple couche”.

### 4.2.2 La localisation du mélange cationique

La caractérisation des films par ARXPS *in situ*, menant à la détermination de l'épaisseur et du taux de recouvrement de chacune des couches les constituant, a été effectuée à l'aide du modèle "double couches". Les structures modèles des films ainsi établies nécessitent toutefois d'être confirmées. L'une d'elle, correspondant au dépôt  $d'_{60}$  de la figure 4.14, a été vérifiée par HRTEM (Fig. 4.15). Le comparatif des épaisseurs des couches de  $\text{TiO}_2$

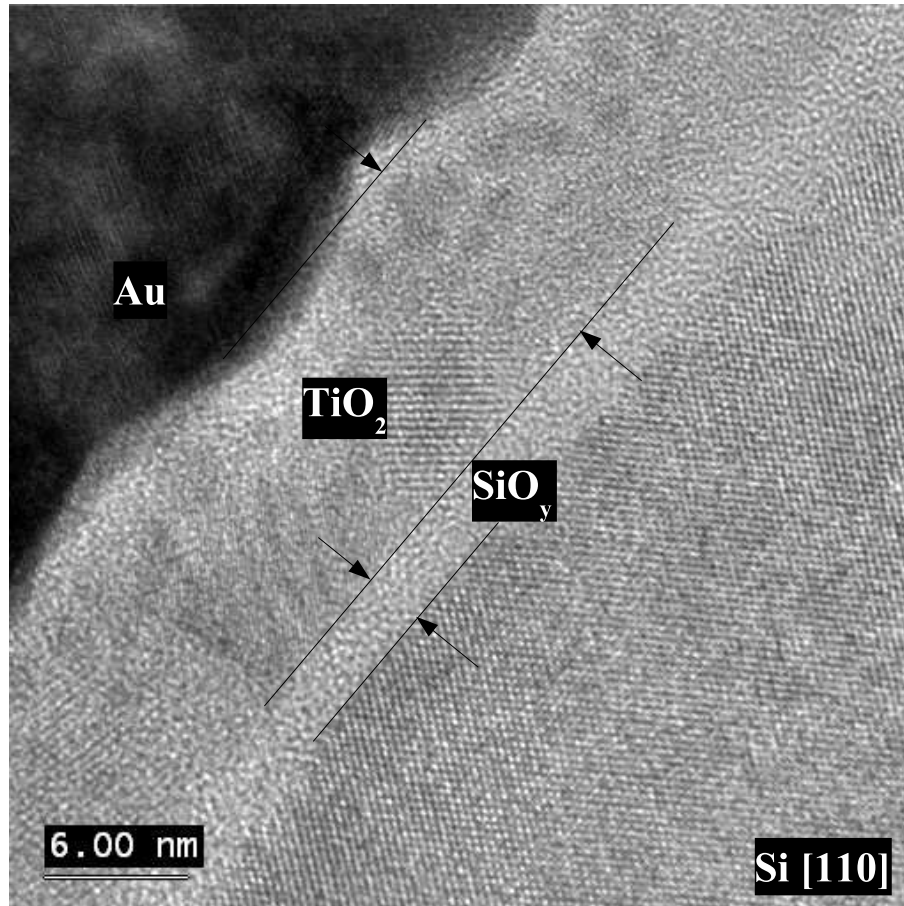


FIG. 4.15 – Clichés HRTEM, acquis sans diaphragme objectif, de la section transverse du dépôt  $d'_{60}$ .

et de  $\text{SiO}_y$  obtenues par les deux techniques est présenté dans le tableau 4.2. Les taux de recouvrement n'ont pas été mentionnés, chaque couche pouvant être considérée comme parfaitement couvrante, soit  $\gamma_i \cong 1$ , par les deux techniques. L'épaisseur totale du film a été déterminée, pour l'ARXPS, en sommant les épaisseurs de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_y$  obtenues par le modèle "double couches". En HRTEM, les valeurs indiquées correspondent aux moyennes effectuées sur l'ensemble des clichés acquis. L'épaisseur totale du film et celle de  $\text{TiO}_2$  ont été obtenues en prenant une valeur moyenne tenant compte de la rugosité de surface (Fig. 4.15). A ce propos, la rugosité RMS de la surface a été estimée à 1,1 nm d'après l'ensemble des mesures effectuées sur les clichés HRTEM. Celle-ci pourrait être responsable de l'incertitude importante, de l'ordre de 1 nm également, obtenue sur la

valeur ARXPS de  $d_{TiO_2}$ .

Épaisseur	ARXPS	HRTEM
$d_{TiO_2}$	$8 \pm 1 \text{ nm}$	$9,4 \pm 1,1 \text{ nm}$
$d_{SiO_y}$	$3,7 \pm 0,2 \text{ nm}$	$2,4 \pm 0,7 \text{ nm}$
$d_{total}$	$11,5 \pm 1,2 \text{ nm}$	$11,8 \pm 1,1 \text{ nm}$

TAB. 4.2 – Comparatif des épaisseurs de la couche superficielle de TiO<sub>2</sub> et interfaciale de SiO<sub>y</sub> du film  $d'_{60}$ , déterminées par le modèle ARXPS “double couches” et par HRTEM.

Les épaisseurs totales du film obtenues par les deux techniques de caractérisation sont identiques. La validité du modèle ARXPS “double couches” dans l’estimation de l’épaisseur globale du film est ainsi prouvée mais de très nettes erreurs apparaissent dans le calcul de  $d_{TiO_2}$  et de  $d_{SiO_y}$ , environ -15% et +55% respectivement, par rapport aux résultats HRTEM. Concernant la couche de TiO<sub>2</sub>, le taux de recouvrement calculé par ARXPS n’est que de  $0,95 \pm 0,05$  (Fig 4.14), ce qui représente environ 5% d’erreur par rapport à la valeur de 1 déterminée par HRTEM. La diminution d’épaisseur de TiO<sub>2</sub> de 5% résultant de la correction de  $\gamma_{TiO_2}$  correspondrait à 0,4 nm environ. La valeur de  $d_{TiO_2}$  obtenue par ARXPS serait ainsi, après correction, de 20% inférieure à celle observée par HRTEM, contre 15% avant. L’écart entre les deux valeurs de  $d_{TiO_2}$  n’est donc pas la conséquence d’un taux de recouvrement  $\gamma_{TiO_2}$ , déterminé par ARXPS, trop faible.

Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour tenter de comprendre la raison pour laquelle les erreurs sur les valeurs ARXPS de  $d_{TiO_2}$  et de  $d_{SiO_y}$  se compensent pour donner une épaisseur totale du film en accord avec les résultats HRTEM. La première d’entre elles repose sur une possible oxydation du silicium lors du passage à la pression atmosphérique entre les analyses ARXPS réalisées *in situ* et les observations HRTEM. Cette hypothèse a été rapidement écartée, étant donné que  $d_{SiO_y}$  déterminée par HRTEM est en fait inférieure à la valeur calculée par ARXPS et que l’erreur sur  $d_{TiO_2}$  ne peut être expliquée ainsi. Toutefois, l’éventualité d’une oxydation *ex situ* a été vérifiée par des analyses XPS effectuées sur cet échantillon, avant et après passage à l’air (Fig. 4.16). Une augmentation du rapport Si<sub>ox</sub>/Si<sup>0</sup> est effectivement visible après le passage à l’air (Fig. 4.16a). Cependant, celle-ci est très certainement la conséquence d’une atténuation du signal suite à la formation d’une couche de contamination carbonée, comme le montre l’évolution des intensités de l’ensemble des signaux sur les spectres globaux (Fig. 4.16b). Après le passage à l’air, l’augmentation des signaux des transitions C 1s et C KLL s’accompagne d’une diminution des intensités des signaux du silicium, du titane et de l’oxygène.

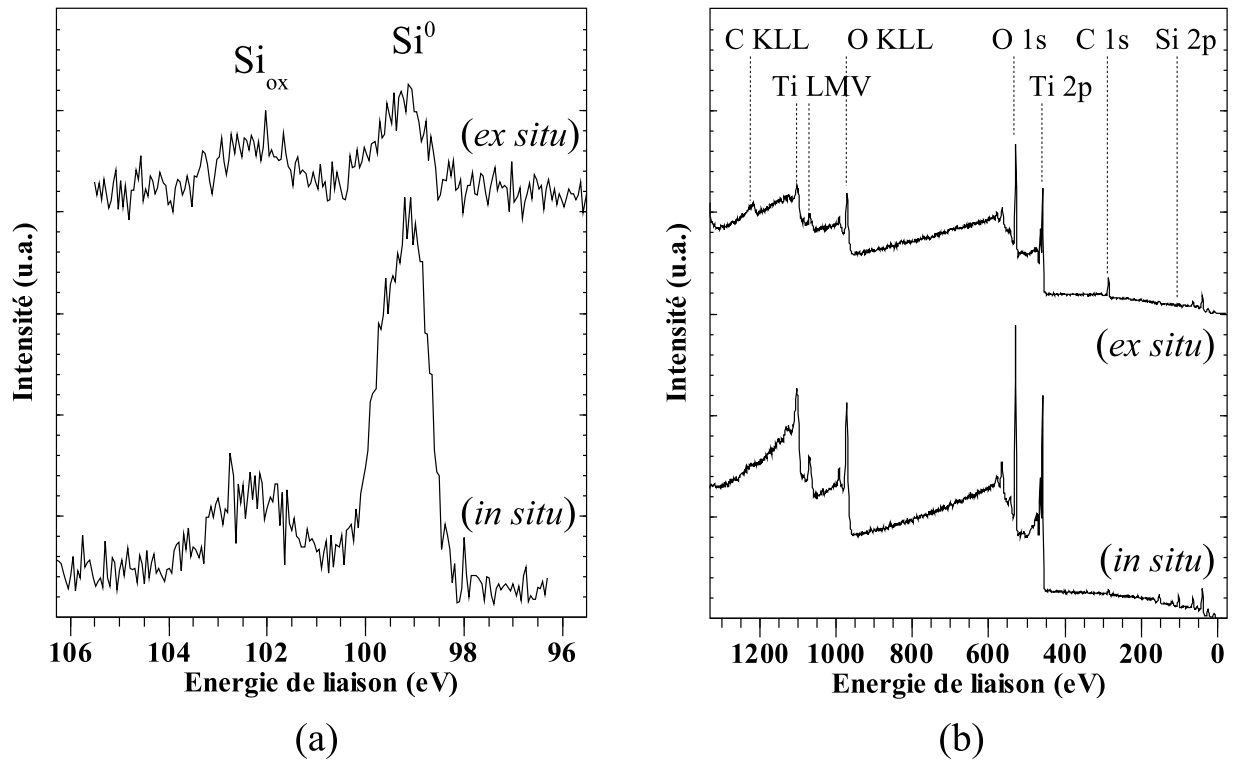


FIG. 4.16 – Spectres XPS du film  $d'_{60}$ , avant, (*in situ*), et après, (*ex situ*), un passage à l'air . (a) Spectres de la transition Si 2p. (b) Spectres globaux.

Jusqu'à présent, la présence du mélange cationique de titane et de silicium au sein du film oxyde révélée auparavant n'a pas été prise en compte dans la détermination des épaisseurs et des taux de recouvrement par ARXPS. Dans cette hypothèse, la localisation de ce mélange n'ayant pas été déterminée avec certitude au sein du film, deux modèles de distribution chimique des espèces ont été considérés : l'un avec le mélange cationique situé à l'interface, soit le système  $\text{TiO}_2/(\text{Ti,Si})\text{O}/\text{Si}$ , le second avec le mélange cationique situé dans la couche superficielle, soit le système  $(\text{Ti,Si})\text{O}/\text{SiO}_y/\text{Si}$ . Dans l'hypothèse du premier système,  $\text{TiO}_2/(\text{Ti,Si})\text{O}/\text{Si}$ , le signal du titane proviendrait non seulement de la couche superficielle mais aussi en partie de l'interface. Les valeurs de Ti 2p/ $\text{Si}_{\text{ox}}$  2p, rapport utilisé dans le calcul ARXPS de  $d_{\text{TiO}_2}$ , seraient donc surestimées et conduiraient à une épaisseur ARXPS de  $\text{TiO}_2$  supérieure à celle observée par HRTEM. Dans le cas du second système,  $(\text{Ti,Si})\text{O}/\text{SiO}_y/\text{Si}$ , le signal du silicium oxydé  $\text{Si}_{\text{ox}}$  2p, supposé provenir uniquement de l'interface et utilisé dans le calcul des épaisseurs des deux couches au travers des rapports  $\text{Si}_{\text{ox}}/\text{Si}^0$  et Ti 2p/ $\text{Si}_{\text{ox}}$  2p, serait surestimé, du fait de sa présence dans la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ . La valeur de  $d_{\text{SiO}_y}$  serait donc surévaluée, alors que celle de la couche superficielle  $d_{\text{TiO}_2}$  serait sous-estimée, le terme  $\text{Si}_{\text{ox}}$  2p intervenant au dénominateur. D'après le tableau 4.2, il apparaît de façon évidente que c'est le deuxième modèle  $(\text{Ti,Si})\text{O}/\text{SiO}_y/\text{Si}$ , situant le mélange cationique dans la couche superficielle, qui expliquerait l'écart entre les valeurs d'épaisseurs obtenues par ARXPS et HRTEM. Ceci

concorde avec les résultats avancés par les analyses EDX et SIMS, à savoir la présence de silicium au sein de la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ .

Afin de vérifier cette interprétation des différentes caractérisations et de valider le modèle de calcul ARXPS, l'épaisseur de la couche superficielle du film a été calculée à nouveau en corrigeant l'intensité du signal du silicium oxydé, c'est-à-dire en ne prenant en compte que le signal provenant de la couche interfaciale. La méthode utilisée pour la correction de  $\text{Si}_{ox}$  2p est la suivante. Les valeurs d'épaisseur et de taux de recouvrement de la couche interfaciale observée par HRTEM, soient  $d_{\text{SiO}_y} = 2,4 \text{ nm}$  et  $\gamma_{\text{SiO}_y} = 1$ , ont été introduites dans l'équation 4.5 du modèle "double couches" servant au calcul ARXPS de  $d_{\text{SiO}_y}$ . Des valeurs théoriques du rapport  $\text{Si}_{ox}/\text{Si}^0$  ont ainsi été obtenues pour l'ensemble des angles d'émission. Dans la figure 4.17, la courbe correspondante est bien située en dessous des valeurs expérimentales, mettant en évidence l'écart dû à la soustraction du signal du silicium oxydé  $\text{Si}_{ox}$  provenant de la couche superficielle. A partir des rapports

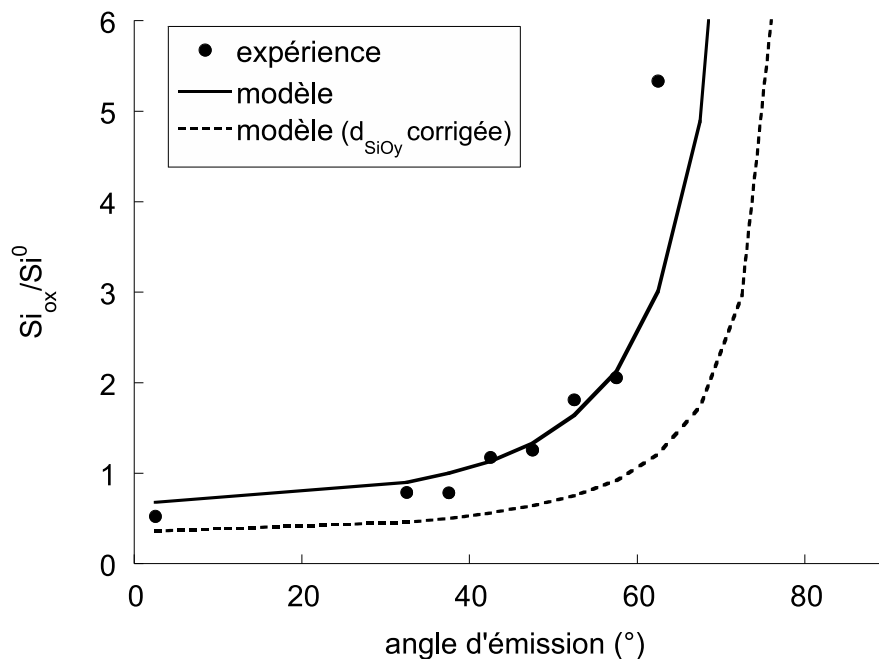


FIG. 4.17 – Correction du rapport  $\text{Si}_{ox}/\text{Si}^0$ , d'après les observations HRTEM, par application du modèle ARXPS "double couches".

théoriques  $\text{Si}_{ox}/\text{Si}^0$  et connaissant les valeurs expérimentales de  $I_{\text{Si}^0}$  en chaque point, les valeurs de  $I_{\text{Si}_{ox}}$  provenant de l'interface ont été déterminées. Ces valeurs ont permis de calculer les rapports corrigés  $\text{Ti } 2p/\text{Si}_{ox} \text{ } 2p$  servant à la détermination de  $d_{\text{TiO}_2}$ . Les résultats expérimentaux avant et après correction sont présentés dans la figure 4.18.

La correction de  $\text{Si}_{ox}$  a permis de préciser la valeur du taux de recouvrement  $\gamma_{\text{TiO}_2}$ ,  $\gamma_{\text{TiO}_2} = 0,980 \pm 0,001$  contre  $0,955 \pm 0,005$  avant correction, et surtout de rapprocher  $d_{\text{TiO}_2}$ ,  $8,7 \pm 0,3 \text{ nm}$ , de la valeur observée par HRTEM,  $9,4 \pm 1,1 \text{ nm}$ . En considérant les incertitudes sur la détermination des valeurs, sans oublier l'influence éventuellement non négligeable de la rugosité du film, les épaisseurs de la couche superficielle établies par

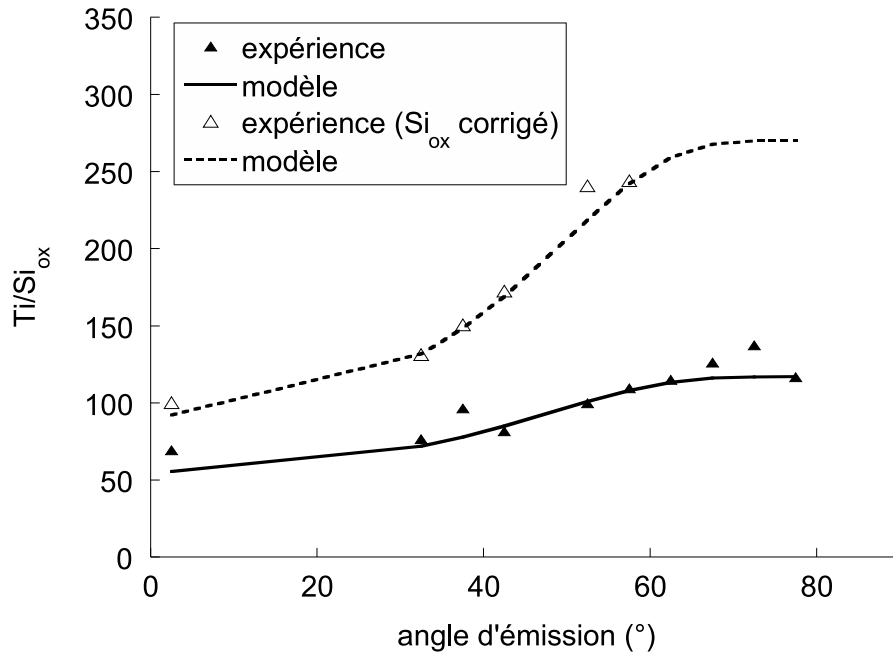


FIG. 4.18 – Détermination de l'épaisseur et du taux de recouvrement de la couche superficielle, avant et après correction de  $I_{\text{Si}_{\text{ox}}}$ , par application du modèle ARXPS “double couches”.

ARXPS et HRTEM sont en bon accord.

La comparaison des résultats obtenus par ARXPS et HRTEM a permis d'une part, de vérifier la validité du modèle ARXPS “double couches” de détermination des épaisseurs. D'autre part, il a clairement été démontré que le mélange cationique, supposé et/ou observé à l'interface par différents auteurs [30, 51, 54, 118, 120] était situé au sein de la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ , en accord avec les analyses SIMS et EDX.

## 4.3 Mécanismes réactionnels

### 4.3.1 La réactivité entre le précurseur et le substrat

La nature chimique des résidus de décomposition a été étudiée par analyse XPS des dépôts (Fig. 4.19). La transition C 1s du carbone, située à une énergie de liaison de 284,6 eV, est caractéristique des fragments organiques incorporés dans les films et issus de la décomposition du précurseur [1, 25]. Elle est constituée de deux composantes [51]. La plus intense est attribuée à des liaisons de type C-H, C-C et C=C. La seconde composante est située à une énergie de liaison plus élevée d'environ 1,5 eV. D'après l'écart entre les deux composantes, des liaisons de type C-O, effectivement présentes au sein de la molécule de tétraisopropoxyde de titane, sont responsables de ce déplacement chimique [121]. L'absence de composantes à des énergies de liaison plus faibles montrent qu'aucun carbure



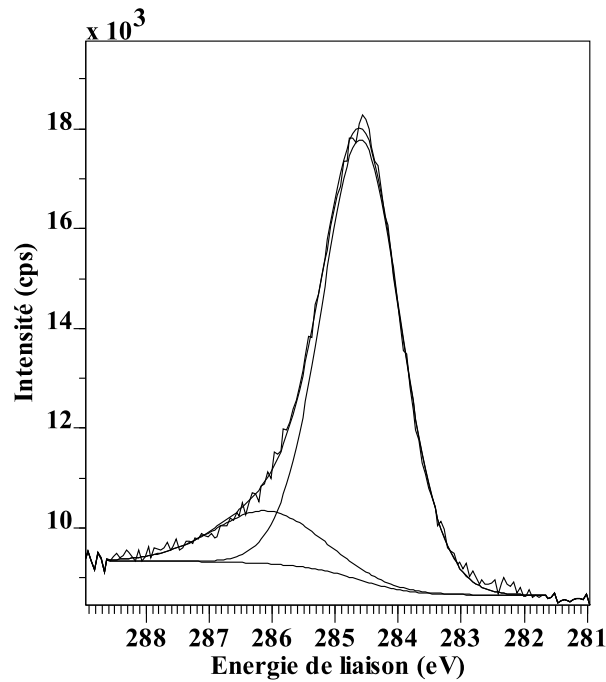


FIG. 4.19 – Spectre XPS désommé de la transition  $C\ 1s$  d'un échantillon ( $d''_{60P1}$ ) et représentatif de l'ensemble des dépôts.

de silicium ou de titane n'a été formé [122].

La formation d'un film de  $\text{TiO}_2$  peut résulter de deux types de réaction du précurseur TTIP : une réaction en phase gazeuse, engendrant la formation de monomères de  $\text{TiO}_2$ , ou une réaction hétérogène entre le précurseur et la surface à recouvrir, s'accompagnant de la désorption des résidus de réaction [27]. La réaction hétérogène de décomposition thermique des molécules de TTIP tend à suivre l'équation suivante [27, 28, 32] :

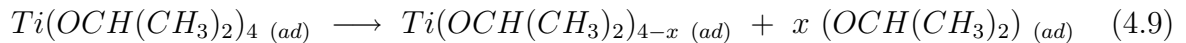


La présence de carbone dans le film semble montrer que les conditions de croissance utilisées favorisent la formation de  $\text{TiO}_2$  par réaction hétérogène de TTIP, avec le substrat ou la surface du film déjà formé, mais conduisent en l'occurrence à une désorption incomplète des composés organiques. D'après la figure 4.19, le propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  n'est pas le seul fragment de TTIP présent dans le film car il ne rend pas compte de la présence de la composante secondaire du pic  $C\ 1s$ . Des molécules d'isopropanol, d'acétone ou de diisopropyléther, comportant des liaisons carbone-oxygène, peuvent également être formées lors de la décomposition de TTIP [32]. Le déplacement chimique du carbone dans un étheroxyde (liaison  $\text{C-O-C}$ ) ou dans un alcool (liaison  $\text{C-OH}$ ) par rapport à un hydrocarbure saturé est de l'ordre de 1,45 eV et de 1,55 eV respectivement, alors que celui dans une cétone (liaison  $\text{C=O}$ ) est d'environ 2,90 eV [121]. Donc, parmi ces trois composés, seuls l'isopropanol  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  et le diisopropyléther  $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{O}$  semblent être incorporés

dans les films suite aux réactions de décomposition de TTIP suivantes [22, 32] :



L'absence totale de formation d'acétone est même envisageable à la température de croissance de 675 °C utilisée [33]. Il est important de souligner que ces équations traduisent une réaction de décomposition globale de la molécule du précurseur à la surface du substrat. La nature exacte de l'espèce ou des espèces réactives chimisorbées au cours de la croissance MOCVD est en effet inconnue [22, 28] et l'adsorption de fragments de la molécule de TTIP peut être envisagée dans un processus réactionnel de formation de TiO<sub>2</sub> [28, 33] (Eq. 4.9).



D'autre part, la température de croissance utilisée correspond à la limite inférieure du domaine cinétique où la vitesse de réaction de TTIP est limitée par la désorption du précurseur [22](cf. frontière entre les domaines 2 et 3 de la figure 1.3, § 1.3.2). La décomposition incomplète et/ou la désorption limitée du précurseur pourraient donc aussi être responsables de la présence de liaisons carbone-oxygène dans le film, par l'intermédiaire de groupements isopropoxy -O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Les analyses SIMS apportent des informations complémentaires concernant la distribution du carbone au sein du film. Dans la figure 4.20, le signal <sup>12</sup>C<sup>+</sup> est plus intense dans le film que dans le substrat et subit des variations au sein du film. Par comparaison avec l'intensité moyenne du signal dans le film, la concentration du carbone est relativement importante en surface. Outre la contamination du film par le passage à l'air, cette concentration plus élevée en surface peut être interprétée en termes de phénomènes de diffusion et de désorption des espèces carbonées au cours de la croissance, phénomènes dont les vitesses seraient limitées par rapport à la vitesse de dépôt à la température de croissance utilisée [123, 22]. Enfin, une surconcentration est également observée dans le film, à proximité du substrat. Le maximum de ce pic de concentration est situé à 2150±50 s, légèrement avant le maximum d'exaltation du signal du silicium et donc probablement situé dans la couche interfaciale. Ceci peut provenir de l'implantation et de l'accumulation de cette espèce à l'interface par bombardement ionique du film lors des analyses SIMS ou d'un phénomène réactionnel particulier à l'interface film/substrat au début de la croissance.

Les analyses *in situ* effectuées par spectroscopie Auger en différents points sur les échantillons non homogènes et présentées dans le chapitre précédent (§ 3.2.3, Fig. 3.6) apportent un élément de réponse. Le rapport Ti/Si diminue lorsque la zone analysée sur

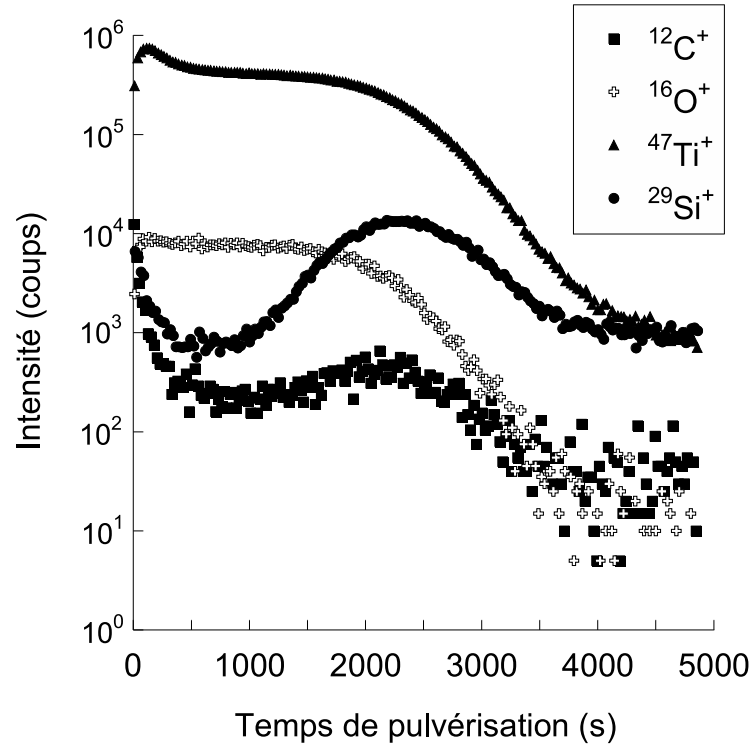


FIG. 4.20 – Profils SIMS d'un film MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ( $d''_{60P1}$ ). Le profil des ions  $^{12}\text{C}^+$  a été ajouté par rapport à la figure 4.10. Conditions de pulvérisation : 3 keV,  $60 \text{ nA.cm}^{-2}$ .

l'échantillon est de plus en plus éloignée du lieu d'introduction du précurseur, indiquant une épaisseur décroissante du film de  $\text{TiO}_2$  déposé dans les conditions expérimentales utilisées alors. Autrement dit, le rapport Si/Ti augmente car le signal du substrat est de moins en moins atténué par le film. Dans la figure 4.21, l'évolution du rapport C/Ti, caractérisant l'inhomogénéité de la composition de ces dépôts, est comparable à celle du rapport Si/Ti. L'atténuation du signal du carbone par le film indique donc que le signal provient essentiellement de l'interface. Le profils SIMS du carbone n'est donc pas l'effet du bombardement ionique du film. Il met en évidence le fait que les fragments carbonés, résultant de la décomposition du précurseur métalorganique, sont incorporés dans le film en quantité plus importante aux premiers instants de la croissance plutôt qu'au cours du reste de la croissance, comme le prouvent les analyses *in situ*.

La désorption incomplète de TTIP et/ou des résidus de décomposition permet d'interpréter la présence de carbone au sein du film mais la concentration plus importante de carbone à l'interface film/substrat semble faire appel à un autre phénomène. D'après la distribution du carbone au sein du film, la réactivité du précurseur à la surface du substrat de silicium paraît être différente de celle à la surface du film de  $\text{TiO}_2$  en train de croître. Tuan & al. attribue la contamination interfaciale par le carbone à une forte affinité des ligands carbonés issus de TTIP avec la surface de silicium, dépourvue d'oxyde natif [29]. Par ailleurs, les analyses *in situ* et les profils SIMS ont montré que la localisation de la surconcentration de carbone coïncidait avec la présence d'un oxyde de silicium

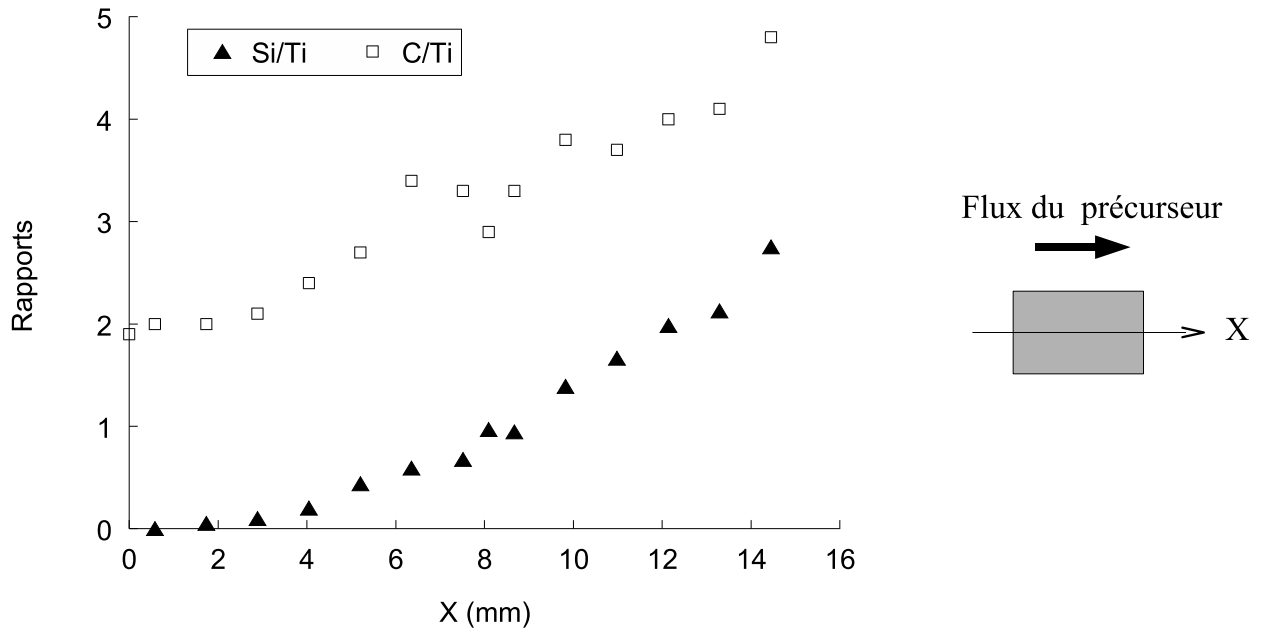


FIG. 4.21 – Résultats d'analyses AES effectuées sur un film inhomogène de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ( $d''_{15P3}$ ) suivant l'axe central de l'échantillon et parallèlement au flux du précurseur.

à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Lu & al., ainsi que Sandell & al., ont également constaté au cours de leurs travaux la présence simultanée de carbone et de silicium oxydé à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  de films élaborés par MOCVD à partir de TTIP [26, 30]. De plus, le caractère oxydant du tétraisopropoxyde de titane vis-à-vis du silicium a été mis en avant par Karlsson & al. [54]. En conséquence, il peut être envisagé que cette accumulation de carbone à l'interface résulte d'un processus réactionnel particulier de décomposition de TTIP à la surface du silicium, conduisant à l'oxydation du substrat au détriment du processus de formation de  $\text{TiO}_2$  aux premiers instants de la croissance. Cette hypothèse est étayée par les travaux de Sandell & al., montrant l'absence de carbone interfacial dans le cas d'un film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur un substrat de silicium préalablement oxydé, contrairement à un dépôt effectué sur un substrat propre [51].

Par ailleurs, l'épitaxie de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée par MOCVD à partir de TTIP sur des oxydes,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [28]. En l'occurrence, aucune couche interfaciale n'a été observée, l'oxyde de titane étant la continuation du réseau atomique d'oxygène des substrats. Ces résultats suggèrent que la formation de  $\text{TiO}_2$  par MOCVD ne peut se faire directement sur un substrat que s'il s'agit d'un oxyde. L'oxydation du silicium par le précurseur constituerait donc une étape indispensable dans la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2$  sur silicium.

Néanmoins, cette étape dans la croissance de  $\text{TiO}_2$  est liée à la nature du précurseur utilisé. En effet, l'utilisation du tétranitrate de titane (IV)  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ , ou du tétraisopropoxyde de titane (IV)  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ , précurseurs à la fois du titane et de l'oxygène, conduit à l'oxydation du silicium selon Gilmer & al. [118], alors que dans le cas de  $\text{TiCl}_4$  associé au gaz oxydant  $\text{N}_2\text{O}$ , une couche interfaciale n'apparaît qu'après traitement ther-

mique [124].

La formation d'une couche interfaciale suite à un traitement thermique du système  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  traduit l'instabilité thermodynamique de l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  soulignée dans la littérature [16, 14]. Il est donc fort probable que l'oxydation du silicium ne soit effectuée qu'en partie par le précurseur TTIP. Une oxydation du silicium par diffusion de l'oxygène présent dans le film ne peut être négligée lors de la croissance, étant donnée la température élevée à laquelle ont été effectués les dépôts. Ce phénomène est clairement montré, après traitement thermique, par l'augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale [31, 118] ou par l'apparition d'une couche interfaciale, dans le cas de dépôts CVD ou PVD n'en présentant pas initialement [124, 125]. La présence des deux phénomènes d'oxydation au cours de la croissance, par le précurseur et par diffusion de l'oxygène, a été mis en évidence par Sandell & al., en comparant les dépôts effectués sur un substrat de silicium et sur un substrat pré-oxydé [51].

### 4.3.2 La formation du mélange cationique

Afin de comprendre la présence de silicium au sein de la couche de  $\text{TiO}_2$ , l'hypothèse a été faite que celle-ci résultait d'un phénomène de diffusion. Pour le vérifier, des couches minces MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  ont été soumises à un traitement thermique. Ces films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur ont été élaborés à différentes températures de croissance, de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  [21] (Rappel des conditions d'élaboration dans l'annexe B). Le traitement thermique a été effectué dans le réacteur MOCVD, à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  et sous une pression d'azote de  $1.10^{-6}$  mbar durant 60 min. La température et la durée du traitement ont été choisies identiques à celles des croissances MOCVD réalisées au cours de l'étude. Les profils SIMS des ions  $^{29}\text{Si}^+$  du silicium réalisés sur des échantillons recuit et non recuit d'un film, dans des conditions de pulvérisation identiques, sont présentés dans la figure 4.22.

L'évolution des signaux est reportée en fonction du temps de pulvérisation et non de l'épaisseur du fait de la variation de vitesse de pulvérisation entre le film et le substrat. Néanmoins, il faut noter que la profondeur des cratères mesurée par profilométrie est en très bon accord avec les mesures d'épaisseurs du film réalisées par MEB.

Pour les deux échantillons, l'intensité du signal dans le substrat, au delà de 2500 s, est identique. Ceci montre la stabilité des conditions de pulvérisation et permet de comparer directement, entre les deux échantillons, les intensités des signaux dans le film. Une exaltation des signaux, due à un effet de matrice précédemment décrit (§ 4.1.2.2), marque l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . L'intensité des signaux diminuent ensuite dans le film par rapport au substrat, à 3500 coups environ pour l'échantillon non recuit et à 2000 coups environ pour l'échantillon recuit. La présence de silicium au sein des films MOCVD recuit et non recuit est clairement observée. La diminution de la concentration de silicium d'un échantillon à l'autre montre que le silicium est en partie éliminé de la couche de  $\text{TiO}_2$  lors du traitement

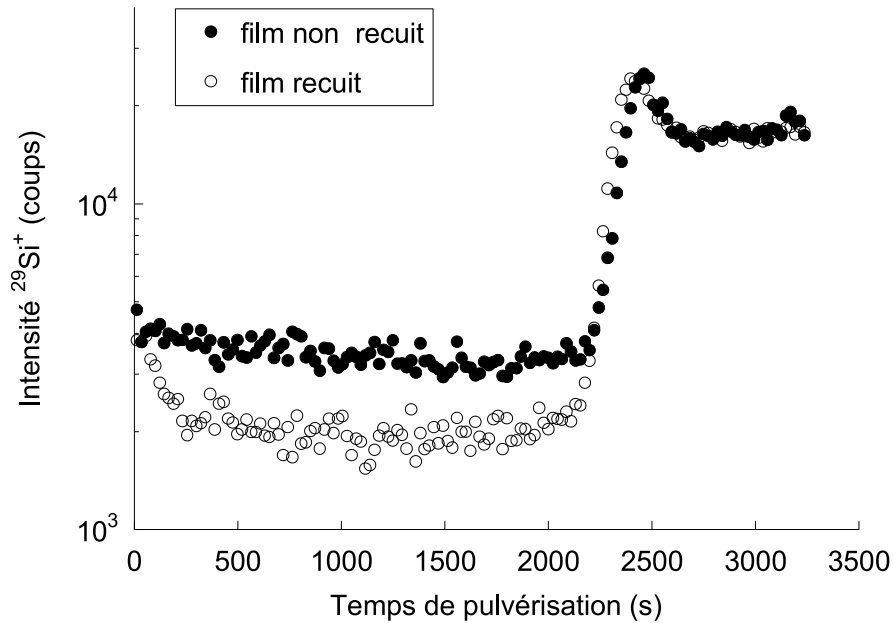


FIG. 4.22 – Profils SIMS des ions  $^{29}\text{Si}^+$  d'un film MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  d'environ 600 nm d'épaisseur, élaboré à  $750^\circ\text{C}$  ( $d_{60T750}^*$ ), puis recuit à  $650^\circ\text{C}$  et à  $P_{\text{N}_2} = 1.10^{-6}$  mbar durant 60 min. Conditions de pulvérisation :  $10\text{ keV}$ ,  $78\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

thermique. De plus, en surface, l'intensité du signal de l'échantillon recuit est plus élevée qu'au sein du film et elle est identique à celle de l'échantillon non recuit. Il peut être supposé que cette élimination du silicium est effectuée par désorption, engendrant ainsi un gradient de concentration à la surface du film. Une concentration plus importante du silicium en surface a également été observée sur des dépôts réalisés dans le cadre de ce travail (Fig. 4.10).

Des informations intéressantes peuvent également être obtenues à partir des ions moléculaires  $^{56}\text{Si}_2^+$ , dont les profils SIMS sont présentés dans la figure 4.23. L'absence de phénomène d'exaltation à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , contrairement aux ions  $^{29}\text{Si}^+$ , indique que les ions  $^{56}\text{Si}_2^+$  sont moins sensibles à la présence d'oxygène que les ions  $^{29}\text{Si}^+$ . A l'inverse de ce qui a été observé pour les ions  $^{29}\text{Si}^+$ , les ions moléculaires  $^{56}\text{Si}_2^+$  sont détectés en plus grande quantité au sein du film après le recuit. Il semble donc qu'à la température de traitement thermique, proche de la température de croissance, la diffusion du silicium du substrat vers la surface de la couche de  $\text{TiO}_2$  se soit produite mais que l'environnement du silicium soit moins riche en oxygène qu'avant traitement. Pour cette raison, l'importance de la dynamique de croissance MOCVD et notamment le rôle du tétraisopropoxyde de titane, du fait de son potentiel oxydant, dans l'oxydation du silicium lors de sa diffusion mériteraient d'être explorés.

La présence de silicium au sein du film d'oxyde recouvrant le substrat de silicium n'a été mentionnée que très rarement dans la littérature. Au cours de ses travaux, Babelon

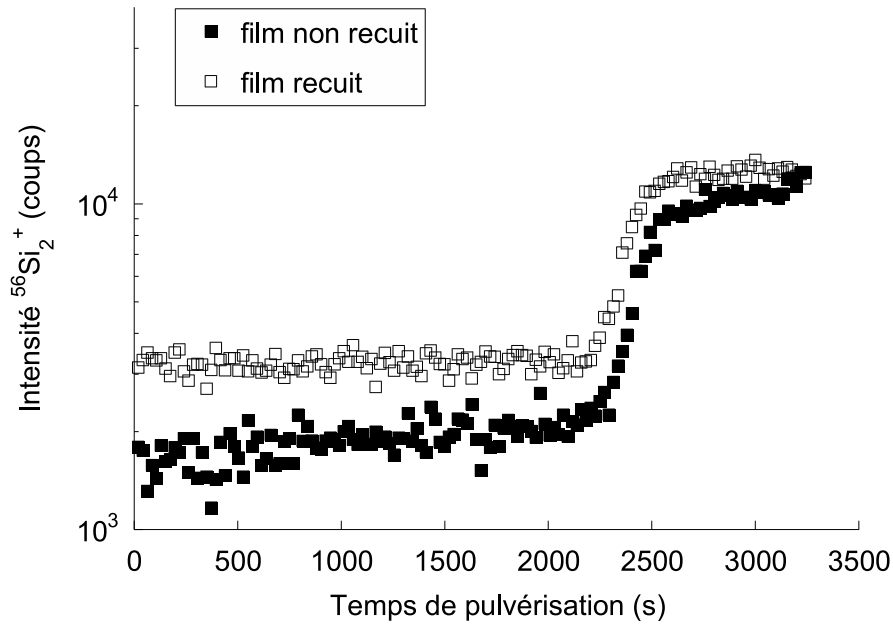


FIG. 4.23 – Profils SIMS des ions  $^{56}\text{Si}_2^+$  d'un film MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  d'environ 600 nm d'épaisseur, élaboré à 750 °C ( $d_{60T750}^*$ ), puis recuit à 650 °C et à  $P_{\text{N}_2} = 1.10^{-6}$  mbar durant 60 min. Conditions de pulvérisation : 10 keV,  $78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

a effectué des analyses XPS, couplées à un bombardement ionique, sur des couches de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [20]. La présence de silicium oxydé a été observée à la surface des couches élaborées par MOCVD. Dans le cas de couches élaborées par voie sol-gel puis recuites, du silicium oxydé a été détecté dans toute l'épaisseur de la couche, avec une concentration plus importante en surface également. Lors du traitement thermique du système  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ , Chen & al. ont observé la diffusion de silicium oxydé vers la surface, accompagnée de la formation de liaisons Si-O-Ti, puis sa disparition complète par désorption de l'oxyde de silicium [126]. Ces résultats confirment l'hypothèse de la diffusion du silicium et de son élimination partielle par désorption. Ils précisent en outre que celle-ci est effectuée sous la forme d'un oxyde.

Concernant la nature de cet oxyde de silicium, d'après les données rassemblées par Green & al. sur l'oxydation du silicium, il pourrait s'agir de la diffusion du monoxyde de silicium SiO, composé volatil formé à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , vers la surface de la couche [113]. L'analyse ARXPS des dépôts permet d'appuyer cette hypothèse. L'évolution du rapport O-Si/Si<sub>ox</sub> en fonction de l'angle d'émission est représentée dans la figure 4.24. Ce rapport est directement proportionnel à la stœchiométrie de l'oxyde de silicium, aux facteurs de sensibilité relative près. La diminution de O-Si/Si<sub>ox</sub>, lorsque l'angle d'émission augmente, montre ainsi que le silicium est moins oxydé en surface qu'à l'interface. De plus, ce résultat peut être corrélé avec les différences de déplacement chimique observées dans la transition Si 2p. En effet,  $\Delta E \text{ Si } 2p$  est d'autant plus grand que le dépôt est fin comme cela est illustré dans la figure 4.1b, où  $\Delta E \text{ Si } 2p$  est de 3,8 eV pour le dépôt  $d_{60}$  et de 3,2 eV pour le dépôt

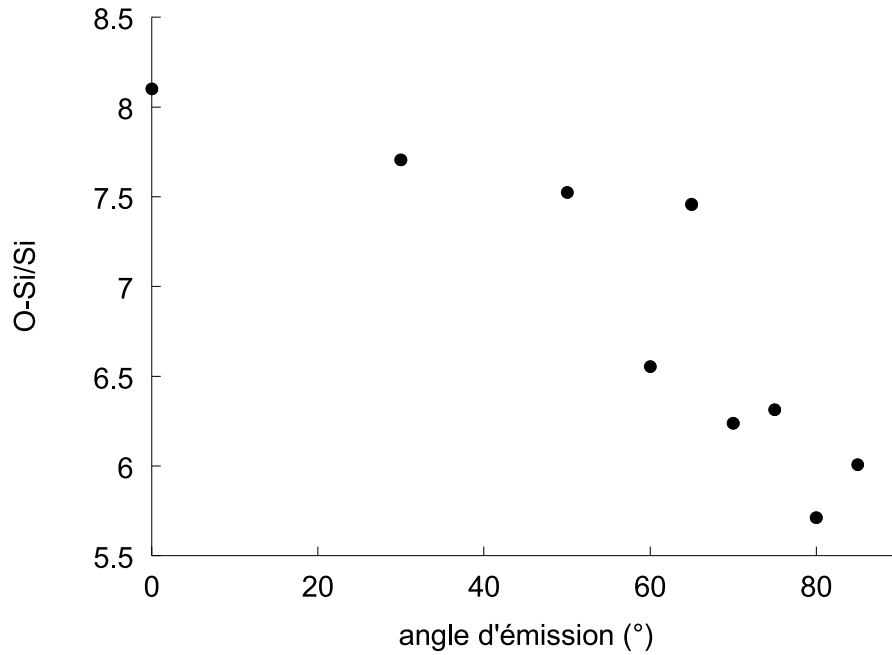


FIG. 4.24 – Evolution du rapport d'intensités des composantes  $\text{Si-O-Ti}$  et  $\text{Si}_{\text{ox}} 2p$  de l'échantillon  $d_{60}$  en fonction de l'angle d'émission.

$d'_{60}$ . Le dépôt  $d_{60}$  étant moins épais que le dépôt  $d'_{60}$  (Fig. 4.14), le signal du silicium oxydé proviendrait essentiellement de l'interface et serait donc plus caractéristique de l'oxyde interfacial  $\text{SiO}_y$ , avec  $y > 1$  (Fig. 4.3), que d'un oxyde sous-stœchiométrique présent en surface, tel que  $\text{SiO}$ .

Il est utile de noter, qu'au vu des résultats, la désomation de la transition O 1s en deux contributions,  $\text{Ti-O-Ti}$  et  $\text{Si-O-Ti}$ , serait à reconsidérer. Néanmoins, la rareté des données présentes dans la littérature sur le système  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  étudié et la complexité de celui-ci rendrait ce travail peu aisé et nécessiterait une étude à part entière.

## 4.4 Conclusion

Afin de comprendre l'influence des paramètres de croissances sur les propriétés des films MOCVD, les mécanismes réactionnels mis en jeu ont été étudiés. L'étude, initialement focalisée sur la réactivité interfaciale, s'est ouverte sur la réactivité au sein du film dans son ensemble durant la croissance, du fait de la richesse et de la complexité des données recueillies. L'intérêt de l'utilisation de l'ARXPS, technique située au centre de l'étude par l'importance du caractère *in situ* des analyses, a été montré en permettant d'accéder aux mécanismes réactionnels de la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Deux phénomènes ont été mis en évidence : la formation d'une couche de  $\text{SiO}_y$  interfaciale par oxydation du substrat par le précurseur TTIP et la diffusion de silicium au sein de la couche de  $\text{TiO}_2$ .



Par ailleurs, le développement d'un modèle ARXPS de détermination des épaisseurs a été réalisé afin de prendre en compte la structuration du film en deux couches. La validité du modèle ARXPS "double couches" a été démontrée mais les limites de ce type de modèle ont été mises en évidence par comparaison avec les analyses par microscopie HRTEM, dans le cas où existent au sein de la couche des gradients de concentration. Une extension du modèle pour prendre en compte ces phénomènes serait nécessaire.

# Chapitre 5

## Croissance cristalline par MOCVD de films de $\text{TiO}_2$ sur $\text{Si}(100)$

Afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant dans la croissance MOCVD, outre la réactivité chimique, la morphologie et la structure cristalline des films ont été étudiées, des premiers instants de la croissance à la formation de films épais de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Étant donnée l'influence importante de la température de croissance sur ces deux points [25, 40], il est nécessaire de préciser que cette étude a été réalisée sur des dépôts élaborés à des températures voisines, comprises entre 650 °C et 680 °C.

### 5.1 Morphologie des films

La surface des films les plus minces a été observée par AFM (Fig. 5.1). L'image 5.1a a été obtenue sur un échantillon pour lequel une quantité de titane relativement faible a été détectée par XPS. Très peu de contraste apparaît sur cette image, la rugosité RMS mesurée n'est en effet que de 0,42 nm. Le contour de grains est malgré tout visible. La largeur de ces grains est de l'ordre de 20 nm à 30 nm.

La figure 5.1b illustre la morphologie d'un film d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur et dont la quantité de titane déposé est nettement plus importante que celle du dépôt précédent, d'après le rapport d'intensités  $\text{Ti } 2p/\text{Si}^0 2p$ , trente fois plus élevé, obtenu par XPS. Les contours des grains sont plus nettement marqués et laissent apparaître un facettage. La taille des grains, dans le plan de la surface, est semblable à celle du dépôt précédent. Cependant, leur hauteur est globalement plus importante et différente selon les grains, ce qui conduit à une rugosité plus élevée, de 2,22 nm.

Dans le cas d'un film d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur (Fig 5.2a), la morphologie globale de la surface reste similaire, avec toutefois une largeur des grains plus importante, environ 50 nm. L'augmentation de la taille des grains se poursuit jusqu'à environ une centaine de nanomètres, pour les films épais de plusieurs centaines de nano-

mètres, élaborés dans un autre dispositif MOCVD [21] (Fig. 5.2b). Le facettage des grains est plus prononcé, avec des formes pyramidales en surface.

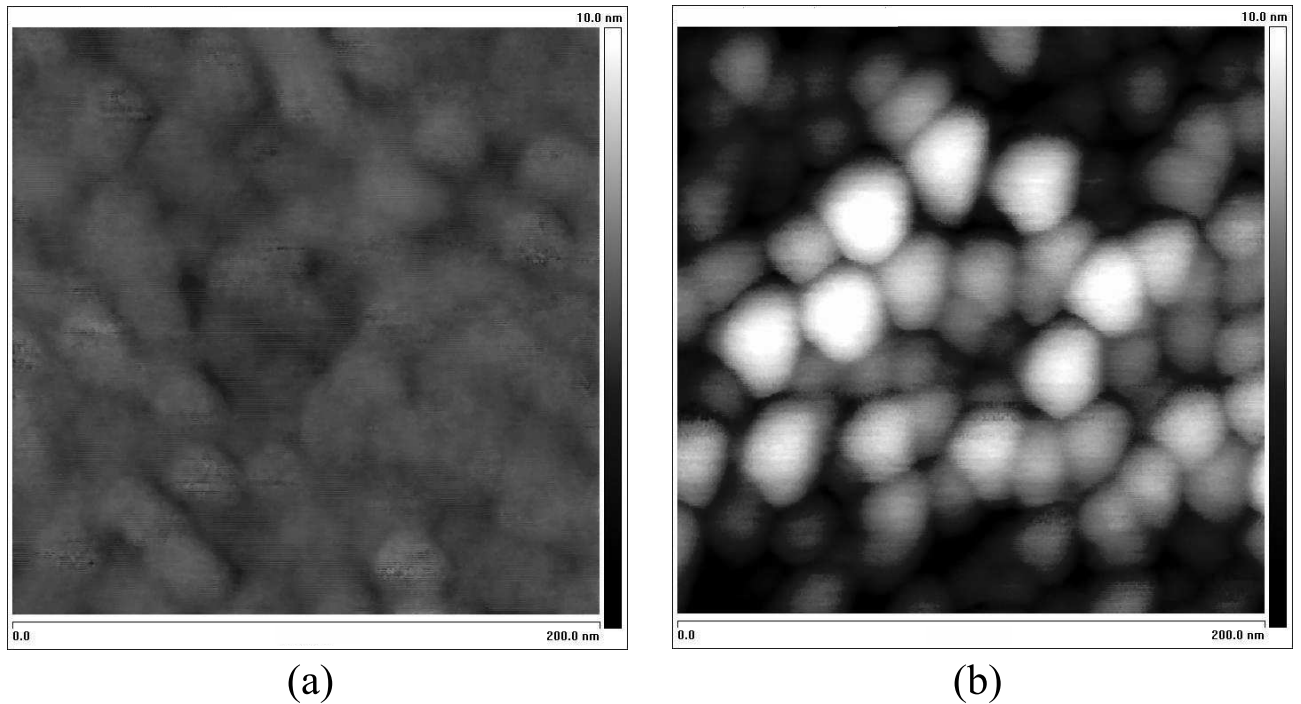


FIG. 5.1 – Images AFM de la surface de deux dépôts d'épaisseur croissante ( $d_{60}$  et  $d'_{60}$ ).

L'observation par MEB de la section transverse d'un film d'environ 600 nm d'épaisseur est présentée dans la figure 5.3. Le film est constitué de grains en forme de colonnes, allant du substrat jusqu'à la surface, comme le montrent de façon plus évidente les analyses TEM (Fig. 5.4). Cette structure colonnaire, ainsi que la taille des grains, c'est-à-dire la largeur des colonnes, est semblable à celle reportée dans la littérature lors de la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat de silicium  $\text{Si}(100)$  [20, 24, 25]. D'autre part, toujours d'après les observations TEM (fig. 5.4), la largeur des colonnes à l'interface film/substrat est de l'ordre de 20 nm à 30 nm, nettement inférieure à celle au sommet des grains, qui peut atteindre plus de 100 nm. Ceci concorde avec les observations précédentes. La taille des grains en surface augmente avec l'épaisseur du dépôt.

Selon les conditions de croissance utilisées, et en conséquence selon la vitesse de dépôt, Krumdieck & al. observent des morphologies différentes, allant de grains équiaxes à des colonnes prismatiques, pour des films de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  élaborés par MOCVD-pulsée [40]. Bien que les conditions de dépôt des films étudiés ici aient été différentes pour chaque échantillon, il semblerait que celles-ci ne soient pas trop éloignées les unes des autres. Les vitesses de croissance correspondantes, allant d'environ  $0,03 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , conduisent en effet au même type de morphologie, défini par une forme colonnaire des grains. Jusqu'à présent aucun lien n'a pu être établi entre les croissances LP-MOCVD et

“UHV-MOCVD”, comme l’a rapporté Choy [1]. Or une certaine cohérence apparaît entre les résultats obtenus sur les échantillons élaborés au cours de cette étude à très faibles pressions et sur ceux élaborés à faibles pressions au cours d’un travail précédent [21]. L’évolution de la morphologie de surface observée correspondrait donc à différents stades de la croissance MOCVD des films de  $\text{TiO}_2$  sur  $\text{Si}(100)$ , des premiers instants à l’obtention du film épais. Il serait donc possible de faire un lien entre les processus de croissance des films élaborés par “UHV-MOCVD” et par LP-MOCVD.

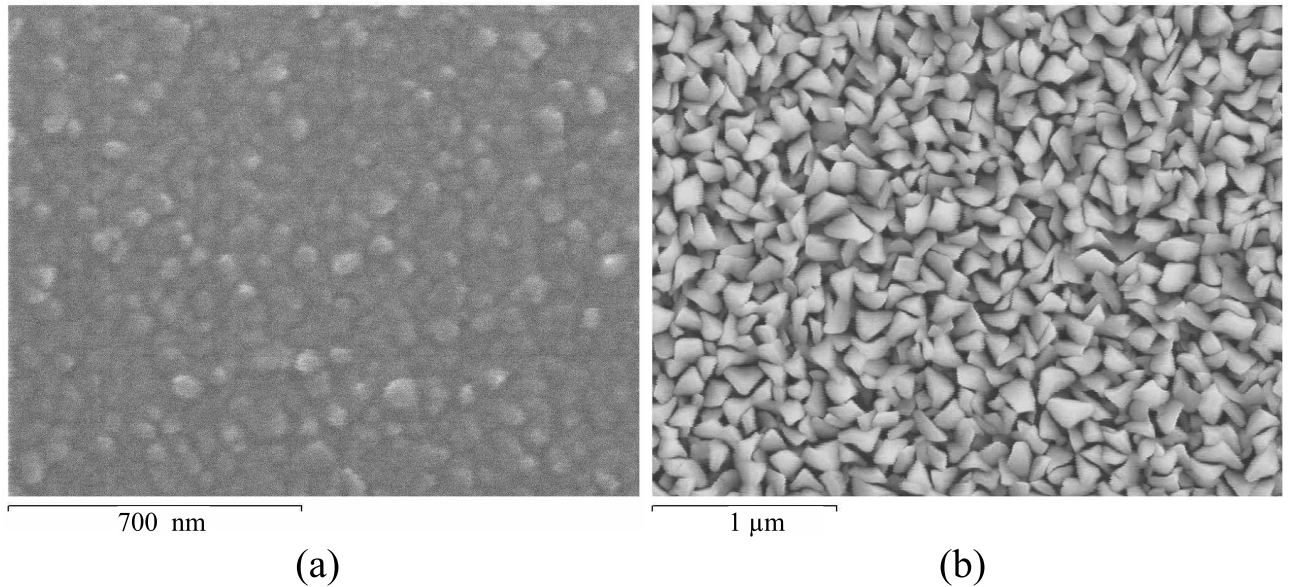


FIG. 5.2 – Images MEB de la surface de deux dépôts d’épaisseur croissante ( $d''_{60P1}$  et  $d^*_{60T650}$ ).

La croissance de  $\text{TiO}_2$  sur silicium  $\text{Si}(100)$  en une structure colonnaire n’est pas propre à la technique MOCVD. Elle a été observée pour d’autres techniques de dépôt, chimique (CVD) ou physique (PVD) [127, 128]. Quelle que soit la méthode de dépôt, la nature du substrat joue un rôle essentiel dans l’établissement de la morphologie du film. La croissance de  $\text{TiO}_2$  sur  $\text{SrTiO}_3(001)$  conduit à la formation d’un film épitaxié, que ce soit par MOCVD ou MBE [28, 129], alors que des nano-aiguilles, par exemple, ont été observées sur un substrat WC-Co par dépôt MOCVD [130]. Outre le substrat, Kajikawa & al. avancent également que la nature du précurseur, au travers de son coefficient de collage sur la surface du substrat, jouerait un rôle sur le mode de croissance du film par CVD, d’un point de vue cinétique [41]. Ceci confirme l’intérêt de comprendre les phénomènes de surface décrits auparavant, notamment la réactivité précurseur/substrat (§ 1.3.1), pour la maîtrise des propriétés physico-chimiques des films. En l’occurrence, la structure colonnaire observée est une morphologie recherchée pour les applications haute température, dans le cas de barrière thermique par exemple, car elle s’accommode des contraintes dues à la réalisation des cycles thermiques à haute température [1, 40], ou encore dans le cas d’électrolyte pour les piles à combustibles [40].

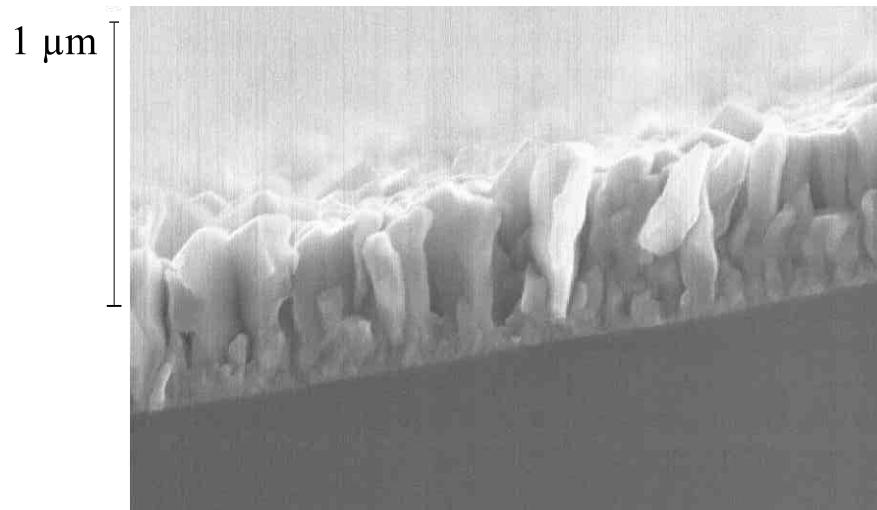


FIG. 5.3 – Image MEB de la section transverse d'un film épais ( $d_{60T650}^*$ ). L'échantillon a été incliné pour permettre l'observation simultanée de la tranche et de la surface.

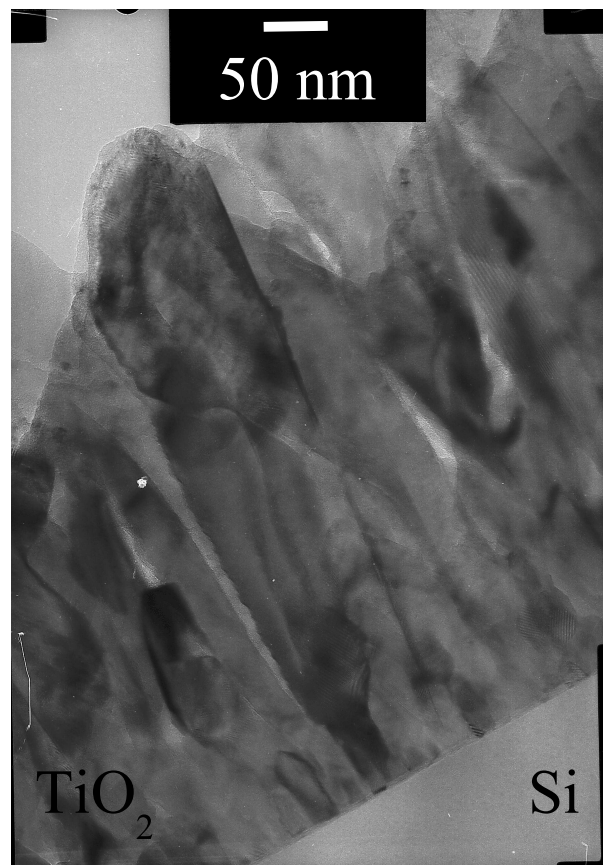


FIG. 5.4 – Cliché TEM en champ clair de la section transverse d'un dépôt épais ( $d_{60T650}^*$ ).

## 5.2 Structure cristalline des films

La morphologie colonnaire et la rugosité de surface induite sont le reflet de la structure polycristalline des films. La structure cristallographique des films a été déterminée dans un premier temps par des analyses GIXRD (Fig. 5.5). Le diffractogramme (b), réalisé sur un

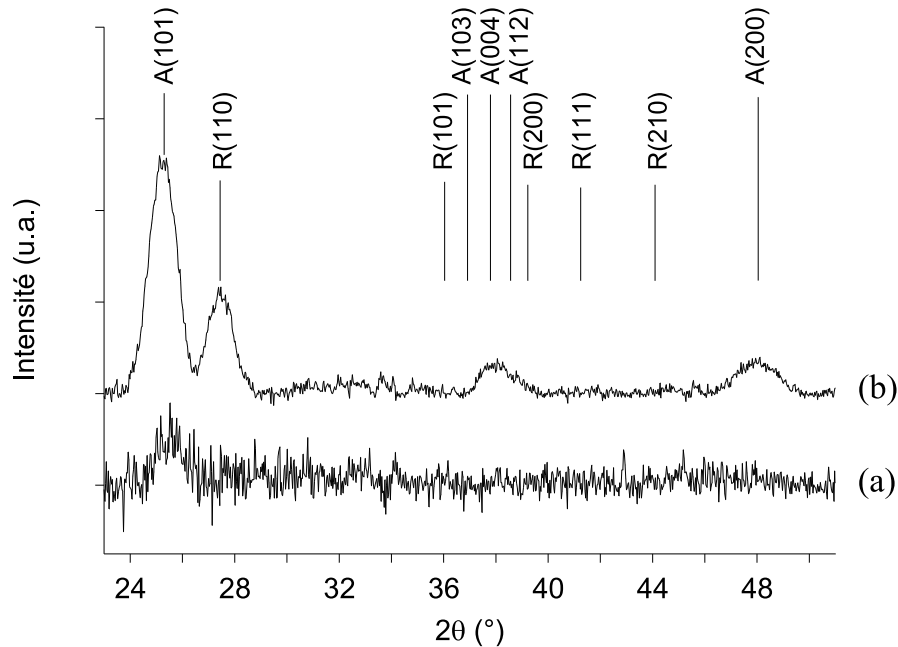


FIG. 5.5 – *Diffractogrammes de deux dépôts d'épaisseur croissante. (a) Dépôt  $d'_{15P2}$ . Conditions d'acquisition : 8000 s,  $\omega=0,15^\circ$ . (b) Dépôt  $d'_{60}$ . Conditions d'acquisition : 43200 s,  $\omega=0,25^\circ$ . Les positions des raies des structures anatase (A) et rutile (R) sont reportées sur la figure.*

échantillon d'environ 12 nm d'épaisseur, présente plusieurs raies de diffractions attribuées à l'anatase et au rutile. Les raies situées à  $2\theta=25,3^\circ$  et à  $2\theta=48,1^\circ$  correspondent aux raies (101) et (200), respectivement, de l'anatase. Une raie du rutile est clairement identifiée à  $2\theta=27,5^\circ$ , attribuée à la diffraction des plans (110). Autour de  $38^\circ$ , il est plus difficile de déterminer la nature de la famille de plans d'anatase en position de diffraction, étant donnée la largeur de la raie et la proximité de trois raies de diffraction possibles. Sur le diffractogramme (a), enregistré sur un échantillon d'environ 5 nm d'épaisseur, une seule raie de diffraction est présente, attribuée à la famille de plans (101) de l'anatase. Les autres raies de l'anatase ou du rutile n'ont pas été détectées. L'absence de raie du rutile ne permet pas véritablement de conclure à l'absence de cette structure, étant donnée la faible intensité du signal global. Il est possible que celle-ci ne soit présente qu'en faible proportion.

L'évolution de la structure cristalline, de l'anatase vers le rutile, a été reportée auparavant dans la littérature, pour des températures croissantes de dépôt MOCVD [20, 25]. Cependant aucune mention n'est faite de la distribution des deux phases au sein du film

lorsqu'elles coexistent. Des analyses GIXRD ont été effectuées sur un film épais, à différents angles d'incidence afin d'étudier l'évolution cristallographique du film, de la surface vers le volume, comme cela est montré sur la figure 5.6, avec deux angles d'incidence.

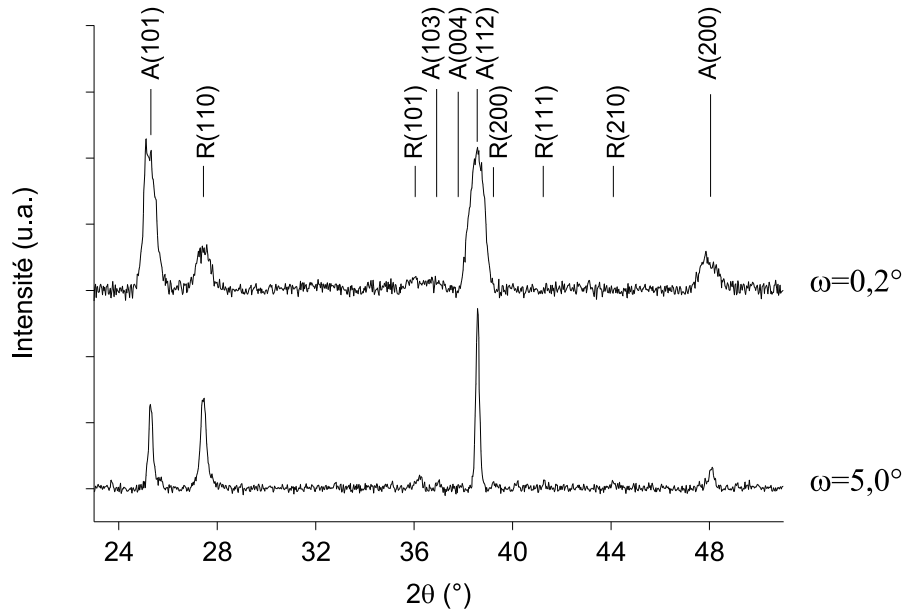


FIG. 5.6 – *Diffractogrammes GIXRD d'un film épais ( $d_{60T650}^*$ ), réalisés à deux angles d'incidence  $\omega$  différents. Les positions des raies des structures anatase (A) et rutile (R) sont reportées sur la figure.*

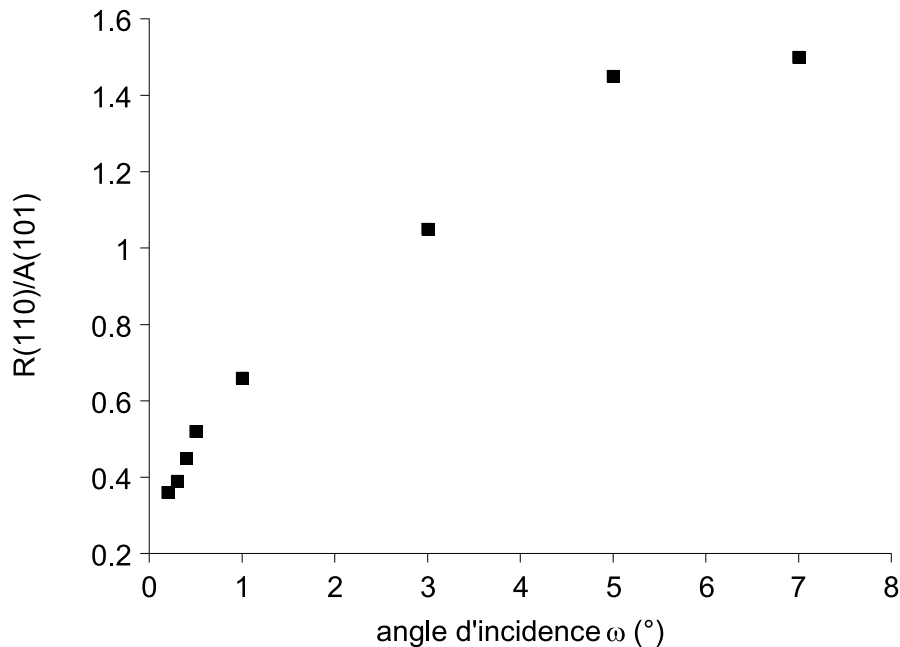


FIG. 5.7 – *Evolution du rapport d'intensités des raies (110) du rutile et (101) de l'anatase en fonction de l'angle d'incidence  $\omega$  des analyses GIXRD du film épais  $d_{60T650}^*$ .*

Tout d'abord, un élargissement des raies de diffraction est observé lorsque l'angle d'incidence diminue. Ceci résulte classiquement de la diminution de la taille des domaines analysés en diffraction de rayons X. Le résultat marquant est la variation des intensités relatives des raies de l'anatase et du rutile, notamment les raies A(101) et R(110), d'un angle à l'autre. La figure 5.7 présente l'évolution du rapport d'intensités R(110)/A(101) pour l'ensemble des valeurs de l'angle d'incidence  $\omega$  utilisées. La variation de ce rapport avec  $\omega$  n'est pas monotone et indique une hétérogénéité dans la répartition des deux phases au sein du film. La valeur plus élevée du rapport obtenue aux plus grands angles d'incidence met en évidence une proportion relative plus importante de la structure rutile en interface et en conséquence, celle de l'anatase en surface.

L'étude a été poursuivie avec des analyses de diffraction en microscopie conventionnelle CTEM. Afin de visualiser la distribution des deux structures cristallines, des clichés de diffraction ont été obtenus sur le film entier et des images en champ sombre ont été réalisées. Deux types de domaines diffractants ont été distingués, comme le montre la figure 5.8b, obtenue en sélectionnant deux taches de diffraction voisines. L'un est géné-

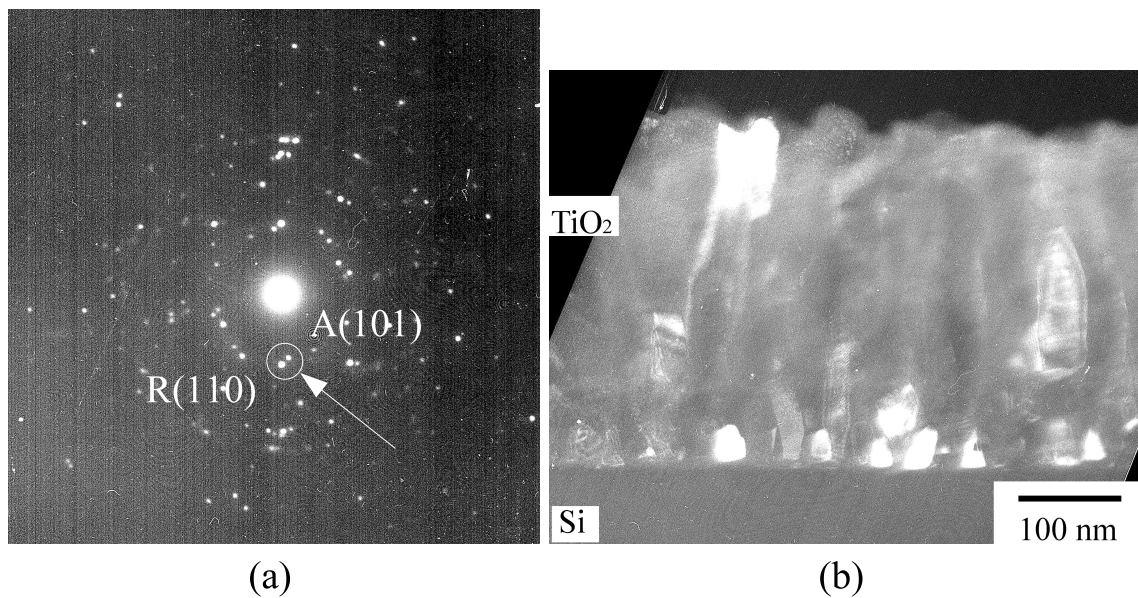


FIG. 5.8 – (a) Cliché de diffraction d'un dépôt épais ( $d_{60T650}^*$ ) (Fig. 5.4). (b) Image TEM en champ sombre de la section transverse du film, obtenue en sélectionnant les taches encerclées sur le cliché (a) à l'aide d'un diaphragme. Les taches de diffraction correspondant aux structures anatase et rutile sont indexées. L'indexation plus complète du cliché est présentée en annexe (cf. Annexe C).

ralement situé à la surface du film et correspond au sommet des colonnes. Dans certains cas, des colonnes entières ont été observées en conditions de diffraction, indiquant le caractère monocristallin de chaque colonne. Des effets d'épaisseur dus à l'amincissement ionique, ou l'inclinaison de la colonne qui diffracte, peuvent être responsables des effets



d'ombrage observés. Le second domaine en conditions de diffraction est constitué de plusieurs grains de tailles réduites et situés à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . L'indexation du cliché 5.8a a permis d'attribuer les deux taches de diffraction aux plans (101) de l'anatase et aux plans (110) du rutile. Une indexation plus complète du cliché est présentée en annexe (cf. Annexe C). Dans le but de déterminer la structure cristallographique de chacun des deux domaines, des clichés de diffraction ont été acquis aux sommets des colonnes du même film (Fig. 5.4, 5.9a). L'orientation de la lame mince a permis l'obtention de figures de

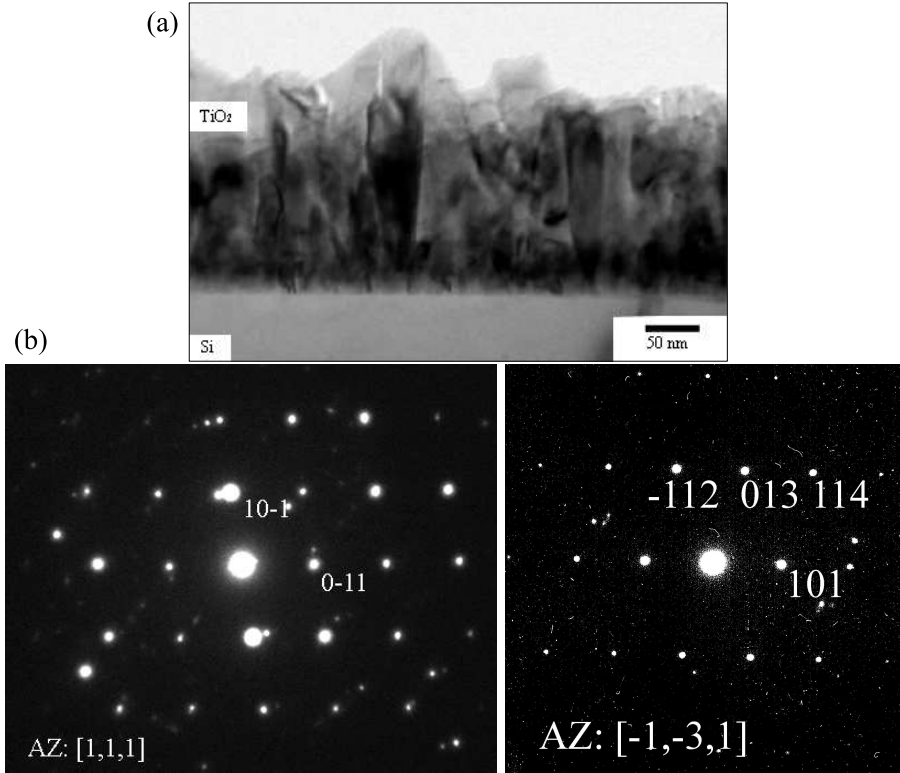


FIG. 5.9 – (a) Image TEM en champ clair de la section transverse d'un dépôt épais ( $d_{60T650}^*$ ). (b) Exemples de clichés de diffraction réalisés à la surface du film, centrés sur des colonnes. L'axe de zone (AZ) et les taches de diffraction indexées, correspondant à la structure anatase, sont indiqués.

diffraction en axe de zone, dont certaines sont présentées. Seule la structure anatase a été observée dans les colonnes. Cette structure peut donc être attribuée au premier domaine, qui constitue la majeure partie du film. Le second domaine, situé à l'interface, a été attribué à la structure rutile, en accord avec les résultats GIXRD.

Concernant la présence de grains de rutile à l'interface uniquement, deux hypothèses ont été envisagées. La première considère que ces grains seraient initialement de structure anatase, puis auraient subi une transformation en phase rutile, provoquée par le traitement thermique que peut constituer le chauffage du substrat durant la croissance. La seconde hypothèse consiste en la formation de grains de rutile et d'anatase simultanément au début de la croissance. Seuls les grains d'anatase, probablement grâce à une plus grande

stabilité de cette structure par rapport à la structure rutile dans les conditions de dépôt utilisées, pourraient poursuivre ensuite leur croissance.

Dans le cas de la première hypothèse, il est indiqué dans la littérature que la structure anatase se transforme en rutile à  $820^\circ\text{C}$  [19]. Cependant, il s'agit là du matériau massif. Afin de déterminer cette température de transition dans le cas d'une couche mince, un traitement thermique a été appliqué à un film épais de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  de structure anatase, élaboré dans un autre dispositif MOCVD [21]. Le traitement thermique a été effectué dans une cellule permettant de suivre l'évolution de la structure cristallographique *in situ* par spectroscopie Raman. Le traitement consiste en une montée rapide en température de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec une stabilisation pendant 30 min à trois températures,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . La figure 5.10 présente les spectres obtenus à température ambiante, avant et après le traitement. Il faut noter qu'aucune différence significative n'a été observée entre les spectres acquis à  $700^\circ\text{C}$  et à  $800^\circ\text{C}$ . Seul ce dernier et celui enregistré à  $900^\circ\text{C}$  seront donc présentés. A température ambiante, avant le traitement thermique, les pics situés

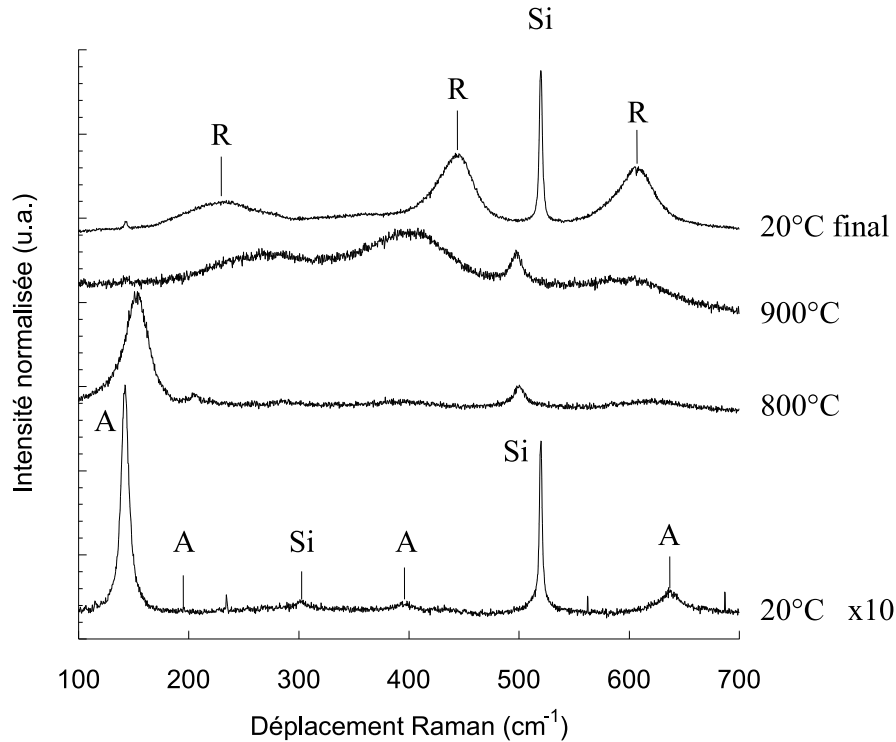


FIG. 5.10 – Spectres Raman effectués *in situ* durant le traitement thermique d'un film épais de structure anatase ( $d_{60T450}^*$ ). Les intensités ont été normalisées en fonction du temps d'acquisition. L'intensité du spectre initial à  $20^\circ\text{C}$  a ensuite été multiplié par un facteur 10, afin de mieux observer les différents modes de vibrations.

aux alentours de  $142$ ,  $196$ ,  $396$  et  $638\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des modes de vibrations de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  [131]. Une bande supplémentaire d'anatase, située à  $515\text{ cm}^{-1}$  est moins distinctement observée car elle est superposée à la bande la plus intense du substrat de silicium, à environ  $520\text{ cm}^{-1}$ . La montée en température à  $800^\circ\text{C}$  donne lieu à

un déplacement et à un élargissement des bandes de l'anatase et du silicium mais aucune nouvelle bande n'est observée à cette température. A  $900^\circ\text{C}$ , la bande principale de l'anatase a presque complètement disparu et de nouvelles bandes, liées à l'apparition de rutile, sont apparues. Après refroidissement, le spectre Raman, constitué de trois larges bandes à environ  $235$ ,  $441$  et  $618\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique de cette structure. Une transition de phase anatase/rutile a donc eu lieu dans l'intervalle de températures  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ .

Un deuxième traitement thermique a permis de préciser la température de cette transition. Il a été effectué sur un échantillon élaboré dans des conditions identiques par une montée rapide en température à  $25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , puis à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $910^\circ\text{C}$ . La transformation complète de la structure anatase en rutile a été observée autour de  $900^\circ\text{C}$ .

Bien que les conditions de dépôt MOCVD soient très éloignées des conditions des traitements thermiques effectués, il semble peu probable, qu'à une température de croissance de l'ordre de  $650^\circ\text{C}$ , l'apport d'énergie soit suffisant pour provoquer la transition de phase des grains de structure anatase initialement formés en rutile.

La seconde hypothèse envisagée, supposant l'apparition de la structure rutile dès les premiers instants de la croissance, a été étudiée par HRTEM. Sur les clichés acquis en imagerie haute résolution (Fig. 5.11, 5.12), l'observation de plans cristallins en conditions de diffraction indique la présence de cristallites. Celles-ci ont été formées au sein de la couche amorphe de  $\text{TiO}_2$ . Les diffractogrammes obtenues par transformée de Fourier (FFT) des zones cristallisées sur les images HRTEM ont permis d'identifier la structure des cristallites (Fig. 5.13). La calibration des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  a été effectuée grâce à la FFT des substrats de silicium, pour chaque cliché. Une FFT indexée du substrat de silicium  $\text{Si}(100)$  positionné en axe de zone  $[110]$  est présentée dans la figure 5.13b. L'identification de la structure des cristallites a été réalisée en comparant les valeurs de  $d_{hkl}$  mesurées aux valeurs théoriques des familles de plans  $(hkl)$  des structures anatase et rutile. Les distances des différentes familles de plans sont relativement proches d'une structure à l'autre. La distance interréticulaire théorique de la famille de plans  $(101)$  de la structure anatase est  $d_{A(101)} = 0,3520\text{ nm}$ , et celle des plans  $(110)$  de la structure rutile est  $d_{R(110)} = 0,3247\text{ nm}$ . Un exemple de l'indexation des taches de diffraction est présenté dans le tableau 5.1.

Pour l'échantillon  $d''_{15P2}$ , les plans qui ont été observés en position de Bragg correspondent à la famille de plans  $(101)$  de la structure anatase et  $(110)$  de la structure rutile, comme cela est indiqué dans la figure 5.13a. D'autres familles de plans ont été observées pour l'échantillon  $d''_{60}$ , telle que la famille  $(200)$  de l'anatase (Fig. 5.13c). La phase rutile n'a pas été détectée auparavant par GIXRD pour le film  $d''_{15P2}$  (Fig. 5.5a) mais, comme cela a été supposé, la faible intensité du signal, peut-être associée à une faible proportion de rutile, en serait responsable.

Cristallite	Cliché	$d_{hkl}$	$d_{-h-k-l}$	Ecart moyen (%)		Indexation
		(nm)	(nm)	A(101)	R(110)	
1	a	0,3532	0,3635	1,8	10,4	A(101)
2	b	0,3507	0,3479	-0,9	7,5	A(101)
	c	0,3634	0,3625	3,1	11,8	A(101)
3	c	0,3234	0,3467	-4,8	3,2	R(110)
	d	0,3203	0,3399	-6,2	1,7	R(110)
4	e	0,3279	0,3403	-5,1	2,9	R(110)

TAB. 5.1 – Indexation des plans en conditions de diffraction sur les clichés HRTEM de l'échantillon  $d''_{15P2}$ . Le cliché 5.11 correspond au cliché noté c.

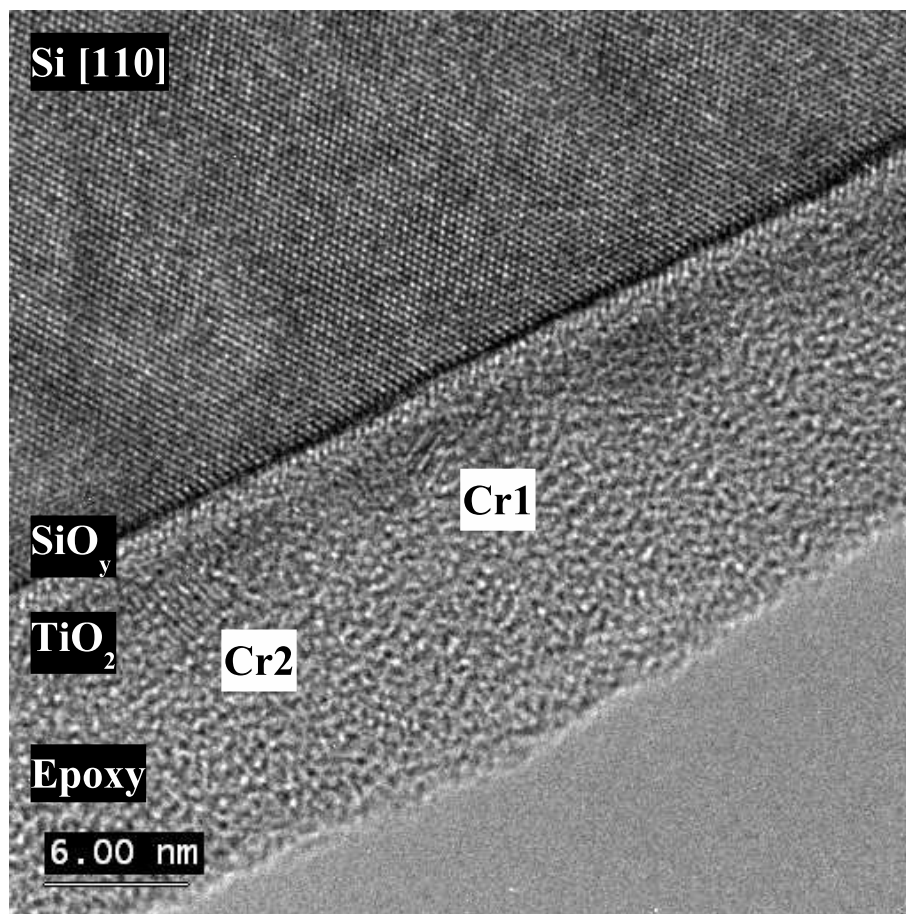


FIG. 5.11 – Cliché HRTEM d'un dépôt présentant des cristallites dans la couche superficielle amorphe de  $\text{TiO}_2$  ( $d''_{15P2}$ ).

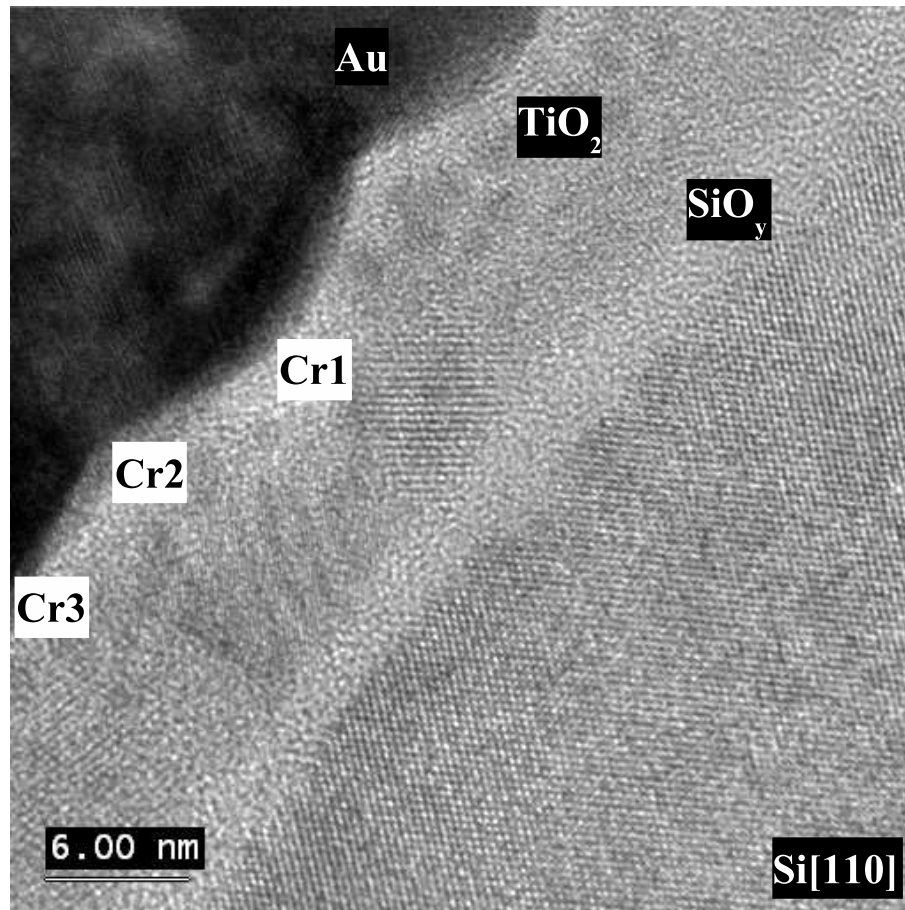


FIG. 5.12 – Cliché HRTEM d'un dépôt présentant des zones cristallisées dans la couche superficielle amorphe de  $\text{TiO}_2$  ( $d'_{60}$ ).

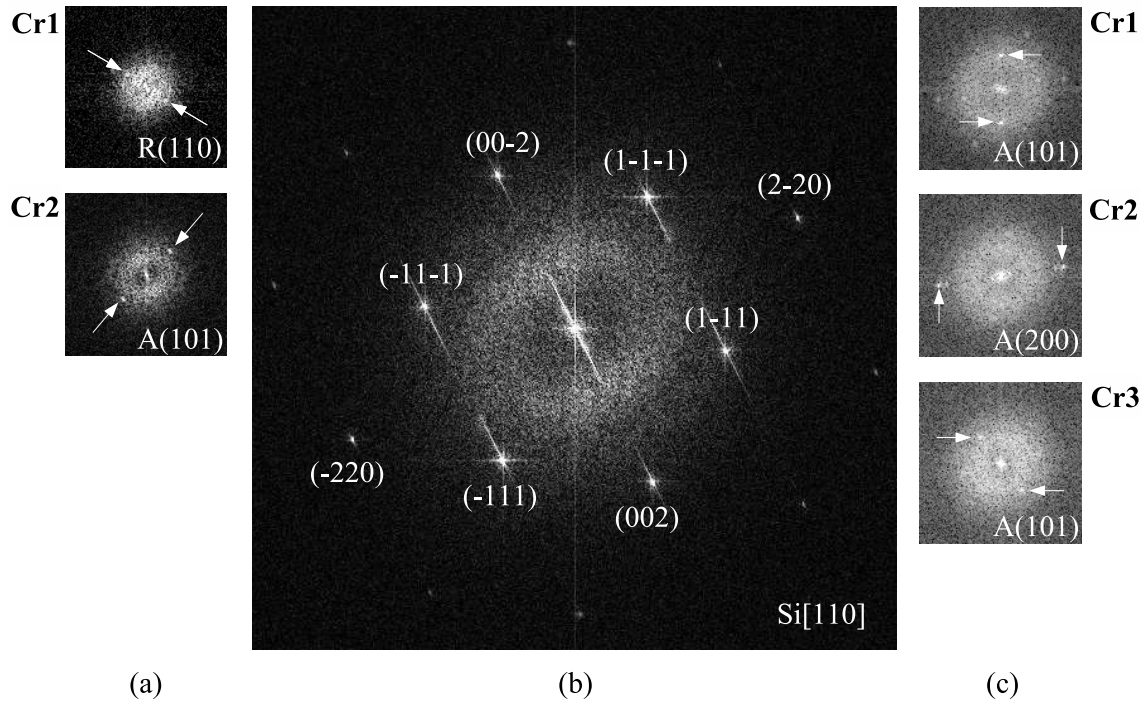


FIG. 5.13 – Transformées de Fourier (FFT) des zones cristallisées observées dans les clichés 5.11, 5.12. (a) FFT indexées des cristallites Cr1 et Cr2 du cliché 5.11. (b) FFT indexée du substrat, orienté selon l'axe de zone  $\text{Si}[110]$ . (c) FFT indexées des cristallites Cr1, Cr2 et Cr3 du cliché 5.12.

Dès les premiers instants de la croissance, les films contiennent des cristallites de structure anatase mais aussi rutile. Les observations HRTEM ont montré que la cristallisation débute au sein de la couche amorphe de  $\text{TiO}_2$  à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  (Fig. 5.11, 5.12). A noter que la présence de la structure anatase a également été constatée par Sandell & al. par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) aux premiers instants de la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2$ , à  $500^\circ\text{C}$  [30]. Le processus de cristallisation qu'il décrit est différent : la phase anatase croît au dessus d'une couche amorphe et non au sein de celle-ci. Cependant, la croissance des cristallites semble bien s'effectuer au sein de la phase amorphe de  $\text{TiO}_2$ , au dépend de celle-ci, jusqu'à ce qu'ils occupent toute l'épaisseur du film (Fig. 5.14a,c). Etant donné le caractère monocristallin de chaque grain visible sur ces images, la croissance se poursuivrait ensuite dans la continuité du réseau cristallin déjà formé, jusqu'à la formation de colonnes. Cette hypothèse est confirmée par les analyses en champ sombre effectuées par CTEM sur un film épais (Fig. 5.8). Chaque grain semble croître de façon indépendante, avec une vitesse de croissance propre et légèrement différente des autres, d'après la hauteur différente des grains visible sur le cliché 5.14b et les observations précédentes par AFM et MEB (Fig. 5.1, 5.2). A ce stade de la croissance du film, le facettage des grains apparaît déjà clairement, comme le montrent les clichés HRTEM (Fig. 5.14a,b,c) et les images AFM précédentes (Fig. 5.1). Ensuite, seul les grains d'anatase continueraient à croître au détriment des grains de rutile, car cela requiert certainement moins d'énergie

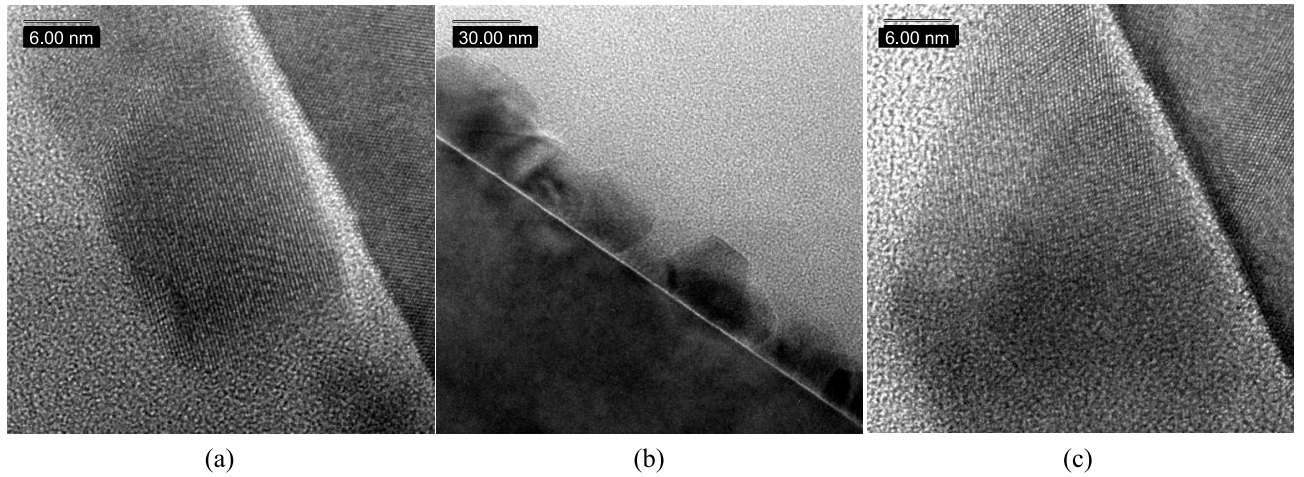


FIG. 5.14 – Clichés HRTEM d'un dépôt ( $d''_{60P1}$ ).

pour cette structure dans les conditions de croissance utilisées.

### 5.3 Conclusion

La morphologie des films MOCVD de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  a été étudiée par AFM et MEB en fonction de l'épaisseur du dépôt. Pour les films les plus minces, la rugosité de surface est très faible, inférieure à 0,5 nm, et la taille des grains observés est de 20-30 nm. La rugosité et la taille des grains augmentent avec l'épaisseur des dépôts. La rugosité atteint environ 50 nm dans le cas de films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur et la largeur des grains en surface est alors de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Ces films montrent une structure colonnaire, en accord avec la littérature.

L'étude de la structure cristallographique des films par GIXRD, HRTEM et spectroscopie Raman a mis en évidence la coexistence des structures anatase et rutile et permis de déterminer leur répartition au sein des films réalisés. La formation de cristallites d'anatase et de rutile, en plus faible proportion, a lieu dès les tous premiers instants de la croissance. Elles se forment au sein d'une couche amorphe, d'après les observations HRTEM effectuées sur les films les plus minces, et poursuivent leur croissance sous forme colonnaire, comme cela a été montré pour les films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant, dans les conditions d'élaboration imposées, notamment à une température de dépôt située entre 650 °C et 680 °C, ces colonnes monocristallines correspondent très majoritairement à la structure anatase. La structure rutile est observée essentiellement à proximité de l'interface film/substrat, montrant que la croissance des grains de structure rutile s'arrête en cours de dépôt.

# Conclusion générale

Dans le but de pouvoir contrôler les propriétés des films minces réalisés par MOCVD, la compréhension des phénomènes réactionnels mis en jeu au cours des premiers instants de la croissance à l'interface film/substrat est essentielle. Les techniques d'analyse de surfaces par spectroscopies électroniques sont potentiellement bien adaptées pour cette problématique. Cependant, étant donnée la difficulté de mise en œuvre de ces techniques pour la caractérisation *in situ* de films MOCVD, peu de travaux ont été réalisés jusqu'à présent dans ce domaine. Un dispositif original, couplant un réacteur MOCVD à des enceintes UHV dédiées à l'analyse de surfaces par AES, XPS et ARXPS, a donc été spécialement conçu et réalisé au laboratoire. Dans ce contexte, l'objectif du travail réalisé était double : d'abord mettre au point ce dispositif expérimental et maîtriser l'élaboration des films minces, en vue, ensuite, de les analyser *in situ* et *ex situ* pour essayer de mettre en évidence des mécanismes réactionnels intervenants dans les premiers stades de la croissance du film.

L'étude présentée a été consacré à la croissance MOCVD de films minces de  $\text{TiO}_2$  sur des substrats de silicium (100), ce système présentant un grand intérêt par le nombre important d'applications de  $\text{TiO}_2$  faisant intervenir les interfaces  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  ou  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . La préparation *ex situ* de la surface des substrats, destinée à éliminer l'oxyde natif couvrant naturellement le silicium, a été contrôlée. Les efforts fournis pour optimiser les conditions d'élaboration ont mené à la réalisation de films de  $\text{TiO}_2$  stœchiométrique de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette condition était nécessaire pour pouvoir aborder ensuite l'étude de l'interface film/substrat par des techniques d'analyse de surfaces.

L'étude de la réactivité intervenant au cours de la croissance MOCVD de  $\text{TiO}_2$  sur Si a été effectuée dans un premier temps *in situ*, par AES, XPS et par XPS résolue angulairement, puis différentes techniques *ex situ* : TEM, SIMS, EDX, XRR, AFM, MEB, GIXRD et spectroscopie Raman, l'ont complétée. Cette approche a permis de mettre en évidence des phénomènes réactionnels se produisant aux premiers stades de la croissance des films. Enfin, l'analyse par ces techniques d'une série de films de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur, élaborés précédemment dans un autre dispositif MOCVD, a permis d'établir un lien entre la structure des films aux premiers stades de la croissance et celle des films plus épais.



Le premier mécanisme réactionnel mis en évidence consiste en l'oxydation du substrat de silicium par le tétraisopropoxyde de titane IV (TTIP), utilisé comme précurseur. La présence d'une couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_y$  à l'interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$  a été clairement démontrée par différentes techniques de caractérisation (XPS, ARXPS, HRTEM, EDX, SIMS, XRR). La formation de cette couche interfaciale a été corrélée à la présence de carbone à l'interface, en quantité plus importante que dans le film d'après les profils SIMS. Cette contamination de l'interface film/substrat par le carbone résulte de la décomposition particulière de TTIP sur la surface du substrat lors de l'oxydation de ce dernier par TTIP. D'autre part, il a été montré que la formation d'une couche interfaciale de  $\text{SiO}_y$ , par interaction entre le substrat de silicium et TTIP, serait une étape préalable nécessaire à la formation de  $\text{TiO}_2$  par MOCVD, à partir de TTIP.

Le second phénomène révélé est lié à la présence de silicium au sein des films de  $\text{TiO}_2$  élaborés. La formation d'un mélange cationique a été mise en évidence par XPS, à travers l'étude de la transition O 1s, et également par les analyses EDX et SIMS. Il a été localisé de façon certaine dans la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ . Toutefois, la possibilité qu'une faible quantité de titane soit présente dans la couche interfaciale n'a pas été écartée par ces techniques. La confrontation des résultats ARXPS et HRTEM sur la détermination des épaisseurs de chacune des couches a permis de lever cette incertitude. Les différences constatées entre les valeurs d'épaisseur obtenues par les deux techniques ont été reliées à la présence de silicium au sein de la couche superficielle de  $\text{TiO}_2$ . La diffusion de silicium dans  $\text{TiO}_2$  à la température de dépôt de l'ordre de  $675^\circ\text{C}$  a ainsi été mise en évidence.

Par ailleurs, l'existence de deux couches au sein du film a été considérée en ARXPS dans le modèle de calcul d'épaisseur. Le développement d'un modèle "double couches" a été réalisé en tenant compte de l'atténuation des signaux provenant de l'interface par la couche superficielle. L'intérêt et la validité de ce modèle ont été démontrés et ses limites ont été soulignées, notamment concernant la prise en compte d'un gradient de concentration.

Enfin, la morphologie et la structure cristalline des films ont été étudiées, des premiers instants de la croissance à la formation de films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. L'apparition de cristallites de structure anatase, mais aussi rutile, a été constatée par HRTEM dès les premiers instants de la croissance. Ces cristallites ont été observées au sein d'une couche de  $\text{TiO}_2$  amorphe, à l'interface avec la couche interfaciale de  $\text{SiO}_y$  amorphe. La formation de grains colonnaires monocristallins, qui s'effectuerait par la croissance de ces cristallites, a été observée dans le cas des films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Dans ces films, les analyses GIXRD réalisées à différents angles d'incidence, ainsi que les observations CTEM, ont montré une hétérogénéité de la répartition des deux structures, anatase et rutile, dans l'épaisseur du film. La structure

anatase a été observée dans les colonnes allant jusqu'à la surface du film, alors que la structure rutile est essentiellement située à l'interface, dans des colonnes de très faible hauteur.

Le travail présenté a été le premier effectué dans le dispositif expérimental conçu pour permettre l'analyse de surfaces *in situ* de films élaborés par MOCVD. Les résultats obtenus dans ce contexte ouvrent la voie à d'autres travaux, en continuité directe de celui-ci. Certains d'entre eux sont indiqués ci-dessous :

- Toujours dans le but de déterminer l'influence des paramètres de croissance sur la réactivité interfaciale, l'utilisation de l'ARXPS est d'un intérêt majeur. La complexité du système étudié a montré les limites du modèle de calcul d'épaisseur développé. Néanmoins, l'association des techniques ARXPS et HRTEM, complétées par d'autres techniques d'analyse *ex situ*, SIMS et EDX notamment, devrait permettre de poursuivre son développement vers la prise en compte des phénomènes de diffusion.
- Étant donné le rôle du tétraisopropoxyde de titane dans la formation de la couche d'oxyde interfaciale, il serait intéressant de se pencher sur l'influence de la pression de croissance sur la réactivité entre TTIP et le substrat de silicium. Pour cela, le système d'introduction du précurseur nécessiterait d'être amélioré, notamment par l'installation d'un système d'injection, afin de pouvoir explorer une plus large gamme de pressions et de quantités de précurseur introduites.
- L'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse apporterait des informations supplémentaires, en temps réel, sur la réactivité et la décomposition du précurseur à la surface du substrat. Pour cette raison, la mise en place de l'enceinte à adjoindre à la chambre de croissance MOCVD et dédiée à ces analyses mériterait d'être poursuivie.

De plus, la forte potentialité du dispositif expérimental d'analyses de surfaces *in situ* et de son association à des techniques de caractérisation *ex situ* a été montrée dans l'étude de la réactivité interfaciale de films élaborés par MOCVD. Ainsi, l'utilisation de cet outil avec ce type d'approche pourra être étendue à l'étude d'autres systèmes. En l'occurrence, l'étude de la réactivité entre un oxyde polycationique et le substrat de silicium est envisagée, avec comme objectif particulièrement ambitieux de trouver un matériau pouvant remplacer  $\text{SiO}_2$  dans le domaine de la métallisation des semiconducteurs.

# Annexe A : Paramètres ARXPS

Rappelons que, dans le cas d'un film mince  $A$ , d'épaisseur  $d$  et recouvrant une fraction  $\gamma$  de la surface d'un substrat  $B$ , les évolutions des intensités  $I_A$  et  $I_B$  des transitions ARXPS en fonction de l'angle d'émission  $\theta$ , peuvent être modélisées par l'équation de Fadley [72] :

$$\frac{I_A}{I_B} = R(\theta) = K \frac{\gamma \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_A^A \cos\theta}\right)\right)}{(1 - \gamma) + \gamma \exp\left(-\frac{d}{\lambda_B^A \cos\theta}\right)}, \quad \text{avec } K = \frac{\sigma_A \lambda_A^A C_A^A}{\sigma_B \lambda_B^B C_B^B}$$

où  $\lambda_i^j$  correspond au libre parcours moyen inélastique des photoélectrons  $i$  dans le matériau  $j$ ,  $\sigma_i$  désigne la section efficace de photionisation de la transition photoélectronique considérée pour le film ou pour le substrat, enfin  $C_i^i$  représente la concentration théorique de l'élément  $i$  dans le matériau  $i$ . Dans le cas d'un film constitué de deux couches, un modèle "double couches" a été développé.

Selon la couche considérée et le système Film  $A$ /Substrat  $B$  envisagé, les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau suivant :

Épaisseur	Système A/B	$I_A/I_B$	$\sigma_i$ [88]	$C_i^i$	$\lambda_i^i$ (nm) [89]	$\lambda_i^j$ (nm) [89]
$d_{TiO_2}$	$TiO_2/Si$	$O$ 1s	0,04	2/3	2,013	/
		$Si^0$ 2p	0,011	1	3,090	2,679
	$TiO_2/SiO_y$	$Ti$ 2p	0,1069	1/3	2,126	/
		$Si^0$ 2p	0,011	1	3,090	2,679
$d_{SiO_y}$	$SiO_y/Si$	$Ti$ 2p	0,1069	1/3	2,126	/
		$Si_{ox}$ 2p	0,011	1/3	3,746	2,673
$d_{SiO_y}$	$SiO_y/Si$	$Si_{ox}$ 2p	0,011	1/3	3,746	/
		$Si^0$ 2p	0,011	1	3,090	3,754

TAB. A.1 - Valeurs des paramètres utilisés dans la détermination des épaisseurs des films et du taux de recouvrement des substrats selon les systèmes Film/Substrat et les transitions ARXPS considérés.

# Annexe B : Conditions d'élaboration des échantillons et caractérisations effectuées

<i>Échantillon</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (mbar)</i>	<i>Pompage</i>	<i>Intro. TTIP</i>	<i>Durée (min)</i>	<i>Homogénéité</i>
$d_{60}$	675	$2.10^{-2}$	<i>I</i>	<i>R</i>	60	✓
$d_{135}$	675	$2.10^{-2}$	<i>I</i>	<i>R</i>	135	✓
$d'_{60}$	680	$5.10^{-5}$	<i>II</i>	<i>R</i>	60	✓
$d''_{60P1}$	675	$1.10^{-4}$	<i>II</i>	<i>S</i>	60	
$d''_{200P1}$	675	$2.10^{-4}$	<i>II</i>	<i>S</i>	200	
$d''_{15P2}$	650	$5.10^{-2}$	<i>II</i>	<i>S</i>	15	
$d''_{15P3}$	640	2,9	<i>II</i>	<i>S</i>	15	
$d^*_{60T450}$	450	*	<i>I</i>	<i>R</i>	60	✓
$d^*_{60T650}$	650	*	<i>I</i>	<i>R</i>	60	✓
$d^*_{60T750}$	750	*	<i>I</i>	<i>R</i>	60	✓

TAB. B.1 - Conditions d'élaboration et homogénéité des échantillons dont les résultats de caractérisation sont présentés. Les paramètres pris en compte sont : la température du porte-échantillon  $T$ , la pression du réacteur  $P$ , le système de pompage (primaire  $I$  ou secondaire  $II$ ), le système d'introduction du précurseur (à l'entrée du réacteur  $R$  ou à proximité du substrat  $S$ ) et la durée de dépôt. L'homogénéité des dépôts contrôlée par analyse AES *in situ* est indiquée par ✓.

\* Les échantillons  $d^*$  ont été élaborés dans un autre dispositif MOCVD en utilisant de l'azote  $N_2$  comme gaz vecteur [21]. Les conditions de croissance de ces films sont les suivantes :

- température TTIP : 40 °C,
- débit de  $N_2$  dans TTIP : 400 sccm (standard  $cm^3 \cdot min^{-1}$ )
- débit calculé de TTIP : 0,18 sccm, sachant que la pression de vapeur saturante de TTIP à 40 °C est de 0,50 mbar,
- débit de  $N_2$  seul : 500 sccm,
- pression dans le réacteur : 80 mbar,

- températures de croissance : de 450 °C à 750 °C,
- durée de dépôt : 60 min.

<i>Échantillon</i>	<i>HRTEM</i>	<i>CTEM</i>	<i>EDX</i>	<i>SIMS</i>	<i>AFM</i>	<i>MEB</i>	<i>GIXRD</i>	<i>Raman</i>	<i>XRR</i>
$d_{60}$					√#		√		
$d_{135}$									
$d'_{60}$	√#	√	√#	√	√#	√	√#	√	√#
$d''_{60P1}$	√#		√	√#	√	√#	√	√	
$d''_{200P1}$				√	√	√	√	√	
$d''_{15P2}$	√#		√	√		√	√#	√	
$d''_{15P3}$					√	√			
$d^*_{60T450}$				√		√		√	
$d^*_{60T650}$	√#	√#	√	√		√#	√#	√	
$d^*_{60T750}$				√#		√		√	

TAB. B.2 - *Caractérisations ex situ effectuées sur les échantillons dont certains des résultats sont présentés (#). Tous les échantillons ont été au préalable analysés par les techniques de spectroscopie électronique in situ (AES, XPS, ARXPS), exceptés les échantillons  $d^*$ , élaborés dans un autre dispositif MOCVD [21].*

## Annexe C : Indexation d'un cliché de diffraction

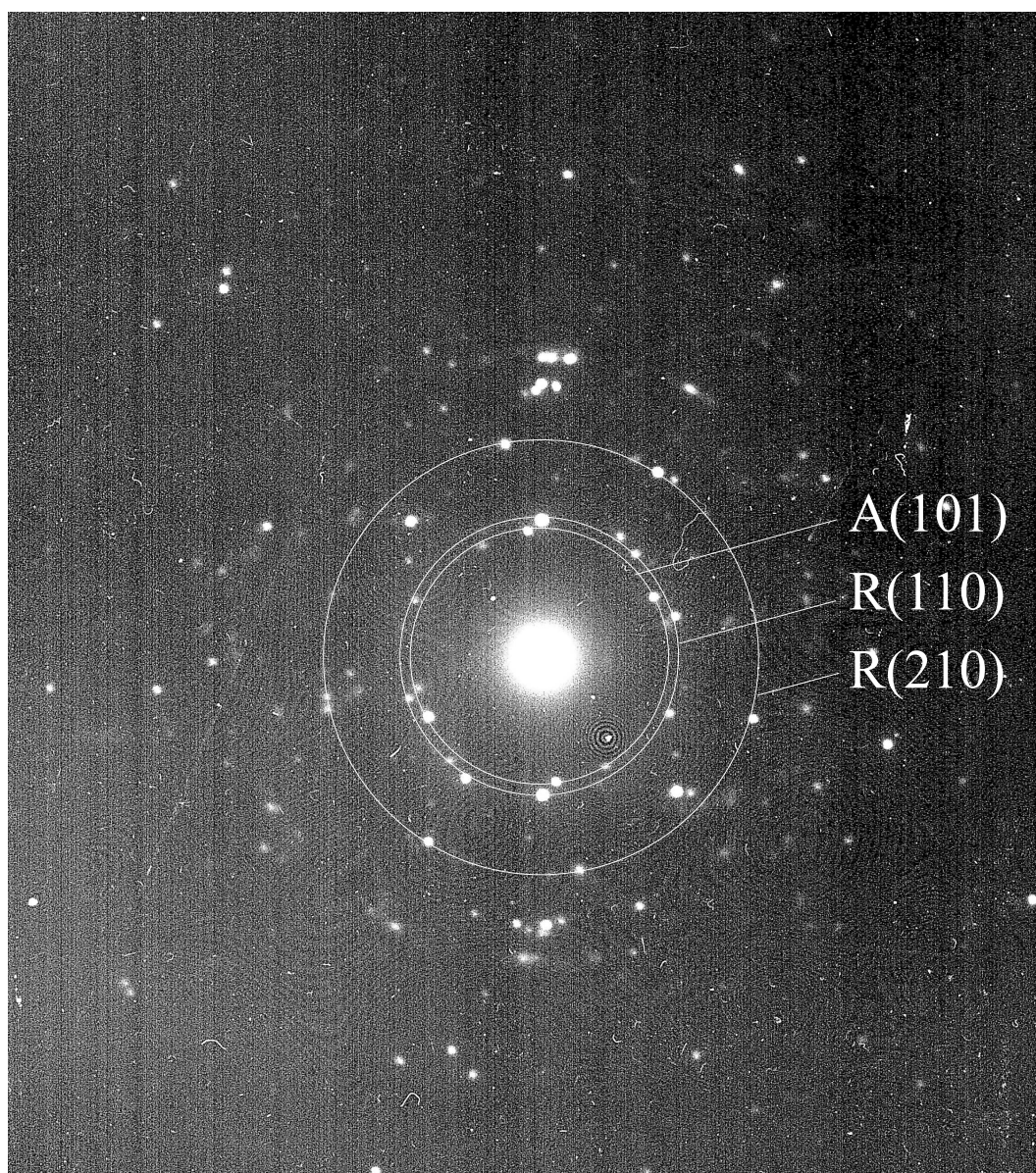


FIG. C.1 - Indexation complétée du cliché de diffraction 5.8a d'un dépôt épais ( $d_{60T650}^*$ ). Les tâches de diffraction des différents grains correspondant aux mêmes familles de plans des structures anatase ou rutile sont reliées par un cercle.

# Table des figures

1.1	<i>Schéma des différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un film par CVD, d'après [1]. . . . .</i>	14
1.2	<i>Représentation schématique des relations existantes entre les paramètres de dépôt, les phénomènes réactionnels rencontrés durant le dépôt par CVD et les propriétés des films, d'après [1]. . . . .</i>	15
1.3	<i>Évolution de la vitesse de dépôt MOCVD d'un film de <math>TiO_2</math> à partir de TTIP en fonction de la température, de façon semblable à la théorie CVD. D'après [22, 40] . . . . .</i>	16
2.1	<i>Vue d'ensemble du dispositif expérimental. . . . .</i>	18
2.2	<i>Photographie et schéma simplifié du dispositif expérimental. . . . .</i>	19
2.3	<i>Photographies du porte-échantillon. (a) A l'intérieur du réacteur de croissance MOCVD, en position de croissance entre les spires de l'inducteur, à température ambiante. (b) Au centre de la chambre d'analyse XPS/ARXPS, en position de détection normale sous le spectromètre de photoélectrons et en visée directe de la source double non monochromatisée de rayons X. . .</i>	20
2.4	<i>Schéma de la chambre d'élaboration MOCVD et détail du porte-échantillon.</i>	21
2.5	<i>Photographies des systèmes de chauffage envisagés. (a) Le chauffage par lampe infrarouge testé initialement, avec le pyromètre optique et le thermocouple d'étalonnage. (b) Le chauffage par induction utilisé, avec le porte-échantillon à température ambiante, entre les spires de l'inducteur. . . .</i>	22
2.6	<i>Schéma du principe de désexcitation non radiative par émission d'un électron Auger, après création d'un trou en niveau de cœur sous l'effet d'un faisceau d'électrons. Exemple de la transition Auger <math>KL_1L_{2,3}</math>. . . . .</i>	25
2.7	<i>Structure fine de la transition Auger <math>L_{2,3}M_{2,3}V</math> du titane. . . . .</i>	26
2.8	<i>Transition Auger <math>L_{2,3}VV</math> du silicium montrant le changement de la structure fine du pic et le déplacement vers les faibles énergies cinétiques par augmentation de l'électronégativité de la liaison [63]. . . . .</i>	26
2.9	<i>Schéma du principe de l'émission d'un photoélectron suite à l'ionisation du niveau 1s. . . . .</i>	27
2.10	<i>Exemples typiques de variations de composition à la surface d'un matériau identifiables par ARXPS [73]. . . . .</i>	32

2.11	(a) Schéma illustrant l'augmentation de la sensibilité à la surface avec celle de l'angle d'émission $\theta$ . (b) Courbes théoriques de la dépendance angulaire des intensités des signaux d'une surface propre et d'un système film mince/substrat. D'après [75]. . . . .	33
3.1	Analyse de la chimie de surface des substrats de silicium par XPS. Spectres globaux (a) et transitions Si 2p (b), obtenus avant ( $\alpha$ ) et après la préparation de surfaces ( $\beta$ ). . . . .	45
3.2	Mise en évidence par AES de la croissance par MOCVD d'un film de $\text{TiO}_2$ sur silicium. (a) Avant dépôt, spectre d'une surface de silicium hydrogéné. (b),(c) Après dépôt, spectres de films de $\text{TiO}_2/\text{Si}$ d'épaisseur croissante (Dépôts $d_{60}$ et $d'_{60}$ , respectivement). . . . .	46
3.3	Mise en évidence par XPS de la croissance par MOCVD d'un film de $\text{TiO}_2$ sur silicium. (a) Avant dépôt, spectre d'une surface de silicium hydrogéné. (b),(c) Après dépôt, spectres de films de $\text{TiO}_2/\text{Si}$ d'épaisseur croissante (Dépôts $d_{60}$ et $d'_{60}$ , respectivement). . . . .	47
3.4	Spectre XPS et désomation de la transition Ti 2p. . . . .	48
3.5	Configuration initiale du système d'introduction du précurseur dans le réacteur. Un tube en acier inoxydable introduit le précurseur à proximité du porte-échantillon. . . . .	49
3.6	Résultats d'analyses AES effectuées sur un film de $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ( $d''_{15P3}$ ) suivant l'axe central de l'échantillon et parallèlement au flux du précurseur. . . . .	49
3.7	Photographie d'un dépôt de $\text{TiO}_2/\text{Si}$ de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur ( $d''_{200P1}$ ). . . . .	50
3.8	Résultats d'analyses AES effectuées en différents points sur un film homogène de $\text{TiO}_2/\text{Si}$ ( $d'_{60}$ ). . . . .	51
3.9	Spectres AES de la transition $L_{2,3}VV$ du silicium réalisés sur un substrat avant dépôt (a), après dépôt ( $d'_{60}$ ) (b). . . . .	51
3.10	Résultats des tests de croissance MOCVD obtenus par AES. Les conditions de pression et de température utilisées lors des tests ont été choisies comme variables, parmi l'ensemble des paramètres influants, pour simplifier la représentation. . . . .	52
3.11	Évolution de la température et de la pression lors d'une croissance MOCVD effectuée à $T=675\text{ }^\circ\text{C}$ et $P=2.10^{-2}\text{ mbar}$ , en pompage primaire ( $d_{60}$ ). $t_0$ : mise en route du chauffage à induction, $t_1$ : ouverture de la vanne d'introduction du précurseur, $t_2$ : fermeture de la vanne et arrêt du chauffage, $t_3$ : passage en pompage turbomoléculaire. . . . .	53



4.1	<i>(a) Spectres XPS de la transition Si 2p de différents échantillons avant et après dépôt d'un film de TiO<sub>2</sub>. (s) Substrat de silicium (100), de surface hydrogénée. (d) Dépôt d<sub>60</sub> (d') Dépôt d'<sub>60</sub>. (b) Spectres identiques, dont les intensités ont été normalisées par rapport au pic du substrat, afin de mieux mettre en évidence la contribution du silicium oxydé. . . . .</i>	56
4.2	<i>Différentes méthodes de désommation de la transition Si 2p appliquées aux spectres des échantillons d<sub>60</sub> (d) et d'<sub>60</sub> (d') : (a) Himpsel [102]. (b) Rochet [111]. (c) Paramètres retenus. Les largeurs à mi-hauteur utilisées pour (a) et (b) sont identiques et légèrement supérieures à celles indiquées dans le tableau 4.1 en raison de l'utilisation d'une source X monochromatisée et non d'un rayonnement synchrotron. . . . .</i>	58
4.3	<i>Evolution de la stœchiométrie de l'oxyde SiO<sub>y</sub> en fonction de la quantité relative de silicium oxydé pour l'ensemble des dépôts réalisés. . . . .</i>	59
4.4	<i>Spectres ARXPS acquis à différents angles d'émission de la transition O 1s d'un dépôt (d<sub>135</sub>). . . . .</i>	60
4.5	<i>Evolution du rapport d'intensités des composantes Ti-O-Ti et Si-O-Ti de la transition O 1s de l'échantillon d<sub>135</sub> en fonction de l'angle d'émission. . . . .</i>	61
4.6	<i>Détermination par ARXPS de l'épaisseur d'un dépôt (d<sub>135</sub>), dans l'hypothèse d'un film de TiO<sub>2</sub> pur. Le modèle de Fadley (Eq. 2.11) a été appliqué puis ajusté aux valeurs expérimentales des rapports d'intensités des contributions : O 1s du film et Si<sup>0</sup> 2p du substrat (a), Ti 2p du film et Si<sup>0</sup> 2p du substrat (b), afin de déterminer l'épaisseur d du film et le taux de recouvrement <math>\gamma</math> du substrat. . . . .</i>	62
4.7	<i>Analyse par réflectométrie de rayons X d'un dépôt (d'<sub>60</sub>). Comparaison de différents modèles de la structure du film, (a), (b), (c) et (d), par ajustement des courbes calculées avec la courbe expérimentale. . . . .</i>	63
4.8	<i>Clichés HRTEM, acquis sans diaphragme objectif, de la section transverse de plusieurs dépôts MOCVD de TiO<sub>2</sub>/Si(100) montrant l'existence de deux couches au sein des films. (a) Dépôt d''<sub>15P2</sub>. (b) Dépôt d''<sub>60P1</sub>. (c) Dépôt d'<sub>60</sub>. (d) Dépôt d''<sub>60T650</sub>. Seul le film du cliché (c) a été encapsulé avec de l'or, les autres présentent de la résine époxy en surface. . . . .</i>	65
4.9	<i>Spectres EDX réalisés en différentes zones d'un film de TiO<sub>2</sub>/Si (d'<sub>60</sub>), encapsulé avec de l'or (Fig. 4.8c). (a) Substrat. (b) Couche interfaciale. (c) Couche superficielle. . . . .</i>	66
4.10	<i>Profils SIMS d'un film MOCVD de TiO<sub>2</sub>/Si (d''<sub>60P1</sub>). Conditions de pulvérisation : 3 keV, 60 nA.cm<sup>-2</sup>. . . . .</i>	68
4.11	<i>Structure modèle du système TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>y</sub>/Si utilisée dans la détermination des épaisseurs d<sub>i</sub> et des taux de recouvrement <math>\gamma_i</math>. . . . .</i>	70

4.12	<i>Comparaison de l'ajustement des modèles ARXPS "simple couche" et "double couches" avec les valeurs expérimentales du rapport <math>S_{i_{ox}}/Si^0</math> en fonction de l'angle d'émission, dans la détermination de l'épaisseur <math>d_1</math> et du taux de recouvrement <math>\gamma_1</math> de la couche interfaciale de <math>SiO_y</math>. Exemple du dépôt <math>d_{135}</math>.</i>	72
4.13	<i>Structures modèles d'un dépôt, <math>d_{135}</math>, déterminées à partir des modèles ARXPS "simple couche" et "double couches".</i>	72
4.14	<i>Structures modèles de deux dépôts, <math>d_{60}</math> (a) et <math>d'_{60}</math> (b), déterminées à partir des modèles ARXPS "simple couche" et "double couches".</i>	73
4.15	<i>Clichés HRTEM, acquis sans diaphragme objectif, de la section transverse du dépôt <math>d'_{60}</math>.</i>	74
4.16	<i>Spectres XPS du film <math>d'_{60}</math>, avant, (in situ), et après, (ex situ), un passage à l'air. (a) Spectres de la transition Si 2p. (b) Spectres globaux.</i>	76
4.17	<i>Correction du rapport <math>S_{i_{ox}}/Si^0</math>, d'après les observations HRTEM, par application du modèle ARXPS "double couches".</i>	77
4.18	<i>Détermination de l'épaisseur et du taux de recouvrement de la couche superficielle, avant et après correction de <math>I_{Si_{ox}}</math>, par application du modèle ARXPS "double couches".</i>	78
4.19	<i>Spectre XPS désommé de la transition C 1s d'un échantillon (<math>d''_{60P1}</math>) et représentatif de l'ensemble des dépôts.</i>	79
4.20	<i>Profils SIMS d'un film MOCVD de <math>TiO_2/Si</math> (<math>d''_{60P1}</math>). Le profil des ions <math>^{12}C^+</math> a été ajouté par rapport à la figure 4.10. Conditions de pulvérisation : 3 keV, 60 nA.cm<sup>-2</sup>.</i>	81
4.21	<i>Résultats d'analyses AES effectuées sur un film inhomogène de <math>TiO_2/Si</math> (<math>d''_{15P3}</math>) suivant l'axe central de l'échantillon et parallèlement au flux du précurseur.</i>	82
4.22	<i>Profils SIMS des ions <math>^{29}Si^+</math> d'un film MOCVD de <math>TiO_2/Si</math> d'environ 600 nm d'épaisseur, élaboré à 750 °C (<math>d^*_{60T750}</math>), puis recuit à 650 °C et à <math>P_{N_2}=1.10^{-6}</math> mbar durant 60 min. Conditions de pulvérisation : 10 keV, 78 <math>\mu A.cm^{-2}</math>.</i>	84
4.23	<i>Profils SIMS des ions <math>^{56}Si_2^+</math> d'un film MOCVD de <math>TiO_2/Si</math> d'environ 600 nm d'épaisseur, élaboré à 750 °C (<math>d^*_{60T750}</math>), puis recuit à 650 °C et à <math>P_{N_2}=1.10^{-6}</math> mbar durant 60 min. Conditions de pulvérisation : 10 keV, 78 <math>\mu A.cm^{-2}</math>.</i>	85
4.24	<i>Evolution du rapport d'intensités des composantes Si-O-Ti et <math>S_{i_{ox}}</math> 2p de l'échantillon <math>d_{60}</math> en fonction de l'angle d'émission.</i>	86
5.1	<i>Images AFM de la surface de deux dépôts d'épaisseur croissante (<math>d_{60}</math> et <math>d'_{60}</math>).</i>	89
5.2	<i>Images MEB de la surface de deux dépôts d'épaisseur croissante (<math>d''_{60P1}</math> et <math>d^*_{60T650}</math>).</i>	90
5.3	<i>Image MEB de la section transverse d'un film épais (<math>d^*_{60T650}</math>). L'échantillon a été incliné pour permettre l'observation simultanée de la tranche et de la surface.</i>	91

5.4	<i>Cliché TEM en champ clair de la section transverse d'un dépôt épais (<math>d_{60T650}^*</math>).</i>	91
5.5	<i>Diffractogrammes de deux dépôts d'épaisseur croissante. (a) Dépôt <math>d_{15P2}''</math>. Conditions d'acquisition : 8000 s, <math>\omega=0,15^\circ</math>. (b) Dépôt <math>d_{60}''</math>. Conditions d'acquisition : 43200 s, <math>\omega=0,25^\circ</math>. Les positions des raies des structures anatase (A) et rutile (R) sont reportées sur la figure. . . . .</i>	92
5.6	<i>Diffractogrammes GIXRD d'un film épais (<math>d_{60T650}^*</math>), réalisés à deux angles d'incidence <math>\omega</math> différents. Les positions des raies des structures anatase (A) et rutile (R) sont reportées sur la figure. . . . .</i>	93
5.7	<i>Evolution du rapport d'intensités des raies (110) du rutile et (101) de l'anatase en fonction de l'angle d'incidence <math>\omega</math> des analyses GIXRD du film épais <math>d_{60T650}^*</math>. . . . .</i>	93
5.8	<i>(a) Cliché de diffraction d'un dépôt épais (<math>d_{60T650}^*</math>) (Fig. 5.4). (b) Image TEM en champ sombre de la section transverse du film, obtenue en sélectionnant les taches encerclées sur le cliché (a) à l'aide d'un diaphragme. Les taches de diffraction correspondant aux structures anatase et rutile sont indexées. L'indexation plus complète du cliché est présentée en annexe (cf. Annexe C). . . . .</i>	94
5.9	<i>(a) Image TEM en champ clair de la section transverse d'un dépôt épais (<math>d_{60T650}^*</math>). (b) Exemples de clichés de diffraction réalisés à la surface du film, centrés sur des colonnes. L'axe de zone (AZ) et les taches de diffraction indexées, correspondant à la structure anatase, sont indiqués. . . . .</i>	95
5.10	<i>Spectres Raman effectués in situ durant le traitement thermique d'un film épais de structure anatase (<math>d_{60T450}^*</math>). Les intensités ont été normalisées en fonction du temps d'acquisition. L'intensité du spectre initial à 20 °C a ensuite été multiplié par un facteur 10, afin de mieux observer les différents modes de vibrations. . . . .</i>	96
5.11	<i>Cliché HRTEM d'un dépôt présentant des cristallites dans la couche superficielle amorphe de <math>TiO_2</math> (<math>d_{15P2}''</math>). . . . .</i>	98
5.12	<i>Cliché HRTEM d'un dépôt présentant des zones cristallisées dans la couche superficielle amorphe de <math>TiO_2</math> (<math>d_{60}''</math>). . . . .</i>	99
5.13	<i>Transformées de Fourier (FFT) des zones cristallisées observées dans les clichés 5.11, 5.12. (a) FFT indexées des cristallites Cr1 et Cr2 du cliché 5.11. (b) FFT indexée du substrat, orienté selon l'axe de zone <math>Si[110]</math>. (c) FFT indexées des cristallites Cr1, Cr2 et Cr3 du cliché 5.12. . . . .</i>	100
5.14	<i>Clichés HRTEM d'un dépôt (<math>d_{60P1}''</math>). . . . .</i>	101

# Liste des tableaux

2.1	<i>Sources de rayons X utilisées. Principales caractéristiques et conditions d'utilisation.</i>	29
2.2	<i>Paramètres d'acquisitions de l'analyseur en configuration XPS selon le type de spectres, fenêtre ou global.</i>	30
2.3	<i>Paramètres d'acquisition de l'analyseur en configuration ARXPS selon le type de spectres, fenêtre ou global.</i>	36
4.1	<i>Paramètres de désomation de la contribution oxyde <math>Si_{ox}</math> de la transition <math>Si\ 2p</math>. Le terme FWHM, pour Full Width at Half Maximum, désigne la largeur à mi-hauteur des pics.</i>	57
4.2	<i>Comparatif des épaisseurs de la couche superficielle de <math>TiO_2</math> et interfaciale de <math>SiO_y</math> du film <math>d'_{60}</math>, déterminées par le modèle ARXPS "double couches" et par HRTEM.</i>	75
5.1	<i>Indexation des plans en conditions de diffraction sur les clichés HRTEM de l'échantillon <math>d'_{15P2}</math>. Le cliché 5.11 correspond au cliché noté c.</i>	98

# Publications

A. Brevet, R. Chassagnon, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, B. Domenichini, S. Bourgeois, “Interfacial reaction during MOCVD growth revealed by *in situ* ARXPS”, *Surf. Interface Anal.* (acceptée).

A. Monoy, A. Brevet, L. Imhoff, B. Domenichini, E. Lesniewska, P.M. Peterlé, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, “Surface preparation influence on the initial stages of MOCVD growth of TiO<sub>2</sub> thin films”, *Thin Solid Films* (acceptée).

A. Brevet, P.M. Peterlé, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, “Initial stages of TiO<sub>2</sub> thin films MOCVD growth studied by *in situ* surface analyses”, *J. Crystal Growth*, vol. 275, pp. e1263-e1268, 2005.

B. Domenichini, P. Krüger, A. Brevet, S. Bourgeois, Z. Li, P.J. Møller, “Reactivity between molybdenum and TiO<sub>2</sub> (110) surfaces : evidence of a sub-monolayer mode and a multilayer mode”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, pp. 403-407, 2005.

A. Brevet, F. Fabreguette, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, O. Heintz, L. Saviot, M. Sacilotti, S. Bourgeois, “Thermal effects on the growth by metal organic chemical vapour deposition of TiO<sub>2</sub> thin films on (100) GaAs substrates”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 151-152, pp. 36-41, 2002.

# Bibliographie

- [1] K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 57–170, 2003.
- [2] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition. What's going on inside the reactor*. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [3] P. Serp, P. Kalck, and R. Feurer, "Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials," *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 3085–3128, 2002.
- [4] B. S. Richards, S. F. Rowlands, A. Ueranatasun, J. E. Cotter, and C. B. Honsberg, "Potential cost reduction of buried-contact solar cells through the use of titanium dioxide thin films," *Sol. Energy*, vol. 76, pp. 269–276, 2004.
- [5] B. J. Ninnis, D. W. Bousfield, and C. P. Tripp, "Formation of a thin TiO<sub>2</sub> layer on the surfaces of silica and kaolin pigments through atomic layer deposition," *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 214, pp. 195–204, 2003.
- [6] R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, P. Bhattacharya, O. Misra, T. Ganguli, L. Kulkreja, A. K. Balamurugan, S. Rajagopalan, and A. K. Tyagi, "Pulsed laser deposition of TiO<sub>2</sub> for MOS gate dielectric," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 187, pp. 297–304, 2002.
- [7] F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M. Maglione, B. Domenichini, M. C. Marco de Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, and M. Sacilotti, "Structural and in depth characterization of newly designed conducting/insulating TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> multilayers obtained by one step LP-MOCVD growth," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 175-176, pp. 685–690, 2001.
- [8] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komen, and F. Cosandey, "Sensing behavior of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures," *Sens. Actuators, B*, vol. 67, pp. 282–289, 2000.
- [9] E. Puzenat and P. Pichat, "Studying TiO<sub>2</sub> coatings on silica-covered glass by O<sub>2</sub> photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry. Correlation with the self-cleaning efficacy," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 160, pp. 127–133, 2003.
- [10] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, and G. Scavia, "Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, pp. 167–177, 2001.

- [11] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 484–492, 2000.
- [12] J. Ramdani, R. Droopar, Z. Yu, J. A. Curless, C. D. Overgaard, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. A. Hallmark, W. J. Ooms, V. Kaushik, P. Alluri, and S. Pietambaram, "Interface characterization of high quality SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si(100) substrates grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 159-160, pp. 127–133, 2000.
- [13] J. Chambers, B. W. Busch, W. H. Schulte, T. Gustafsson, E. Garfunkel, S. Wang, D. M. Maher, T. M. Klein, and G. N. Parsons, "Effects of surface pretreatments on interface structure during formation of ultra-thin yttrium silicate dielectric," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 181, pp. 78–93, 2001.
- [14] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High-K gate dielectrics : Current status and materials properties considerations," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 5243–5275, 2001.
- [15] D.-O. Lee, P. Roman, C.-T. Wu, P. Mumbauer, M. Brubaker, R. Grant, and J. Ruzyllo, "Mist deposited high-k dielectric for next generation MOS gates," *Solid-State Electron.*, vol. 46, pp. 1671–1677, 2002.
- [16] D. G. Schlom and J. H. Haeni, "A Thermodynamic Approach to Selecting Alternative Gate Dielectrics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, p. 198, 2002.
- [17] J.-F. Damlencourt, O. Renault, D. Samour, A.-M. Papon, C. Leroux, F. Martin, S. Marthon, M.-N. Séméria, and X. Garros, "Electrical and physico-chemical characterization of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> gate oxide stacks prepared by atomic layer deposition," *Solid-State Electron.*, vol. 47, pp. 1613–1616, 2003.
- [18] J.-C. Lee, S.-J. Oh, M. Cho, C. S. Hwang, and R. Jung, "Chemical structure of the interface in ultra-thin HfO<sub>2</sub>/Si films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 1305–1307, 2004.
- [19] R. J. G. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*. Elsevier, New York, 1968.
- [20] P. Babelon, *Obtention de couches minces à base de titane par les techniques sol-gel et MOCVD*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
- [21] F. Fabreguette, *Caractérisation de couches minces et de multicouches nanométriques à base d'oxynitride de titane élaborées par LP-MOCVD*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [22] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts, and W. L. Gladfelter, "Does Chemistry Really Matter in the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide? Precursor and Kinetic Effects on the Microstructure of Polycrystalline Films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 5220–5229, 1999.
- [23] H. J. Frenck, W. Kulish, M. Kuhr, and R. Kassing, "Deposition of TiO<sub>2</sub> thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraisopropyltitanate," *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 327–335, 1991.

- [24] B.-C. Kang, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, "Growth of TiO<sub>2</sub> thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organuc chemical vapor deposition," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, pp. 88–92, 2000.
- [25] C.-K. Jung, B.-C. Kang, H.-Y. Chae, Y.-S. Kim, M.-K. Seo, S.-K. Kim, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Y.-J. Moon, and J.-Y. Lee, "Growth of TiO<sub>2</sub> thin films on Si(100) and Si(111) substrates using single molecular precursor by high-vacuum MOCVD and comparison of growth behavior and structural properties," *J. Cryst. Growth*, vol. 235, pp. 450–456, 2002.
- [26] J.-P. Lu and R. Raj, "Ultra-high vacuum chemical vapor deposition and *in situ* characterization of titanium oxide thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 6, pp. 1913–1918, 1991.
- [27] H.-Y. Lee and H.-G. Kim, "The role of gas-phase nucleation in the preparation of TiO<sub>2</sub> films by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 229, pp. 187–191, 1993.
- [28] S. Chen, M. G. Mason, H. J. Gysling, G. R. Paz-Pujalt, T. N. Blanton, T. Castro, K. M. Chen, C. P. Fictorie, W. L. Gladfelter, A. Franciosi, P. I. Cohen, and J. F. Evans, "Ultrahigh vacuum metalorganic chemical vapor deposition growth and *in situ* characterization of epitaxial TiO<sub>2</sub> films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, pp. 2419–2429, 1993.
- [29] A. Tuan, M. Yoon, V. Medvedev, Y. Ono, Y. Ma, and J. W. R. Jr., "Interface control in the chemical vapor deposition of titanium dioxide on silicon(100)," *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 766–771, 2000.
- [30] A. Sandell, M. P. Anderson, Y. Alfredsson, M. K.-J. Johansson, J. Schnadt, H. Rensmo, H. Siegbahn, and P. Uvdal, "Titanium dioxide thin-film growth on silicon (111) by chemical vapor deposition of titanium(IV) isopropoxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 3381–3387, 2002.
- [31] N. Rausch and E. P. Burte, "Thin TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, pp. 145–149, 1993.
- [32] A. Rahtu and M. Ritala, "Reaction Mechanism Studies on Titanium isopropoxide-Water Atomic Layer Deposition Process," *Chem. Vap. Deposition*, vol. 8, pp. 21–28, 2002.
- [33] S.-I. Cho, C.-H. Chung, and S. H. Moon, "Temperature-Programmed Desorption Study on the Decomposition Mechanism of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> on Si(100)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. C599–C603, 2001.
- [34] S.-I. Cho, C.-H. Chung, and S. H. Moon, "Surface decomposition mechanism of Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> on platinum surface," *Thin Solid Films*, vol. 409, pp. 98–104, 2002.
- [35] M. de Keijers and G. J. M. Dormans, "Modelling of organometallic vapour deposition of lead titanate," *J. Cryst. Growth*, vol. 149, pp. 215–228, 1995.



- [36] J. L. Castillo and D. E. Rosner, "Role of high activation energy homogeneous chemical reactions in affecting CVD rates and deposit quality for heated surfaces," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 5325–5340, 1996.
- [37] Z. Nami, O. Misman, A. Erbil, and G. S. May, "Computer simulation study of the MOCVD growth of titanium dioxide films," *J. Cryst. Growth*, vol. 171, pp. 154–165, 1997.
- [38] Z. Nami, O. Misman, A. Erbil, and G. S. May, "Effect of growth parameters on TiO<sub>2</sub> thin films deposited using MOCVD," *J. Cryst. Growth*, vol. 179, pp. 522–538, 1997.
- [39] S. P. Krumdieck and R. Raj, "Experimental Characterization and Modeling of Pulsed-MOCVD with Ultrasonic Atomization of Liquid Precursor," *Chem. Vap. Deposition*, vol. 7, pp. 85–90, 2001.
- [40] S. Krumdieck and R. Raj, "Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 141, pp. 7–14, 2001.
- [41] Y. Kajikawa and S. Noda, "Growth mode during initial stage of chemical vapor deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, pp. 281–289, 2005.
- [42] E. Colas, D. E. Aspnes, R. Bhat, A. A. Stundna, M. A. Koza, and V. G. Keramidas, "Reflectance-difference studies of organometallic chemical-vapor-deposition growth transients on (001) GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 94, pp. 613–618, 1989.
- [43] O. Leifeld, B. Müller, and K. Kern, "A UHV STM for in situ characterization of MBE/CVD growth on 4-inch wafer," *Appl. Phys. A*, vol. 66, pp. S993–S997, 1998.
- [44] Y. Gao, "In-situ and spectroscopic ellipsometric analysis of growth process and structural properties of Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films by metal-organic chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 346, pp. 73–81, 1999.
- [45] G. G. Condorelli, S. Gennaro, and I. L. Fragalà, "In-Situ Gas-Phase FTIR Monitoring of MOCVD Processes : LaF<sub>3</sub> Using the Second Generation La(hfac)<sub>3</sub> · diglyme Precursor," *Chem. Vap. Deposition*, vol. 6, pp. 185–192, 2000.
- [46] D. Saulys, V. Joshkin, M. Khoudiakov, T. F. Kuech, A. B. Ellis, S. R. Oktyabrsky, and L. McCaughan, "An examination of the surface decomposition chemistry of lithium niobate precursors under high vacuum conditions," *J. Cryst. Growth*, vol. 217, pp. 287–301, 2000.
- [47] A. Amassian, P. Desjardins, and L. Martinu, "Study of TiO<sub>2</sub> film growth mechanisms in low-pressure plasma by in situ real-time spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 40–45, 2004.
- [48] M. Lübbe, P. R. Bressler, W. Braun, G. Schaarschmidt, H. J. Hinneberg, and D. R. T. Zahn, "Study of CVD diamond C(100) by X-ray absorption spectroscopies," *Frenesius J. Anal. Chem.*, vol. 361, pp. 602–604, 1998.

- [49] J. C. Arnault, L. Demuynck, and C. S. an F. Le Normand, "Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched Si(100) surfaces," *Eur. Phys. J. B*, vol. 11, pp. 327–343, 1999.
- [50] K. Tanaka, H. Yanashima, T. Yako, K. Kamio, K. Sugai, and S. Kishida, "Aluminum chemical vapor deposition reaction of dimethylaluminum hydride on TiN studied by X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 171, pp. 71–81, 2001.
- [51] A. Sandell, M. P. Andersson, M. K.-J. Johansson, P. G. Karlsson, Y. Alfredsson, J. Schnadt, H. Siegbahn, and P. Uvdal, "Metalorganic chemical vapor deposition of anatase titanium dioxide on Si : Modifying the interface by pre-oxidation," *Surf. Sci.*, vol. 530, pp. 63–70, 2003.
- [52] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello, C. Sada, S. Polizzi, and A. Benedetti, "Nucleation and Growth of Nanophasic CeO<sub>2</sub> Thin Films by Plasma-Enhanced CVD," *Chem. Vap. Deposition*, vol. 9, pp. 199–206, 2003.
- [53] J. C. Arnault, F. Vonau, J. Faerber, J. Arabski, G. Schmerber, F. Wyczisk, and P. Legagneux, "Early stages of diamond BEN-HFCVD on iridium," *Phys. Status Solidi A*, vol. 199, pp. 27–32, 2003.
- [54] P. G. Karlsson, J. H. Richter, M. P. Andersson, J. Blomquist, H. Siegbahn, P. Uvdal, and A. Sandell, "UHV-CVD growth of TiO<sub>2</sub> on SiO<sub>x</sub>/Si(111) : Interfacial properties reflected in the Si 2p photomission spectra," *Surf. Sci.*, vol. 580, pp. 207–217, 2005.
- [55] L. Imhoff, *Elaboration et caractérisation de couches minces de nitrure de titane obtenues par dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite et chauffage rapide*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers d'Angers, 1997.
- [56] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surf. Interface Anal.*, vol. 1, pp. 2–11, 1979.
- [57] P. Auger *J. Phys. Radium*, vol. 6, p. 205, 1925.
- [58] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1978.
- [59] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, "Surface defects and the electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 17, pp. 4908–4921, 1978.
- [60] H. R. Sadeghi and V. E. Henrich, "Electronic interactions in the rhodium/TiO<sub>2</sub> system," *J. Catal.*, vol. 109, pp. 1–11, 1988.
- [61] P. L. Fèvre, J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M.-A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini, and A. Morgante, "Stoichiometry-related Auger lineshapes in titanium oxides : Influence of valence-band profiles and of Coster-Kronig processes," *Phys. Rev. B*, vol. 69, pp. 155421.1–155421.9, 2004.

- [62] O. Heintz, *Nanomorphologie de films métalliques. Etude par SIMS*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1993.
- [63] H. H. Madden, "Chemical information from Auger electron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 677–689, 1981.
- [64] M. P. Seah, dans : *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah - Appendice 2, p. 542. Wiley, New-York, 1990.
- [65] K. Siegbahn, *ESCA applied to free molecules*. North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1969.
- [66] D. Briggs and J. C. Rivière, dans : *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah - Chapitre 3, p. 121. Wiley, New-York, 1990.
- [67] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- [68] S. Tougaard, dans : *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant - Chapitre 12, p. 295. Surface Spectra, IMP Publications, 2003.
- [69] M. P. Seah, dans : *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah - Chapitre 5, p. 244. Wiley, New-York, 1990.
- [70] M. P. Seah, dans : *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant - Chapitre 13, p. 368. Surface Spectra, IMP Publications, 2003.
- [71] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 4709–4714, 1972.
- [72] C. S. Fadley, "Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 16, pp. 275–388, 1984.
- [73] P. J. Cumpson, dans : *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant - Chapitre 12, p. 651. Surface Spectra, IMP Publications, 2003.
- [74] S. Tanuma, dans : *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant - Chapitre 12, p. 259. Surface Spectra, IMP Publications, 2003.
- [75] D. Briggs and J. C. Rivière, dans : *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah - Chapitre 3, p. 134. Wiley, New-York, 1990.

- [76] C. S. Fadley, "Solid state- and surface-analysis by means of angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 11, pp. 265–343, 1977.
- [77] M. F. Ebel, "Determination of the reduced thickness of surface layers by means of the substrate method," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 22, pp. 157–172, 1981.
- [78] M. F. Ebel, "Determination of reduced thickness by means of the variable take-off angle technique," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 22, pp. 333–346, 1981.
- [79] C.-K. Jung, S. B. Lee, J.-H. Boo, S.-J. Ku, K.-S. Yu, and J.-W. Lee, "Characterization of growth behaviour and structural properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown on Si(100) and Si(111) substrates," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, pp. 296–302, 2003.
- [80] M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hübner, and K. Wetzig, "Quantitative ARXPS investigation of systems with ultrathin aluminium oxide layers," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, pp. 1600–1608, 2004.
- [81] D. R. Penn, "Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function," *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 482–486, 1987.
- [82] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials," *Surf. Sci.*, vol. 192, pp. L849–L857, 1987.
- [83] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials," *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, pp. 577–589, 1988.
- [84] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, pp. 911–926, 1991.
- [85] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, pp. 927–939, 1991.
- [86] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV," *Surf. Interface Anal.*, vol. 20, pp. 77–89, 1993.
- [87] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, pp. 165–176, 1993.
- [88] J. J. Yeh and I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters :  $1 \leq Z \leq 103$ ," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 32, pp. 1–155, 1985.

- [89] <http://www.quases.com>, "QUASES - IMFP calculation from TPP2M formula,"
- [90] A. Cornet and J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, p. 151. EDP Sciences, 1998.
- [91] M. Bollani, L. Fares, A. Charaï, and D. Narducci, "Chemically induced disordering of Si (100) surfaces upon SC1/SC2 etching analysed by high-resolution transmission electron microscopy," *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 73, pp. 154–157, 2000.
- [92] L. Pedemonte, G. Bracco, A. Relini, R. Rolandi, and D. Narducci, "Morphology changes of Si(001) surfaces during wet chemical halogenation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 212-213, pp. 595–600, 2003.
- [93] M. Chemla, S. Durand-Vidal, S. Zanna, S. Petitdidier, and D. Levy, "Silicon surface wet cleaning and chemical oxide growth by a novel treatment in aqueous chlorine solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 49, pp. 3545–3553, 2004.
- [94] W. Kern and D. A. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA Rev.*, vol. 31, pp. 187–206, 1970.
- [95] W. Kern, "This week's citation classic," *Current Contents*, vol. 11, p. 18, 1983.
- [96] W. Kern, *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*. Lattice press, 1993.
- [97] Y. Ma, M. L. Green, L. C. Feldman, J. Sapjeta, K. J. Hanson, and T. W. Weidman, "Vapor phase SiO<sub>2</sub> etching and metallic contamination removal in an integrated cluster system," *J. Vac. Sci. Technol., B*, vol. 13, pp. 1460–1465, 1995.
- [98] R. Larciprete and E. Borsella, "Excimer laser cleaning of Si(100) surfaces at 193 and 298 nm studied by LEED, AES and XPS spectroscopies," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 76, pp. 607–612, 1995.
- [99] T. Imai, Y. Kurioka, N. Nagataki, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, "Surface characterization using infrared reflection absorption spectroscopy on Si(100) processed by wet cleaning and gas treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 113-114, pp. 398–402, 1997.
- [100] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien, "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates," *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 73, pp. 178–183, 2000.
- [101] D. Gräf, M. Grundner, R. Schulz, and L. Mühloff, "Oxidation of HF-treated Si wafer surfaces in air," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, pp. 5155–5161, 1990.
- [102] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, "Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 6084–6096, 1988.
- [103] A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinos, J. P. Holgado, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, and J. A. Mejias, "Structure and chemistry of SiO<sub>x</sub> (x<2) systems," *Vacuum*, vol. 67, pp. 491–499, 2002.

- [104] M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinländer, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D. W. Moon, H. J. Lee, H. M. Cho, H. Y. Chen, A. T. S. Wee, T. Osipowicz, J. S. Pan, W. A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N. V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, J. R. Ehrstein, D. Muller, and J. A. Dura, "Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si. Part V : Results of a CCQM pilot study," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, pp. 1269–1303, 2004.
- [105] A. Y. Stakheev, E. Shpiro, and J. Apijok, "XPS and XAES Study of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxide System," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 5668–5672, 1993.
- [106] S. Pétigny, H. Mostéfa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrunn, and S. Bourgeois, "Superficial defects induced by argon and oxygen bombardements on (110) TiO<sub>2</sub> surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 410, pp. 250–257, 1998.
- [107] J. Guillot, *Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2002.
- [108] S. Pétigny, *Etude de dépôts ultra-minces de molybdène sur TiO<sub>2</sub> (110) : influence de la stœchiométrie de la surface*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1997.
- [109] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition. What's going on inside the reactor*, p. 37. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [110] A. M. Peiró, E. Vigil, J. Peral, C. Domingo, X. Domènech, and J. A. Ayllón, "Titanium(IV) oxide thin films obtained by a two-step soft-solution method," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 185–191, 2002.
- [111] F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, and F. Sirotti, "Suboxides at the Si/SiO<sub>2</sub> interface : a Si2p core level study with synchrotron radiation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 216, pp. 148–155, 1997.
- [112] T. L. Barr, dans : *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M. P. Seah - Chapitre 8, p. 370. Wiley, New-York, 1990.
- [113] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel, "Ultrathin (<4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics : Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 2057–2121, 2001.
- [114] G. Lassaletta, A. Fernández, and A. R. González-Elipe, "Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Supported on Silica : Influence of Size and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Interface Composition," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 1484–1490, 1995.

- [115] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, and M. Gautier-Soyer, "Bonding and XPS chemical shifts in  $\text{ZrSiO}_4$  versus  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  : Charge transfer and electrostatic effects," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125117, 1995.
- [116] X. Wu, D. Landheer, M. J. Graham, H.-W. Chen, T.-Y. Huang, and T.-S. Chao, "Structure and thermal stability of MOCVD  $\text{ZrO}_2$  films on Si(100)," *J. Cryst. Growth*, vol. 250, pp. 479–485, 2003.
- [117] A. Roy Chowdhuri and C. G. Takoudis, "Investigation of the aluminum oxide/Si(100) interface formed by chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 446, pp. 155–159, 2004.
- [118] D. C. Gilmer, D. G. Colombo, C. J. Taylor, J. Roberts, G. Haugstad, S. A. Campbell, H.-S. Kim, G. D. Wilk, M. A. Gribelyuk, and W. L. Gladfelter, "Low Temperature CVD of Crystalline Titanium Dioxide Films Using Tetranitratotitanium(IV)," *Chem. Vap. Deposition*, vol. 4, pp. 9–11, 1998.
- [119] J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques avec problèmes résolus*, p. 85. Ed. Masson, 1995.
- [120] S. A. Campbell, H.-S. Kim, D. C. Gilmer, B. He, T. Ma, and W. L. Gladfelter, "Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ )-based gate insulators," *IBM J. Res. Develop.*, vol. 43, pp. 383–392, 1999.
- [121] D. Briggs and J. T. Grant, dans : *Surface analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and J. T. Grant - Appendice E, p. 839. Surface Spectra, IMP Publications, 2003.
- [122] C. Linsmeier, J. Luthin, and P. Goldstrass, "Mixed material formation and erosion," *J. Nucl. Mater.*, vol. 290-293, pp. 25–32, 2001.
- [123] A. Brevet, F. Fabreguette, L. Imhoff, M. C. M. de Lucas, O. Heintz, L. Saviot, M. Sacilotti, and S. Bourgeois, "Thermal effects on the growth by metal organic chemical vapour deposition of  $\text{TiO}_2$  thin films on (100) GaAs substrates," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151-152, pp. 36–41, 2002.
- [124] V. G. Erkov, S. Devyatova, E. L. Molodstova, T. V. Malsteva, and U. A. Yanovskii, "Si- $\text{TiO}_2$  interface evolution at prolonged annealing in low vacuum or  $\text{N}_2\text{O}$  ambient," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 166, pp. 51–56, 2000.
- [125] M. Hiratani, M. Kadoshima, T. Hirano, Y. Shimamoto, Y. Matsui, T. Nabatame, K. Torii, and S. Kimura, "Ultra-thin titanium oxide film with a rutile-type structure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 207, pp. 13–19, 2003.
- [126] M. Chen and D. W. Goodman, "An investigation of the  $\text{TiO}_x$ - $\text{SiO}_2$ /Mo(112) interface," *Surf. Sci.*, vol. 574, pp. 259–268, 2005.
- [127] D. R. G. Mitchell, D. J. Attard, and G. Triani, "Transmission electron spectroscopy studies of atomic layer deposition  $\text{TiO}_2$  films grown on silicon," *Thin Solid Films*, vol. 441, pp. 85–95, 2003.

- [128] W. Attenberg, G. Thorwarth, D. Manova, S. Mändl, B. Stritzker, and B. Rauschenbach, "Interface properties of TiO<sub>2</sub> on Si formed by simultaneous implantation and deposition of titanium and oxygen ions," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 142-144, pp. 412–417, 2001.
- [129] G. S. Herman and Y. Gao, "Growth of epitaxial anatase (001) and (101) films," *Thin Solid Films*, vol. 397, pp. 157–161, 2001.
- [130] S. K. Pradhan, P. J. Reucroft, F. Yang, and A. Dozier, "Growth of TiO<sub>2</sub> nanorods by metalorganic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 256, pp. 83–88, 2003.
- [131] M. P. Moret, R. Zallen, D. P. Vijay, and S. B. Desu, "Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 366, pp. 8–10, 2000.





L'étude des premiers instants de la croissance par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métalorganique (MOCVD) de films de TiO<sub>2</sub> sur Si(100) a été réalisée *in situ* par analyse de surfaces (XPS, ARXPS, AES). Un dispositif expérimental original a été conçu à cet effet et mis au point. Des caractérisations *ex situ* (HRTEM, SIMS, GIXRD...) ont complété les informations obtenues *in situ*. La formation d'une couche interfaciale de SiO<sub>y<2</sub>, par interaction du précurseur Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> avec le substrat, précède la formation de TiO<sub>2</sub> et conduit à la présence de carbone à l'interface. La diffusion de silicium au sein de la couche superficielle de TiO<sub>2</sub> a été constatée à la température de dépôt de 675 °C. Dès les premiers instants de la croissance, des cristallites de structure anatase et rutile se forment au sein de la couche de TiO<sub>2</sub> amorphe. La croissance des grains de rutile s'arrête en cours de dépôt. Celle des grains d'anatase se poursuit sous forme de colonnes monocristallines.

**Mots clés :** MOCVD, analyse de surfaces *in situ*, XPS, ARXPS, TiO<sub>2</sub>/Si, réactivité interfaciale, structure cristalline, MET

---

The initial stages of Metalorganic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) of TiO<sub>2</sub> thin films on Si(100) were studied *in situ* by surface analyses (XPS, ARXPS, AES). An original experimental set-up was built for this purpose and developed. Information obtained from these *in situ* experiments was completed by *ex situ* characterisations (HRTEM, SIMS, GIXRD...). The formation of an interfacial SiO<sub>y<2</sub> layer resulting of the interaction of the precursor Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> with the substrate takes place before the formation of stoichiometric TiO<sub>2</sub> and leads to the presence of carbon at the interface. At the deposition temperature, 675 °C, silicon diffusion within the TiO<sub>2</sub> external layer was also revealed. Concerning the crystalline structure of the films, anatase and rutile crystallites were observed growing within the TiO<sub>2</sub> amorphous layer from initial stages of the growth. Rutile grains growth stops during deposition while anatase grains follow their growth forming monocrystalline columns.

**Keywords :** MOCVD, *in situ* surface analysis, XPS, ARXPS, TiO<sub>2</sub>/Si, interfacial reactivity, crystalline structure, TEM