



HAL
open science

Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium: théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique

Anne Hémercyck

► **To cite this version:**

Anne Hémercyck. Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium: théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT: . tel-00319658

HAL Id: tel-00319658

<https://theses.hal.science/tel-00319658v1>

Submitted on 9 Sep 2008

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 Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline : Science de la Matière

Présentée et soutenue par

Anne HEMERYCK

Le 22 Janvier 2008, au LAAS-CNRS

Titre :

Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium :
Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique

JURY

M. Marshall STONEHAM, Professeur, University College London	Président
M. Alfredo PASQUARELLO, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Rapporteur
M. Frédéric LANÇON, Directeur de recherches, CEA	Rapporteur
Mme Nathalie CAPRON-JOUBERT, Maître de Conférences, Université P.&M. Curie	Examineur
M. Hervé JAOUEN, Ingénieur, STMicroelectronics	Examineur
M. Nicolas RICHARD, Ingénieur, CEA	Co-directeur
M. Alain ESTEVE, Chargé de recherches, CNRS	Co-directeur
M. Mehdi DJAFARI ROUHANI, Professeur, Université Toulouse III-Paul Sabatier	Directeur

INVITES

M. Jean-Luc LERAY, Docteur d'état – Conseiller du Haut Commissaire du CEA	Invité
M. Pierre MUR, Ingénieur, CEA	Invité

Ecole doctorale : Science de la Matière ED 482

Unité de recherche : LAAS-CNRS – UPR 8801

Directeur de Thèse : Professeur Mehdi DJAFARI ROUHANI

A mon Père,

Remerciements

Ce travail de doctorat, débuté en Octobre 2004, a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique (LAAS-CNRS) et le Commissariat de l'Energie Atomique – Direction Ile-de-France (CEA-DIF).

Je tiens dans un premier temps à remercier M. Raja Chatila, directeur du LAAS-CNRS de Toulouse et M. BEART, Directeur du CEA-DIF de Bruyères-Le-Châtel, de m'avoir accueillie dans leur établissement respectif. J'ai pu grâce à eux avoir recours à des conditions de travail matérielles et scientifiques incomparables, qui sont sans aucun doute pour une grande part dans la réussite de cette thèse.

Intégrée à la fois au sein du groupe Microsystèmes et Intégration des Systèmes (MIS), nouvellement Nano Ingénierie et Intégration des Systèmes (N2IS), du LAAS-CNRS et au sein du Laboratoire des Technologies Electroniques Durcies du CEA-DIF, je tiens à remercier en particulier Mme Anne-Marie Gué, puis M. Jean-Yves Fourniols, responsables successifs du groupe MIS/N2IS, ainsi que M. Olivier Flament, chef de LTED et M. Philippe Jeanpierre, chef du Service EIM, pour m'avoir donné leur confiance et permis d'être intégrée pleinement dans leur équipe respective.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à M. Mehdi Djafari Rouhani, Professeur à l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier, qui fut durant ces trois années mon Directeur de thèse. Mehdi, d'une grande humilité, m'a beaucoup apporté et je reste chaque jour émerveillée devant sa connaissance infinie.

Mes remerciements vont ensuite à M. Alain Estève, co-directeur de cette thèse, qui est quelque part un des initiateurs de ce travail. Sa connaissance poussée de l'oxydation a permis une vision claire et directe pour la marche à suivre, influençant nettement les calculs à mener. J'ai également beaucoup apprécié le personnage spontané, d'une grande disponibilité et possédant une immense capacité à gérer cette thèse à distance et à régler les embûches de dernières minutes.

Un grand et profond merci à M. Nicolas Richard, co-directeur de cette thèse, pour son encadrement exemplaire et de très haute qualité durant cette thèse. Je pense avoir bénéficié d'une grande écoute et d'une disponibilité quotidienne, qui sont en aucun cas comparables.

Je remercie également, M. Georges Landa, pour son aide si précieuse, ses conseils avisés ainsi que sa constante bonne humeur. Alors merci Jojo !

Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir encadré ma thèse. Merci pour votre patience, votre soutien, votre enthousiasme et votre confiance. Travailler à vos côtés, Messieurs, a été un réel plaisir !

Je remercie M. Marshall Stoneham, Professeur à University College London, qui m'a fait l'immense honneur d'accepter d'être le Président de mon Jury.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à M. Frédéric Lançon et à M. Alfredo Pasquarello, qui ont accepté d'être les rapporteurs et par conséquent qui ont eu la lourde tâche de lire (peut être même relire) et d'évaluer ce manuscrit. Merci aussi à Mme Nathalie Capron, pour sa gentillesse chaque fois que je l'ai rencontrée, ainsi que M. Hervé Jaouen, qui ont bien voulu être les examinateurs de ma thèse. Je les remercie tous pour leurs conseils et leurs remarques qui ont rendu ce manuscrit meilleur. J'exprime également toute ma gratitude à M. Jean-Luc Leray et M. Pierre Mur qui ont accepté l'invitation et qui se sont déplacés pour assister à ma soutenance.

Je pense avoir pu bénéficier d'un jury de thèse remarquable ! Encore merci !

Je souhaite aussi remercier les expérimentateurs qui ont participé avec sympathie à l'avancement de ces travaux. Merci à Yves J. Chabal, Andrew Mayne, Gérald Dujardin et Geneviève Comtet pour ces discussions fructueuses.

Je remercie ensuite toutes les personnes de mes deux laboratoires d'accueil qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Dans un ordre aléatoire, je remercie ici les responsables et les secrétaires des différents services sans lesquels un laboratoire aurait bien du mal à fonctionner : Régine Duran, Nathalie Roméro, Irène Pratviel, Nicole Higounet, Michèle Plana, du LAAS ... entre autres (par ces quelques noms j'associe aussi les personnes qui partagent leurs bureaux). Je souhaite également souligner l'accueil sympathique du groupe MIS/N2IS, en particulier celui des Doc et Post-Doc qui à chacun de mes brefs passages m'ont permis de me sentir pleinement intégrée au LAAS.

Je tiens à remercier amicalement tous les membres actuels (mais aussi les anciens que j'ai eu l'occasion de côtoyer) de LTED. Merci à Fauvette Lessort, Véronique Ferlet-Cavrois, Jacques Baggio, Sébastien Bazzoli, Philippe Berthomé, Olivier Duhamel, Sylvain Girard, Claude Marcandella, Martial Martinez, Philippe Paillet, Joël Raimbourg, Jean-Etienne Sauvestre - Et enfin Marc Gaillardin (eh oui, désormais, officiellement tu n'es plus un parasite !). Je te dis « Bravo » pour ton parcours ! Bonne chance aussi à Jean Bisutti (à toi de jouer maintenant !). Un merci particulier à Valérie Cuny qui a toujours été de bon conseil : merci pour son aide précieuse et son soutien en fin de thèse. Merci à vous tous d'avoir contribué à la bonne ambiance du labo à coup de Margarita, de crêpes, de petits déj, de saucissons ...

Je remercie chaleureusement ma famille et mes amis pour avoir toujours cru en moi.

Finalement, mes derniers remerciements – et non les moindres - vont à mon bientôt (on a déjà la voiture balai !) futur beau-frère Steeve, à ma sœur Lise que j'admire, à ma mère que j'aime profondément et à Frédéric, mon premier lecteur, qui m'apporte chaque jour un bonheur et un bien-être inestimable. Un immense merci à vous quatre de m'avoir supportée, encouragée, soutenue et entourée à chaque instant.

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre I	
Cadre de l'étude	17
I.1 Problématique générale	19
I.1.1 La technologie du silicium	19
I.1.1.1 L'utilisation	19
I.1.1.2 La fabrication	20
I.1.2 La miniaturisation	23
I.1.2.1 L'idée : le « downscaling »	23
I.1.2.2 La cadence : la loi de Moore	23
I.1.3 Le silicium : les limites ?	24
I.1.4 Les solutions	25
I.2 La modélisation cinétique de l'oxydation thermique	27
I.2.1 Quelques généralités	28
I.2.2 Le modèle cinétique de Deal et Grove	29
I.2.2.1 Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F_1	29
I.2.2.2 Le flux net dans l'oxyde, F_2	30
I.2.2.3 Le flux net à l'interface Si/SiO ₂ , F_3	30
I.2.2.4 Equation de transport	31
I.2.2.5 Le régime linéaire-parabolique	32
I.2.3 Les limites du modèle de Deal et Grove	33
I.2.3.1 - Le « Fast Initial Oxidation Regime »	33
I.2.3.2 - Le « Steady State »	34
I.2.4 Les extensions et les révisions du modèle de Deal et Grove	34
I.3 Vers une compréhension plus fine des mécanismes de l'oxydation	35
I.3.1 La structure de l'interface	35

I.3.2 La zone de transition	36
I.3.2.1 Caractéristiques	36
I.3.2.2 Epaisseur du sous oxyde	37
I.3.2.3 Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X.....	37
I.3.2.4 Spectroscopie InfraRouge	38
I.3.2.5 Microscopie électronique	38
I.3.2.6 Conclusion.....	39
I.3.3 Le substrat de silicium	39
I.3.4 Les mécanismes initiaux à faible recouvrement	41
I.3.4.1 Les sites réactionnels du substrat initial.....	41
I.3.4.2 L'adsorption de l'oxygène atomique et moléculaire.....	42
I.3.4.3 Les diffusions	44
I.3.5 L'oxydation couche par couche et la croissance latérale	45
I.3.6 La décomposition de l'oxyde et la désorption de <i>SiO</i>	46
I.3.7 Les modèles d'interface à plus fort recouvrement	48
I.4 Conclusion	51

Chapitre II

Méthodologie

53

II.1 Les méthodes quantiques à l'échelle nanométrique.....	55
II.1.1 L'équation de Schrödinger.....	55
II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	56
II.1.3 Méthode basée sur la fonction d'onde	57
II.1.3.1 Principe de la méthode Hartree-Fock	57
II.1.3.2 Les limites de la méthode Hartree-Fock	57
II.1.4 Méthode basée sur la densité électronique	58
II.1.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	58
II.1.4.2 Les équations de Kohn et Sham.....	59
II.1.5 Les principales approximations	61
II.1.5.1 L'Approximation Locale de la Densité	61
II.1.5.2 L'Approximation du Gradient Généralisé	61
II.1.6 Les pseudopotentiels.....	62
II.1.7 Intérêt, succès et limites des méthodes quantiques.....	63
II.2 Les méthodes Monte Carlo à l'échelle microscopique.....	64
II.2.1 Monte Carlo Metropolis.....	64
II.2.2 Monte Carlo cinétique	65
II.2.3 Avantages et inconvénients des techniques Monte Carlo.....	66
II.3 Données expérimentales disponibles à l'échelle macroscopique.....	66
II.3.1 Particularité de l'observation de la silanone	67
II.3.2 Données de spectroscopie infrarouge	67
II.3.3 Données de Microscopie à Effet Tunnel.....	68
II.4 Notre démarche : l'approche multi-échelles	70
II.4.1 Intérêt d'une approche multi-échelles.....	70
II.4.2 Échelle nanométrique	71
II.4.3 Échelle mésoscopique.....	71
II.4.4 Échelle macroscopique	71
II.4.5 Hiérarchisation.....	72

Chapitre III**La chimie de l'oxydation thermique****75**

III.1 Nos choix	77
III.1.1 Paramètres de calculs	77
III.1.2 Description de la molécule d'oxygène	78
III.1.3 Simulation de la diffusion et chemin réactionnel	79
III.1.4 Choix de la surface utilisée.....	79
III.2 La chimie de l'oxydation	82
III.2.1 Adsorption d'une molécule d'oxygène sur un substrat propre de silicium : le mécanisme initiateur de l'oxydation	82
III.2.1.1 Mode opératoire.....	82
III.2.1.2 Résultats	83
III.2.1.2.1 Positions initiales de la molécule d'oxygène	83
III.2.1.2.2 Structures finales	84
III.2.1.2.3 Paramètres énergétiques	86
III.2.1.2.4 Largeur du canal de réaction	87
III.2.1.2.5 Les effets de spin	88
III.2.1.3 Bilan sur le mécanisme d'arrivée	89
III.2.1.3.1 Sites réactionnels	89
III.2.1.3.2 Structures résultantes.....	90
III.2.1.3.3 Stabilité des structures	91
III.2.2 L'arrachage et la décomposition de l'oxyde.....	92
III.2.2.1 Mode opératoire.....	92
III.2.2.2 La désorption de la molécule <i>SiO</i> volatile.....	94
III.2.2.2.1 Si^{1+} : un atome d'oxygène en brin	94
III.2.2.2.2 Si^{2+} : un atome d'oxygène en brin et un second dans une liaison dimère ...	95
III.2.2.2.3 Si^{2+} : un atome d'oxygène en brin et un second inséré dans une liaison arrière Si-Si.....	96
III.2.2.2.4 Bilan	97
III.2.2.3 La décomposition de l'oxyde : les cas Si^{3+} et Si^{4+}	97
III.2.2.3.1 Si^{3+} : un atome d'oxygène en brin, un en liaison arrière et un en liaison dimère	97
III.2.2.3.2 Si^{3+} : un atome d'oxygène en brin et deux atomes d'oxygène insérés dans deux liaisons arrières	98
III.2.2.3.3 Si^{4+} : un atome d'oxygène en brin, un atome d'oxygène en dimère et deux atomes d'oxygène insérés dans chacune des liaisons arrières.....	99
III.2.2.4 Conclusion	100
III.2.3 Incorporations, diffusions de l'atome d'oxygène sur la surface.....	100
III.2.3.1 Incorporation d'un atome d'oxygène en position de brin	101
III.2.3.1.1 Incorporation dans le dimère	102
III.2.3.1.2 Incorporation dans une liaison arrière	102
III.2.3.1.3 Incorporation dans une position pontante entre deux dimères	103
III.2.3.1.4 Conclusion	104
III.2.3.2 Les diffusions de surface	105
III.2.3.2.1 La diffusion de liaison arrière en liaison arrière dans le rail de dimères... ..	105
III.2.3.2.1.1 Diffusion de liaison arrière en liaison arrière par un chemin direct ...	105
III.2.3.2.1.2 Diffusion de liaison arrière en liaison arrière par une position intermédiaire.....	105

III.2.3.2.2 La traversée du canal	106
III.2.3.2.2.1 La traversée du canal via un intermédiaire positionné au centre du canal	107
III.2.3.2.2.2 La traversée du canal à l'aide de « sauts » de liaison Si-Si en liaison Si-Si	108
III.2.3.3 Bilan sur les incorporations et les diffusions	109
III.2.4 La structure silanone	110
III.2.4.1 Chemin réactionnel théorique vers la structure silanone	110
III.2.4.2 Simulation du recuit	111
III.2.4.3 La silanone : structure incontournable dans le processus d'oxydation	112
III.2.4.4 Validation expérimentale par microscopie à effet tunnel	113
III.2.5 Les premières esquisses de la germination de l'oxyde	114
III.2.5.1 Choix de la surface préoxydée	114
III.2.5.2 Transferts de charge	114
III.2.5.3 Arrivée d'une deuxième molécule d'oxygène	116
III.2.5.3.1 Résultats	116
III.2.5.3.2 La conversion de spin	117
III.2.5.3.3 Bilan	118
III.2.5.4 La germination de l'oxyde : les diffusions vers une structure hexagonale	119
III.2.5.4.1 Exploration statique	119
III.2.5.4.1.1 Structures possédant trois atomes d'oxygène	119
III.2.5.4.1.2 Structures possédant quatre atomes d'oxygène	120
III.2.5.4.1.3 Importance de la position pontante entre deux dimères adjacents pour le processus d'oxydation	121
III.2.5.4.1.4 Noyaux d'oxydes identifiés	121
III.2.5.4.2 Aspect migratoire	122
III.2.5.4.2.1 Chemin migratoire 1	123
III.2.5.4.2.2 Chemin migratoire 2	124
III.2.5.5 Bilan	125
III.3 Conclusions	126

Chapitre IV

Simulation du procédé

129

IV.1 Monte Carlo cinétique en temps continu : motivations et choix	131
IV.1.1 Les motivations	131
IV.1.2 Le choix de l'approche Monte Carlo cinétique	132
IV.2 Aspects théoriques d'une technique Monte Carlo cinétique	133
IV.2.1 Définitions préalables	133
IV.2.2 Procédure de simulation	133
IV.2.2.1 Configuration initiale	133
IV.2.2.2 Dynamique temporelle	133
IV.2.2.2.1 Acceptance, la probabilité d'occurrence par unité de temps	133
IV.2.2.2.1.1 Les arrivées	134
IV.2.2.2.1.2 Les autres mécanismes	134
IV.2.2.2.2 Temps d'occurrence	135
IV.2.2.3 Changement de configuration	135
IV.2.2.4 Cycle Monte Carlo	136

IV.3 Cristallographie : modélisation de la configuration atomique	137
IV.3.1 Les configurations atomiques.....	137
IV.3.1.1 Repérage des atomes	137
IV.3.1.2 Cellule élémentaire.....	139
IV.3.2 Gestion du voisinage	139
IV.3.3 Le traitement de la configuration : la définition des brins	141
IV.3.4 Optimisation algorithmique : les sites à probabilité modifiés.....	142
IV.4 Mécanismes introduits.....	144
IV.4.1 Illustration et inventaire	144
IV.4.2 L'événement arrivée : interaction molécule d'oxygène / surface de silicium.....	145
IV.4.3 Les événements d'incorporations, de diffusions ou dits « de retour » : interaction atome d'oxygène / réseau de silicium	146
IV.4.4 Bilan	147
IV.5 Architecture logicielle	148
IV.5.1 Généralités.....	148
IV.5.2 Fichier d'entrée	148
IV.5.3 Fichiers de sortie	148
IV.5.4 Vue d'ensemble : présentation détaillée du logiciel Monte Carlo cinétique.....	150
IV.6 Résultats.....	152
IV.6.1 Validation par comparaison avec les données expérimentales	153
IV.6.2 Exploitation : simulation du procédé	157
IV.6.2.1 Mécanismes de formation des noyaux d'oxyde	157
IV.6.2.2 Influence de la température	160
IV.6.2.3 Identification des défauts d'interface.....	164
IV.6.2.3.1 Les joints de macles	164
IV.6.2.3.2 Autres défauts : les atomes d'oxygène en brin, les liaisons pendantes vides et les dimères non oxydés.....	165
IV.7 Conclusion.....	167

Conclusion générale	169
----------------------------	------------

Bibliographie	175
----------------------	------------

Résumés français / anglais	189
-----------------------------------	------------

Introduction générale

L'omniprésence du silicium dans la majorité des dispositifs de l'industrie microélectronique est la preuve irréfutable de la qualité du silicium en tant que matériau utile et indispensable pour la fabrication des composants microélectroniques. Ce succès provient non seulement de son abondance naturelle et de sa facilité d'exploitation, mais aussi et surtout de son oxyde natif, le SiO_2 , qui lui confère des propriétés avantageuses. Ces propriétés, qui concernent à la fois la planéité et l'absence de défaut, sont uniques et spécifiques à l'interface créée entre le substrat de silicium et son oxyde. Le procédé d'oxydation thermique sèche est la technique la plus utilisée dans l'industrie pour créer cette interface. Il consiste à faire croître directement une couche d'oxyde à partir du substrat de silicium lui-même, en présence d'une atmosphère oxydante sèche entre 800°C et 1200°C . La qualité de cette interface et par la suite les performances et la fiabilité des composants dépendent fortement des conditions d'élaboration de la couche d'oxyde. Le procédé doit donc être minutieusement contrôlé si on veut obtenir de bonnes caractéristiques électriques et un composant fiable.

Depuis près d'un demi-siècle, dans un contexte de performances et d'enjeux économiques et industriels importants, l'évolution du marché des semi-conducteurs a été fulgurante entraînant des applications de plus en plus nombreuses et d'autant plus variées, facilitant et améliorant la vie quotidienne de chacun d'entre nous. L'avancée la plus remarquable, il y a maintenant près de cinquante ans, a été l'électronique intégrée qui a accompagné la naissance de la technologie CMOS (« Compound Metal Oxide Semiconductor »), notamment pour les transistors, permettant aux industriels d'améliorer continuellement les performances des dispositifs tout en diminuant les coûts de production. Cette amélioration constante est en partie due à l'implémentation de toujours plus de transistors dans un même dispositif, tout en conservant ses dimensions.

Ainsi, dans le but d'augmenter la densité de transistors sur une même surface, à un rythme imposé par la loi de Moore datant de 1965, leurs tailles et par conséquent celle de chacune de leurs composantes, est en constante réduction. En particulier, l'épaisseur de l'oxyde de silicium utilisée dans les transistors en tant que couche isolante de grille, atteindra l'échelle atomique, en dessous du nanomètre, vers 2010 si la loi de Moore poursuit sa course. Mais pour de telles épaisseurs, les transistors deviennent défailants, l'oxyde de silicium perdant son rôle d'isolant.

Une des solutions envisagées consiste à remplacer le SiO₂ par des oxydes à forte permittivité, les « high-K ». Par l'utilisation de ces oxydes de grille à forte permittivité, la capacité continuera d'être augmentée, tout en conservant des épaisseurs d'isolant suffisantes pour remplir leur rôle. Cependant, une couche ultra fine de SiO₂ est toujours observée, augmentant l'épaisseur d'oxyde de grille équivalente. Il est évident que cette couche de SiO₂ doit être à la fois la plus fine et la plus parfaite possible : planéité à l'échelle de la monocouche atomique et absence totale de défaut.

La croissance des films d'oxyde de silicium de très haute qualité et désormais ultra fins devient alors capitale et primordiale, d'où l'intérêt de bien appréhender chacun des mécanismes de cette croissance. De là, il s'agit donc de décrire des processus non plus à des échelles macroscopiques mais microscopiques, afin de comprendre et de reproduire les mécanismes physiques et chimiques qui interviennent lors de la croissance de l'oxyde de silicium, en termes de structures et de caractéristiques thermodynamiques, en fonction des conditions expérimentales de son élaboration. Le recours à des méthodes de caractérisation plus fines et plus précises s'avère donc être une nécessité. La simulation à l'échelle atomique devient alors un des outils capital pour l'expertise et la caractérisation.

En effet, malgré un consensus général acquis sur le procédé d'oxydation utilisé en salle blanche, diverses opinions existent quant aux mécanismes exacts et aux réactions élémentaires se produisant au cours de l'oxydation. Qui plus est, la caractérisation des structures électroniques, celle des processus microscopiques, la germination de l'oxyde, les dynamiques de croissance pour les films de faibles épaisseurs restent toujours inconnues.

Notre étude s'inscrit dans le cadre de l'Equipe de Recherche Commune intitulée « Simulation PRédictive à l'Echelle Atomique (ERC-PREA) » créée par la collaboration entre le LAAS-CNRS de Toulouse et le CEA-DIF de Bruyères-Le-Châtel. Les deux laboratoires sont intéressés par la modélisation prédictive à l'échelle atomique et sont spécialisés dans l'association de méthodologies à différentes échelles, combinant des méthodes quantiques pour l'échelle atomique et des simulations basées sur une technique Monte Carlo pour l'échelle mésoscopique. Diverses collaborations avec des expérimentateurs, démarrées au cours de cette thèse ou plus anciennes, ont apporté des données à nos travaux et des réponses à nos interrogations. Ces collaborations se sont faites principalement avec Yves J. Chabal du « Laboratory for Surface Modification » de la « Rutgers University » du New Jersey aux Etats-Unis pour les données expérimentales infrarouges et avec Gérald Dujardin, Andrew Mayne et Geneviève Comtet, du Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire de l'Université d'Orsay pour les résultats de microscopie à effet tunnel.

Avec cet objectif de compréhension de l'oxydation thermique du silicium, nous avons entrepris d'apporter des éclaircissements précis sur les mécanismes élémentaires réactionnels et de proposer un nouvel outil prédictif de modélisation du procédé industriel de l'oxydation thermique. Nos travaux sont basés sur une stratégie multi-échelles. Cette méthodologie consiste en la juxtaposition et en la hiérarchisation de modèles valables sur des échelles différentes de temps et de taille. Les modèles en amont traitent des systèmes de petites tailles sur des durées d'expérience courtes. Leurs résultats peuvent ensuite être injectés, comme paramètres, dans des modèles en aval, capables de traiter des systèmes de grandes tailles sur des durées d'expérience longues. A l'inverse, la comparaison des résultats de simulation, sur des systèmes réalistes, avec des données expérimentales permettra de suggérer de nouveaux mécanismes qui peuvent être caractérisés à l'aide de modèles en amont. Notre idée de base est de démarrer à un niveau quantique et d'utiliser les méthodes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), afin de tester et d'identifier, de façon précise, les mécanismes chimiques

élémentaires constitutifs de la croissance de couches d'oxyde de silicium. Ce type de calcul permet l'identification et la détermination des structures, des énergies d'activation, des probabilités d'occurrence, ... Cependant, ces calculs demandent d'importants moyens informatiques et se limitent à de petits systèmes de quelques dizaines d'atomes tout au plus. Ensuite, l'influence des structures, celle des probabilités d'occurrence des mécanismes, ainsi que celle des énergies sont évaluées par une simulation de type Monte Carlo cinétique afin d'explorer l'ensemble des configurations possibles dans des systèmes de tailles mésoscopiques élaborés dans des conditions expérimentales réalistes. Nous avons ainsi développé un simulateur basé sur une technique Monte Carlo cinétique, utilisant les résultats de calculs quantiques comme paramètres et nous l'avons appliqué à l'oxydation thermique d'une surface de silicium en ambiance sèche.

Nos travaux portant sur une étude multi-échelles de la croissance des premières monocouches d'oxyde sur un substrat de silicium sont présentés dans les quatre chapitres de ce manuscrit.

Le premier chapitre aborde le contexte industriel et scientifique de cette étude en mettant d'abord l'accent sur l'intérêt industriel et les raisons de l'omniprésence du silicium et de son oxyde dans le domaine de la microélectronique. Ses modes d'utilisation et les principaux modes d'élaboration de son oxyde sont décrits. Les méthodes possibles imaginées pour remplacer le silicium dont la technologie atteint ses limites et la possibilité de sa présence dans les composants du futur sont également abordées. Ce chapitre est important car il conforte l'idée de l'utilisation, nécessaire encore aujourd'hui, de l'oxyde de silicium en tant que diélectrique de grille. Les modèles, ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles, sont exposés pour conclure ce chapitre. L'objectif est de présenter un état de l'art qui permette d'identifier les notions établies ainsi que celles encore inexploitées et controversées.

Le chapitre II a pour but de décrire notre stratégie multi-échelles et de justifier nos choix d'approche pour la compréhension de la croissance de film ultra minces d'oxyde de silicium. Ce chapitre est donc consacré aux outils théoriques *ab initio* utilisés, aux techniques de simulation à plus grande échelle et aux résultats expérimentaux utilisés dans cette thèse. Notre approche du recours à plusieurs modèles pour appréhender et élucider les premières étapes de la croissance de l'oxyde de silicium suivant le procédé d'oxydation thermique est détaillée.

Le troisième chapitre expose les mécanismes élémentaires réactionnels relatifs à l'oxydation thermique d'un substrat de silicium caractérisés grâce aux calculs *ab initio*. A ces mécanismes sont rattachées des énergies d'activation et des structures. Les mécanismes inspirés directement de l'expérience sont plus particulièrement détaillés : nous introduisons le concept de « brin », caractéristique de la structure silanone et témoin de la non insertion des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du substrat de silicium. Enfin, nous proposons un modèle de structuration de l'oxyde de silicium à l'interface Si/SiO₂.

Le quatrième chapitre est dédié à la modélisation à plus grandes échelles de temps et de taille de l'oxydation complète de la première monocouche de surface du substrat de silicium. Nous présentons ici un outil de simulation à l'échelle atomique que nous avons développé et qui utilise les résultats issus des calculs *ab initio*. Le formalisme de ce code qui est basé sur une technique de Monte Carlo cinétique, ainsi que les algorithmes s'y afférents, sont décrits avant une présentation des résultats de simulation. Nous mettons à nouveau l'accent sur la structuration de l'oxyde de silicium et sur la formation des défauts à l'interface entre l'oxyde et le substrat de silicium.

Chapitre I

Cadre de l'étude

Dans ce premier chapitre, les règles du jeu sont fixées : l'importance capitale de réaliser une étude sur les stades initiaux de l'oxydation d'un substrat de silicium est exposée en termes d'enjeu technologique. En effet, l'utilisation du silicium et de son oxyde dans le domaine de la microélectronique est omniprésente actuellement et le sera encore à l'avenir notamment à cause de la facilité de croissance de l'oxyde de silicium. Les connaissances disponibles aujourd'hui, comme le modèle de Deal et Grove, les études théoriques et les données expérimentales menées au préalable, sont présentées afin d'assimiler les points acquis et admis, ainsi que d'identifier les problèmes à soulever et les lacunes encore existantes dans ce domaine.

Sommaire

I.1 Problématique générale	19
I.1.1 La technologie du silicium	19
I.1.2 La miniaturisation	23
I.1.3 Le silicium : les limites ?	24
I.1.4 Les solutions	25
I.2 La modélisation cinétique de l'oxydation thermique	27
I.2.1 Quelques généralités	28
I.2.2 Le modèle cinétique de Deal et Grove	29
I.2.3 Les limites du modèle de Deal et Grove	33
I.2.4 Les extensions et les révisions du modèle de Deal et Grove	34
I.3 Vers une compréhension plus fine des mécanismes de l'oxydation	35
I.3.1 La structure de l'interface	35
I.3.2 La zone de transition	36
I.3.3 Le substrat de silicium	39
I.3.4 Les mécanismes initiaux à faible recouvrement	41
I.3.5 L'oxydation couche par couche et la croissance latérale	45
I.3.6 La décomposition de l'oxyde et la désorption de SiO	46
I.3.7 Les modèles d'interface à plus fort recouvrement	48
I.4 Conclusion	51

I.1 Problématique générale

Les dispositifs à base de silicium ont révolutionné notre monde sans que nous en ayons toujours conscience. La majorité des objets qui nous entourent et facilitent notre vie quotidienne (automobile, télécommunication, informatique et Internet, etc.) utilise ces dispositifs et particulièrement le transistor, considéré comme la « brique élémentaire » de la microélectronique. La production annuelle de transistors est estimée à un milliard par habitant en 2008 ! Cependant, cette course à la performance « toujours plus petit, toujours plus rapide », chaque année doit générer de nouvelles prouesses afin de surmonter les limites technologiques et physiques se présentant. L'échéance la plus attendue et la plus redoutée fixée à 2010, est celle liée à la réduction de l'oxyde de grille, élément le plus fin des transistors, se rapprochant de ses limites physiques ... 2010 n'est plus si loin ...

I.1.1 La technologie du silicium

Le silicium peut être considéré comme le matériau régnant, encore aujourd'hui et depuis près de 50 ans, sur le monde de la microélectronique. Il est en fait l'élément principal utilisé pour la fabrication de la majeure partie des composants de la microélectronique. Ses propriétés de semi-conducteur et celles particulièrement remarquables de la facilité de croissance de son oxyde, le SiO_2 , contribuent considérablement à la multiplication et à l'amélioration des performances des circuits intégrés [1, 2].

I.1.1.1 L'utilisation

Le transistor représente à lui seul 70 % des ventes de dispositifs à semi-conducteur dans le monde. Étonnamment, la forme actuelle des transistors, élément majeur essentiel à la réalisation de circuits intégrés et autres microdispositifs, date de 1960. Depuis son invention en 1947, le transistor n'a connu qu'une « réelle » modification : celle de l'apparition des transistors dits de « deuxième génération ». Ces transistors reposent sur la technologie MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) et font partie de la famille des transistors à effet de champ, les MOSFET (FET : Field Effect Transistor). Le premier transistor MOS en silicium utilisant l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille faisait déjà son apparition en 1960 et est toujours utilisé tel quel aujourd'hui.

Schématiquement (Figure I. 1), le canal (Semi-conducteur) est isolé de la grille (Métal) par un Oxyde, l'oxyde de silicium dans le cas d'un MOSFET.

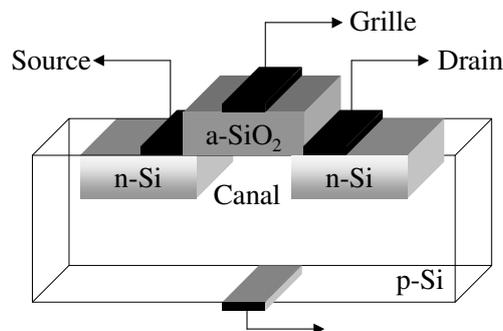


Figure I. 1 : Schématisation d'un transistor type MOSFET.

Simplement, le MOSFET fonctionne comme un « interrupteur », permettant au courant de circuler de la source au drain à travers le canal, quand l'électrode de grille (grille) apporte suffisamment de charge. Le champ électrique appelé champ de grille, module le courant dans le canal et contrôle ainsi la conductivité du transistor.

L'informatique et les télécommunications sont les plus gros consommateurs de ces composants et sont les domaines pour lesquels les progrès de la microélectronique sont les plus visibles pour chacun d'entre nous. Les transistors sont désormais au nombre de 100 millions dans les microprocesseurs pour un ordinateur ordinaire [3] et ils ne sont pas uniquement utilisés comme tels dans le domaine informatique : les propriétés des transistors MOS sont aussi utilisées en tant que capacités (les capacités MOS), pour le stockage d'informations dans les « mémoires dynamiques à accès aléatoire » (RAM).

L'oxyde de silicium n'entre pas seulement dans la composition des dispositifs à base de silicium, mais il est utile et nécessaire tout au long des procédés de fabrication jouant tour à tour le rôle de couche de masque lors de l'implantation ou du dopage, de couche de passivation de surface, de couche d'isolation, de couche sacrificielle, etc.

I.1.1.2 La fabrication

La principale caractéristique du silicium, conférant à celui-ci des propriétés si remarquables, est son oxyde natif. Les films isolants d'oxyde de silicium, le SiO_2 , croissent directement à partir du substrat de silicium, sont lisses et presque sans défauts à l'interface. Il nous a paru intéressant de présenter rapidement les techniques industrielles disponibles aujourd'hui pour faire croître un film de SiO_2 à partir d'un substrat de silicium afin de mettre en évidence leur nombre, leur diversité et quelques fois leur « simplicité » suivant l'utilisation du film d'oxyde. En effet, du procédé de fabrication utilisé dépendent fortement les propriétés électriques du film de SiO_2 formé.

Les objectifs à respecter relatifs à une bonne oxydation sont :

- Un diélectrique de bonne qualité : pour cela, il est essentiel de pouvoir éliminer tous les contaminants issus de l'environnement aussi bien sur le substrat de silicium lui-même que dans le matériau utilisé. Par exemple, l'oxyde natif se créant à température ambiante ou les impuretés présentes sur le substrat, doivent être éliminés avant le procédé d'oxydation.
- Une épaisseur contrôlée et désirée : l'épaisseur d'oxyde détermine les propriétés des dispositifs à base de silicium. Il est alors important de pouvoir gérer aisément les paramètres de fabrication. Ces épaisseurs doivent être uniformes et facilement reproductibles d'une plaque à l'autre, afin d'intégrer facilement un procédé industriel.

Pour ces raisons, l'oxydation se réalise en salle blanche sur des substrats (plaques) de silicium parfaitement propres prétraités selon des procédés rigoureux non détaillés ici.

Les techniques de croissance sont principalement séparées suivant deux procédés :

- Le procédé d'oxydation à partir d'un substrat placé dans une atmosphère oxydante sèche (O_2 sec) ou humide (H_2O) à pression atmosphérique, par croissance thermique.
- Le procédé de dépôt, essentiellement par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Ces deux techniques, l'oxydation thermique et le dépôt par CVD, sont utilisées dans l'industrie. D'autres techniques existent mais restent des techniques de laboratoires comme par exemple l'oxydation anodique, ou des méthodes nécessitant des conditions

expérimentales particulières, comme l'ultravide à basse pression ou au contraire des hautes pressions. Elles ne seront pas détaillées ici.

I.1.1.2.1 Le procédé d'oxydation

L'oxydation dite « thermique » est le procédé le plus utilisé dans l'industrie [4].

Le principe, assez simple, consiste à chauffer le système pour favoriser le transport des espèces les plus mobiles, la loi régissant le transport s'écrivant $\exp\frac{w}{k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzmann, w la fréquence de saut et T la température du procédé. La composition de l'oxyde dans ce type de procédé est déterminée par les conditions externes, notamment « l'élément oxydant » responsable de l'oxydation (O_2 ou H_2O) et par les lois de la thermodynamique. L'oxydation se fait à partir du substrat lui-même, sur sa surface. Dans ce procédé schématisé sur la Figure I. 2, le substrat initial de silicium est consommé et la couche d'oxyde s'épaissit au cours de l'oxydation. L'interface entre le silicium et son oxyde se déplace donc en profondeur dans le substrat et l'interface se situe alors en dessous de la surface initiale du substrat de silicium. La formation de SiO_2 procède dans deux directions par rapport à la surface originale du substrat. L'épaisseur de silicium consommé est de 44 % de l'épaisseur finale de l'oxyde [5].

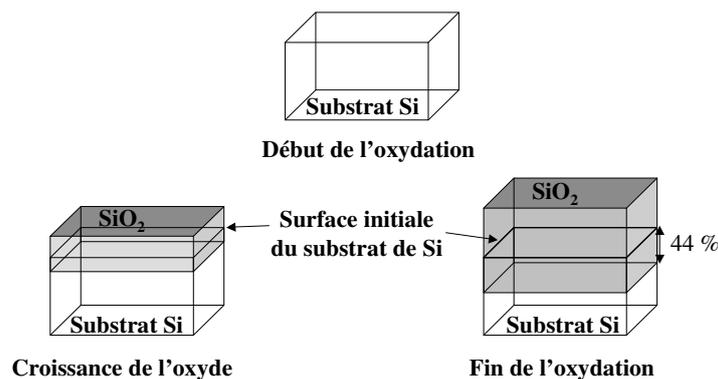


Figure I. 2 : Croissance de l'oxyde de silicium sur le substrat.

I.1.1.2.1.1 L'oxydation sèche

Le montage expérimental présenté sur la Figure I. 3, consiste en un four composé d'un tube de quartz chauffé par effet joule. Les plaques de silicium à oxyder, appelées wafers, y sont introduites et soumises à un flux d'oxygène sec à pression atmosphérique, entre 800 °C et 1200 °C.

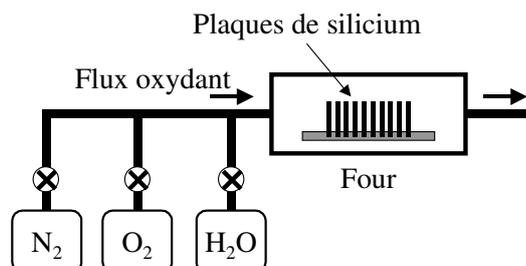


Figure I. 3 : Montage expérimental de l'oxydation thermique sèche ou humide.

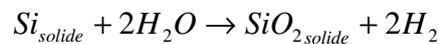
L'échantillon de silicium dans le four est alors chauffé, ce qui augmente la probabilité des sauts des atomes, car l'augmentation de la température favorise d'une part la migration des atomes d'oxygène et d'autre part elle fait vibrer le réseau cristallin entraînant la fragilisation des liaisons Si-Si. L'oxydation se fait aux interfaces notamment à celle entre le semi-conducteur et l'oxyde par la réaction $Si_{solide} + O_2 \rightarrow SiO_{2solide}$. Dans ce type de procédé, la croissance de l'oxyde est lente, permettant à l'oxyde d'acquérir de très bonnes propriétés électroniques avec très peu de défauts actifs (pièges) à l'interface Si/SiO₂.

L'oxydation thermique sèche est la meilleure méthode pour obtenir des couches minces d'oxyde de silicium de bonne qualité utilisées en tant qu'oxyde de grille des transistors MOS.

I.1.1.2.1.2 L'oxydation humide

Le même procédé expérimental est utilisé avec de la vapeur d'eau comme espèce oxydante (H₂O). Le flux de vapeur est généré à pression atmosphérique grâce à une bouteille d'eau hautement pure (l'eau pyrogénique peut aussi être utilisée).

L'oxydation se fait sous atmosphère humide suivant la réaction :



L'oxydation est plus rapide que dans le procédé sous atmosphère sèche, créant des oxydes avec plus de défauts électriques. De là, les oxydes obtenus sont utilisés en tant qu'oxydes épais (quelques milliers d'Å) de masquage ou d'isolation.

A titre indicatif, suivant que le flux d'oxygène arrivant sur le substrat de silicium est sec ou humide, la vitesse de formation de la couche d'oxyde varie notablement : 0,5 µm en 6 h à sec et 0,5 µm en 18 min dans le cas de l'oxydation humide.

I.1.1.2.2 Le procédé de dépôt

Ce procédé est utilisé pour créer une couche isolante de masquage sans utiliser ni consommer le matériau du substrat, comme dans le cas où une couche d'oxyde de silicium est obtenue sur une couche de métal. La seule solution est alors de « déposer » l'oxyde. Pour ce faire, il existe des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), des techniques par évaporation thermique ou encore par pulvérisation.

Le dépôt, appliqué à l'oxyde de silicium, est le dépôt par CVD, les autres méthodes étant essentiellement destinées aux dépôts de métaux. Le film d'oxyde se forme directement par réaction avec la surface lors de la pyrolyse du silane SiH₄ avec l'oxygène. Dans ce cas, une fois le film formé, il n'entre plus en jeu au cours de la croissance. Ce dépôt par CVD se déroule dans un four dans lequel les espèces réagissant sont introduites.

Suivant les conditions externes, les propriétés physiques et chimiques du film déposé varient. En effet, des paramètres de température, de pression, de la nature du gaz dépend la morphologie de l'oxyde et par suite ses propriétés électriques.

Il existe plusieurs types de dépôt par CVD dont deux sont décrits dans le Tableau I. 1 :

- PECVD : Dépôt Chimique en phase Vapeur assistée Plasma (« Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition »)
- LPCVD : Dépôt Chimique en phase Vapeur à Basse Pression (« Low-Pressure Chemical Vapor Deposition »)

Dès lors, suivant les paramètres appliqués, l'utilisation de l'oxyde de silicium formé par ces différentes méthodes par CVD, ne sera pas la même.

Tableau I. 1 : Les différents types de dépôt par CVD.

Méthode	Conditions d'élaboration	Mécanisme	Utilisation
PECVD	250 à 350 °C (basses températures) 0,01 à 1 Torr	Apport énergétique sous forme électromagnétique	Pas acceptable pour être utilisé dans les MOS : couche de masquage avant implantation ionique
LPCVD	500 à 600 °C 0,5 à 1 Torr	Augmentation du transfert de gaz à la surface du substrat	Couverture des grilles en silicium polycristallin dans les transistors MOS

Malgré la diversité des techniques pour faire croître l'oxyde de silicium sur une plaquette de silicium, le procédé le plus utilisé dans l'industrie reste l'oxydation thermique. En plus de sa simplicité expérimentale, ce procédé permet d'obtenir une couche d'oxyde maîtrisée, en termes d'épaisseur et de propriétés.

Il est aujourd'hui possible d'obtenir des épaisseurs d'oxyde de grille de l'ordre de 1,2 nm. Ce résultat nanométrique est issu du développement de la microélectronique et surtout de celui de l'électronique intégrée dans le cadre de la « Very Large Scale Integration » (VLSI) [2] et de la loi de Moore.

I.1.2 La miniaturisation

I.1.2.1 L'idée : le « downscaling »

Améliorer les performances, c'est implanter toujours plus de composants dans les équipements électroniques. Mais pas de n'importe quelle façon : plus la technologie avance, plus les équipements et par conséquent les composants sont petits et doivent moins consommer pour être portatifs.

Le but étant de miniaturiser les équipements et d'y inclure de plus en plus de fonctions électroniques complexes impliquant plus de composants de base dans et sur un même espace, logiquement, ce n'est pas le nombre de ces composants de base qu'il faut augmenter mais leur densité. C'est le concept de l'électronique intégrée et de la miniaturisation concentrée (ou « downscaling »). Il faut alors miniaturiser les composants microélectroniques tout en conservant leur mode de fonctionnement [6] et surtout toutes leurs propriétés de base.

I.1.2.2 La cadence : la loi de Moore

De plus en plus de transistors sont intégrés sur les puces, processus réalisable en réduisant leur taille. La cadence de cette miniaturisation, en termes de vitesse de la réduction de la taille des transistors, d'intégration de composants et de défis technologiques, est imposée depuis 1965 par la loi de Moore. Gordon Moore, dans son discours de 1965, remarque cette tendance à « fourrer toujours plus de composants sur les circuits intégrés » (« Cramming more components onto integrated circuits » [7]). En se basant sur une extrapolation à partir des progrès de la recherche dans la miniaturisation, il publie une courbe semi-logarithmique du nombre de transistors sur une puce de silicium, en fonction de la date à laquelle cette puce serait « disponible ». La courbe se révèle être une quasi-ligne droite et prédit que le nombre de transistors par puce double tous les ans. La formulation de la loi portant son nom,

réactualisée en 1975, prédit que le nombre de composants par puce (ou circuit intégré) quadruple tous les trois ans (Figure I. 4).

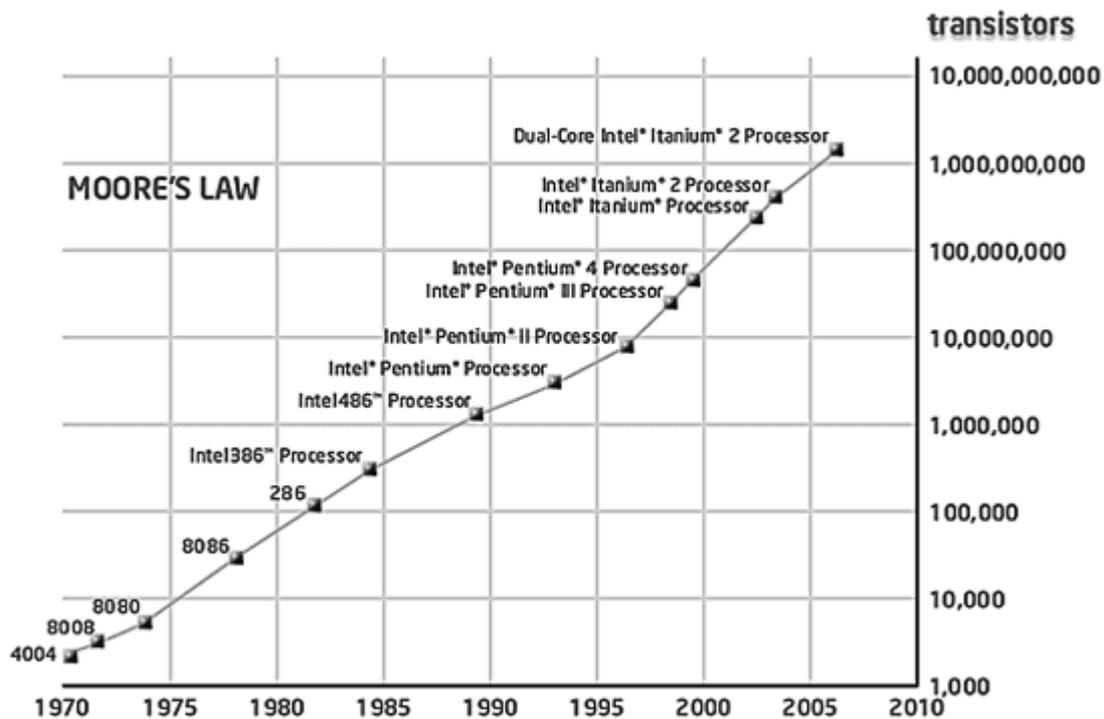


Figure I. 4 : Loi de Moore de la société Intel [3].

Etonnamment, cette loi simple sert encore de référence à l'industrie des semi-conducteurs en tant que défi permanent comme un point de mire à atteindre pour les fondeurs. Cette loi ne se contente pas de prédire la taille des composants, mais elle « impose » aussi un rythme à la baisse du coût de fabrication par transistor. En plus, de l'enjeu technologique, un réel enjeu économique a accompagné la miniaturisation.

La diminution a permis ainsi depuis plus de quarante ans, d'obtenir des ordinateurs de plus en plus puissants, de plus en plus rapides et de moins en moins chers, par l'intégration continue de plus en plus de composants sur une même puce. Cependant, cette réduction permanente va approcher pour les années qui viennent, les limites physiques fondamentales des matériaux car les tailles, notamment celle de l'oxyde de grille, atteindront bientôt quelques rangées d'atomes. La loi de Moore toucherait-elle à sa fin ?

I.1.3 Le silicium : les limites ?

La miniaturisation a toujours rencontré des obstacles considérés comme des défis à surmonter pour progresser dans sa bonne marche. Grâce à ces « obstacles », les transistors remplaçant les tubes à vide ont vu le jour permettant un gain en taille et en volume, tout comme l'apparition des circuits intégrés augmentant la rapidité et la légèreté des équipements et aussi la création des salles blanches pour obtenir des surfaces de bonnes qualités, etc. De nos jours, c'est le problème de la taille même des composants qui se pose, car la miniaturisation impose la réduction des transistors et par conséquent de tous ses constituants (grille, canal, oxyde de grille, ...) [8].

Dans les transistors, la partie la plus mince qui subit les réductions, est le film fin d'oxyde utilisé en tant qu'oxyde de grille, i.e. l'oxyde de silicium dans le cas de transistors MOSFET. Si la tendance à la miniaturisation se poursuit, l'« International Technology Roadmap for Semiconductor » (ITRS) [9], c'est-à-dire le calendrier comportant les performances à remplir pour les puces électroniques à une date donnée, prédit que l'épaisseur d'oxyde de silicium dans les transistors devrait être inférieure au nanomètre en 2010, c'est-à-dire environ 5 rangées d'atomes (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 : Extrait des spécifications de l'ITRS 2006 [9].

Année de production	2001	2004	2007	2010	2013	2016
Nœud technologique : largeur de ligne dans un réseau d'interconnexions dense (nm)	130	90	65	45	32	22
Tension d'alimentation (V)	1,2	1,0	0,7	0,6	0,5	0,4
Surface de cellule DRAM (surface d'un bit) (μm^2)	0,14	0,049	0,03	0,012	0,0041	0,0019
Longueur physique de la grille des microprocesseurs (nm)	65	37	25	18	13	9
Précision sur la longueur de grille (nm)	5,3	3,0	3,0	1,5	1,1	0,7
Epaisseur d'un isolant de grille équivalent en épaisseur à du SiO₂ (nm)	1,3-1,6	0,9-1,4	0,6-1,1	0,5-0,8	0,4-0,6	0,4-0,5
Délai de transmission d'une porte élémentaire (ps)	1,6	0,99	0,68	0,39	0,22	0,15

Pour ces dimensions nanométriques de l'oxyde, le transistor devient défectueux, l'oxyde de silicium perdant son rôle d'isolant. En effet, en reprenant le schéma du transistor de la Figure I. 1 et le principe de l'interrupteur, la charge traverse le composant même si il n'est pas sollicité, un courant tunnel appelé « courant de fuite » se crée alors affectant sérieusement les caractéristiques électriques du transistor. De plus, des problèmes d'uniformité et de reproductibilité viennent s'ajouter à ces effets quantiques [8, 10-12].

L'oxyde de silicium en tant qu'oxyde de grille a atteint l'échelle atomique. D'après Muller [11], la limite inférieure fondamentale de l'épaisseur d'oxyde de silicium pour qu'il puisse être utilisé comme oxyde de grille est obtenue. Cette épaisseur limite où le courant de fuite est observée, est estimée à 0,7 nm (soit 4 rangées d'atomes). Suite à la limite théorique fixée par Muller, la limite en pratique est alors fixée à 1,2 nm (soit 5 rangées d'atomes).

De plus, les procédés industriels ne peuvent pas contrôler efficacement et reproduire de manière précise des composants si petits. Ce problème d'effet tunnel freine alors la poursuite de la loi de Moore.

I.1.4 Les solutions

L'idée pour rendre un transistor plus performant est de toujours augmenter la capacité. La couche ultra mince d'oxyde est en effet équivalente à un condensateur dont la capacité C se formule comme :

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 s}{e}$$

Avec : - ε_r = permittivité relative de l'oxyde
- ε_0 = permittivité relative du vide
- s = surface de la couche d'oxyde
- e = épaisseur de la couche d'oxyde

Quand on considère cette formule pour le cas de l'oxyde de silicium dans un transistor, et que l'on se place dans le contexte de la miniaturisation, s et e sont les paramètres à modifier dans l'équation I. 1. Cependant comme nous l'avons vu, la réduction des dimensions de l'oxyde s et de e - plus particulièrement de e - ne peut plus se faire. Le dernier paramètre de l'équation I. 1 qui peut être modifié, qui jusque là n'avait pas été changé, est ε_r , la permittivité de l'oxyde. Par conséquent, la réduction des dimensions a atteint le seuil où le diélectrique de choix depuis 1960, l'oxyde de silicium, doit être remplacé.

Le remplacement de l'oxyde de silicium en tant que diélectrique de grille requiert une bonne compatibilité chimique du nouveau matériau avec le silicium du canal, mais aussi une compatibilité avec la grille. Il faut alors en plus remplacer le polysilicium par des électrodes de grille en métal pour pouvoir conserver de bonnes performances électriques, conserver les propriétés diélectriques et contrôler la structure de l'interface semi-conducteur/diélectrique.

Parmi les diverses pistes pour poursuivre la VLSI, les oxydes à fortes permittivités, les high-K [13, 14] (comme par exemple HfO_2 , ZrO_2 [15, 16], Al_2O_3 [17]), semblent être la première alternative pour remédier à l'oxyde de silicium. Ainsi s'il est possible de remplacer le SiO_2 par un matériau à forte permittivité (Figure I. 5), le courant de fuite n'apparaîtra plus pour des performances électriques comparables au SiO_2 . Leur utilisation permet en effet d'obtenir des couches isolantes (d'oxyde de grille) plus épaisses.

Ces nouveaux oxydes ont généré un tel engouement dans le monde de la recherche, qu'il était prédit qu'ils pourraient être utilisés dans les transistors dès la fin de l'année 2007 [18]. Effectivement, au cours du mois d'Octobre 2007, Intel a présenté la nouvelle génération technologique 45 nm de transistors et de processeurs [19]. Intel utilise un high-K en tant que diélectrique de grille et une nouvelle électrode de grille constituée d'une combinaison de différents matériaux métalliques toujours non divulguée pour le moment. L'implémentation de ces high-K apparaît alors comme le plus grand changement dans la technologie microélectronique depuis le transistor MOS des années 1960. L'épaisseur physique d'oxyde high-K utilisée dans ces nouveaux transistors serait alors comprise entre 5,4 et 9 nm, épaisseur largement supérieure à l'épaisseur limite utilisable avec le silicium, réduisant considérablement le courant de fuite et améliorant les performances des transistors (Figure I. 5). Des dispositifs à base de germanium et utilisant ces oxydes de grille high-K pourraient être une autre piste [20, 21]. Le revers de ces high-K est que, de part la diffusion des atomes, il y a possibilité de réaction entre le diélectrique et le substrat de silicium. En plus de nombreux défauts affectant les propriétés des dispositifs [22-24], un oxyde de SiO_2 est encore observé à l'interface Si/high-K [25], particularité non négligeable qu'il faut alors contrôler lors de l'élaboration des composants.

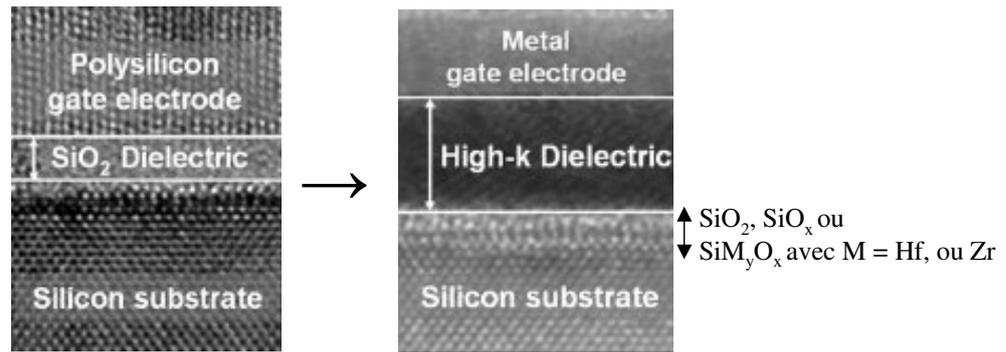


Figure I. 5 : Remplacement de l'oxyde de silicium par des oxydes high-K [3]. Les images sont à la même échelle.

Le remplacement de l'oxyde de silicium dans les RAM par une couche de Si-O-N par substitution de l'azote dans le diélectrique permettant d'augmenter la permittivité de 3,9 dans le cas du SiO_2 à 6 pour le Si-O-N, a été proposée. Cependant, des difficultés se sont présentées lors de la fabrication [26]. D'autres technologies nouvelles à base de germanium se profilent également, mais les coûts de fabrication, de recherches et développements dans ce cas augmentent, rebutant le milieu industriel.

Une autre solution serait alors de changer complètement la vision de la technologie et de là, réaliser des structures, des dispositifs totalement différents et plus complexes que le MOSFET.

Le silicium et son oxyde règnent sur la microélectronique pour leurs propriétés remarquables. Ces nouveaux remèdes sont-ils réellement efficaces et capables de reproduire toutes les qualités du silicium ? Le remplacement de l'oxyde de silicium ne semble pas être une chose si facile [12, 27].

Parmi les trois chemins majeurs se présentant pour le futur, c'est-à-dire continuer la réduction des dimensions en utilisant le SiO_2 , changer le type d'oxyde ou modifier la structure du MOSFET, la technologie du silicium semble toujours être d'actualité. Face aux nouvelles technologies qui n'ont pas encore fait leurs preuves et aux procédés de fabrication non prêts, le dioxyde de silicium semble devoir rester encore de nos jours et plus que jamais dans ce contexte de performance, le diélectrique de choix.

I.2 La modélisation cinétique de l'oxydation thermique

La formation du SiO_2 à partir d'un substrat de silicium, n'est pas considérée comme un procédé complexe, tout comme son élaboration industrielle par oxydation thermique, puisque le silicium possède une facilité « naturelle » à former un oxyde même à température ambiante, tant qu'il se trouve en milieu oxydant. La modélisation, outil prédictif aujourd'hui incontournable pour la représentation et la caractérisation des systèmes, n'a toujours pas fait ses preuves en ce qui concerne la description de l'oxydation thermique du silicium. Tous les modèles proposés jusqu'ici ne seront pas développés dans cette partie, nous nous contenterons de décrire celui de Deal et Grove, considéré comme le plus pertinent et le fondateur des autres modèles.

I.2.1 Quelques généralités

Pendant l'oxydation, la croissance de l'oxyde est possible uniquement si l'un des constituants de l'oxyde est transporté à travers l'oxyde et dans le silicium. Ce constituant est appelé espèce mobile. La description de l'oxydation doit donc se baser sur les équations de transport.

Pour modéliser les lois gouvernant les cinétiques de l'oxydation thermique, il faut connaître la nature de l'espèce mobile diffusant dans l'oxyde et de quelle façon elle se déplace. Les espèces en présence lors de l'oxydation thermique du substrat de silicium en ambiance sèche sont les atomes de silicium originaires du substrat et les atomes d'oxygène provenant de l'espèce oxydante.

Divers avis ont été proposés sur la nature de l'espèce mobile. Pour Deal et Grove [4] et Blanc [28], les molécules d'oxygène diffusent à travers l'oxyde qui croît, par les interstices de l'oxyde ou du silicium (ce sont les molécules d'eau qui diffusent dans le cas de l'oxydation humide).

L'identification exacte de l'espèce mobile a été possible expérimentalement par marquage isotopique [29] : le transport de l'oxygène dans le réseau de silicium et de SiO₂ est le mécanisme dominant. De plus, le coefficient de diffusion de O₂ (et de H₂O) dans l'oxyde est plus grand que celui du silicium. Ainsi les molécules d'O₂ ont plus de facilité que les atomes de silicium à se mouvoir dans l'oxyde. L'oxyde croît logiquement à l'interface Si/SiO₂.

Deux mécanismes de transport coexistent alors :

- 1- L'espèce oxydante diffuse par les interstices à travers la silice puis réagit à l'interface Si/SiO₂.
- 2- Après réaction, les atomes d'oxygène se déplacent pas à pas dans le réseau.

Mais le transport dépend aussi de l'épaisseur d'oxyde formée. Si l'épaisseur est supérieure à 5 nm, c'est la diffusion interstitielle qui domine, alors que pour les films plus fins (< 5 nm) les deux mécanismes cités ci-dessus existent et quand la pression en oxygène diminue, la probabilité du second mécanisme augmente. L'équation régissant le transport doit alors pouvoir prédire l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps formulée par l'équation suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{|F|}{N} \quad \text{I. 2}$$

Avec :

- N = Nombre d'espèces mobiles. N est le nombre de molécules oxydantes par unité de volume de SiO₂ (N dépend de l'ambiance d'oxydation = $2,35 \times 10^{22}$ atomes.cm⁻³ pour une oxydation sèche et $4,4 \times 10^{22}$ atomes.cm⁻³ pour une oxydation humide)

- X = Epaisseur de l'oxyde

- F = Flux des espèces mobiles à l'endroit où l'oxyde croît

Dans notre système, pour un substrat de silicium soumis à une oxydation thermique sèche, il existe deux interfaces, soient trois systèmes à considérer : Gaz / Oxyde / Substrat de silicium.

- Que se passe-t-il à l'interface Gaz/Oxyde, dans l'atmosphère sèche contenant l'espèce oxydante ?
- Que se passe-t-il dans l'oxyde, un mécanisme de diffusion, activé thermiquement par le procédé d'oxydation thermique ?
- Que se passe-t-il à l'interface Oxyde/Substrat, une réaction chimique oxydante ?

Soient trois domaines distincts avec pour chacun des mécanismes différents.

Un modèle doit être capable de prédire l'épaisseur d'oxyde avant de lancer la croissance de l'oxyde. Le modèle de Deal et Grove en est la représentation la plus connue prenant en compte l'ensemble des considérations citées ci-dessus.

I.2.2 Le modèle cinétique de Deal et Grove

Dans les années 1960, Deal et Grove ont développé un modèle décrivant l'oxydation thermique du silicium pour une géométrie unidimensionnelle représentée sur la Figure I. 6. Ce modèle est basé sur les travaux de Jorgensen [30] et ceux de Cabrera et Mott [31] confirmés plus tard par Han et Helms [32].

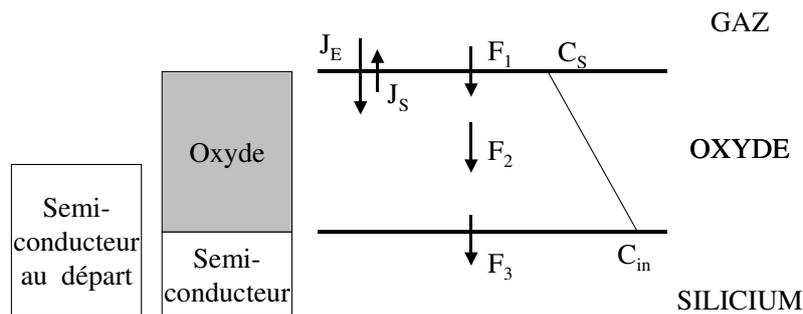


Figure I. 6 : Schématisation du modèle unidimensionnel de Deal et Grove présentant les différents flux nets F_1 , F_2 et F_3 relatifs aux trois domaines lors de l'oxydation d'un substrat de silicium. L'épaisseur du substrat de silicium de départ et les épaisseurs du substrat et de l'oxyde après oxydation sont représentées.

Ce modèle considère qu'en présence d'une couche de SiO_2 à la surface d'un substrat de silicium, les molécules d' O_2 , agents oxydants provenant de la phase gazeuse, diffusent à travers la couche d'oxyde déjà présente en direction de l'interface Si/SiO_2 pour que la réaction d'oxydation y ait lieu.

Pour pouvoir appliquer à l'oxydation thermique l'équation de transport I. 2, les flux nets des trois domaines doivent être connus.

I.2.2.1 Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F_1

Les espèces mobiles proviennent de l'extérieur de la couche d'oxyde et pénètrent dans celle-ci. Le flux net F_1 à l'interface représente le transport des agents oxydants du gaz vers la surface de l'oxyde et est déterminé par le flux entrant J_E et par le flux sortant J_S tel que :

$$F_1 = J_E - J_S \quad \text{I. 3}$$

J_S est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante dans l'oxyde C_s .

$$J_S = hC_s \quad \text{I. 4}$$

Avec : h = le coefficient de transport, de transfert de masse en phase gazeuse.

Pour déterminer le flux entrant J_E , il faut connaître la limite de solubilité, i.e. la concentration maximale de gaz dissout dans le matériau une fois l'équilibre atteint.

A l'équilibre, l'oxydation stoppe : $F_1 = 0$

$$0 = J_E - hC^* \text{ soit } J_E = hC^* \quad \text{I. 5}$$

Ici $C_s = C^*$, la limite de solubilité.

D'où l'expression du flux net F_1 :

$$F_1 = h(C^* - C_s) \quad \text{I. 6}$$

I.2.2.2 Le flux net dans l'oxyde, F_2

Les molécules d' O_2 diffusent à travers la couche d'oxyde vers l'interface Si/SiO₂ ; la diffusion se fait alors suivant la première loi de Fick :

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{I. 7}$$

D est le coefficient effectif de l'espèce oxydante représentant la facilité des molécules d' O_2 à bouger (dépendant du temps).

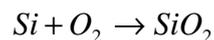
Ce modèle considère $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{cste}$; car il se place dans le cas d'un flux conservatif dans le sens où il n'y a pas d'accumulation de l'espèce mobile dans l'oxyde. Le flux net F_2 peut être exprimé par la valeur des concentrations aux deux interfaces :

$$F_2 = D \frac{C_s - C_{in}}{X} \quad \text{I. 8}$$

Ici, C_{in} est la concentration de l'espèce oxydante à l'interface Oxyde/Silicium.

I.2.2.3 Le flux net à l'interface Si/SiO₂, F_3

A cette interface, il y a réaction chimique entre les molécules d' O_2 arrivant sur le substrat et les atomes de silicium du substrat pour former le SiO₂.



La concentration des espèces oxydantes O_2 à l'interface paramètre alors cette réaction par la constante de réaction k_r entre les espèces oxydantes et le silicium :

$$F_3 = k_r C_{in} \quad \text{I. 9}$$

I.2.2.4 Equation de transport

Le modèle de Deal et Grove considère un apport continu régulier en espèces oxydantes, c'est-à-dire un régime stationnaire ou constant. Dans ce cas de figure, tous les flux sont égaux et le flux des molécules d'O₂ atteignant la surface de l'oxyde est égal au flux en jeu dans la réaction à l'interface. La cinétique d'oxydation est gouvernée à la fois par la diffusion et la réaction des agents oxydants.

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad \text{I. 10}$$

$$F = h(C^* - C_s) = D \frac{C_s - C_{in}}{X} = k_r C_{in} \quad \text{I. 11}$$

Soit

$$C_{in} = \frac{C^*}{1 + \frac{k_r}{h} + \frac{k_r X}{D}} \quad \text{et} \quad C_s = \frac{(1 + k_r X)C^*}{1 + \frac{k_r}{h} + \frac{k_r X}{D}} \quad \text{I. 12}$$

Si $h \gg k_r$, $C_s \sim C^*$

$$F = \frac{k_r C^*}{1 + \frac{k_r}{h} + \frac{k_r X}{D}} = \frac{C^*}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{h} + \frac{X}{D}} \quad \text{I. 13}$$

Avec $\frac{1}{k_r} + \frac{1}{h} = \frac{1}{k_e}$

Si $h \gg k_r$, $k_e \sim k_r$

L'équation de croissance selon I. 2 s'écrit alors :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{C^*}{\left(\frac{1}{k_e} + \frac{X}{D}\right)N} \quad \text{I. 14}$$

Soit par intégration :

$$X^2 + \frac{2D}{k_e} X = \frac{2D}{k_e} C^* t + cte \quad \text{I. 15}$$

En utilisant les conditions aux limites $X=X_0$ à $t=0$

$$X^2 + \frac{2D}{k_e} X = \frac{2D}{N} C^* t + X_0^2 + \frac{2D}{k_e} X \quad \text{I. 16}$$

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad \text{I. 17}$$

Avec : $A = 2\frac{D}{k_e}$ pour l'aspect réactionnel du modèle

$B = 2\frac{D}{N} C^*$ pour l'aspect diffusionnel du modèle

Et $\tau = \frac{X_0^2 + AX_0}{B}$ pour les conditions initiales considérées dans le modèle. τ est un décalage temporel déterminé par l'épaisseur d'oxyde initiale X_0 .

B/A et B désignent respectivement les constantes linéaire et parabolique. B/A , B et τ sont des paramètres empiriques.

La solution se formule :

$$X(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}(t + \tau)} - 1 \right) \quad \text{I. 18}$$

C'est l'expression de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps, i.e. la cinétique d'oxydation.

I.2.2.5 Le régime linéaire-parabolique

L'équation de $X(t)$ peut être aisément simplifiée en se plaçant aux valeurs les plus basses et les plus hautes du temps d'oxydation. Deux régimes bien distincts apparaissent :

- Pour des temps courts d'oxydation, $(t + \tau) \ll \frac{A^2}{4B}$

$$X(t) = \frac{B}{A}(t + \tau) \quad \text{I. 19}$$

Le régime d'oxydation est alors linéaire.

L'oxydation est limitée pour les temps courts par les réactions qui se passent à l'interface

$\frac{B}{A} = \frac{k_e C^*}{N}$ (contrôlée par la constante de réaction k_r et par la solubilité C^*). L'épaisseur d'oxydation varie linéairement en fonction du temps.

- Pour des temps longs d'oxydation, à l'inverse $(t + \tau) \gg \frac{A^2}{4B}$ et $t \gg \tau$

$$X(t) = \sqrt{Bt} \quad \text{I. 20}$$

Le régime d'oxydation est parabolique. Ici $B = \frac{2DC^*}{N}$, l'oxydation est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde, l'épaisseur varie donc de manière parabolique avec le temps. La croissance de l'oxyde est gênée quand l'épaisseur d'oxyde augmente. Les molécules d'O₂ ont effectivement une plus grande distance à parcourir pour atteindre l'interface au fur et à mesure de la formation de l'oxyde.

Ce modèle malgré des limites non négligeables est le plus répandu et est connu aussi sous le nom rassemblant les deux régimes différents « Modèle Linéaire-Parabolique ».

I.2.3 Les limites du modèle de Deal et Grove

Le modèle de Deal et Grove reproduit correctement les résultats expérimentaux pour l'oxydation sèche, pour les films d'épaisseur supérieure à 30 nm et ne prédit pas de manière fiable les résultats pour la croissance des films ultra fins (< 3 nm) [33-36]; Deal et Grove donnent eux-mêmes les limites de leur propre modèle.

I.2.3.1 - Le « Fast Initial Oxidation Regime »

Le modèle de Deal et Grove, en atmosphère sèche, ne rend pas compte du régime initial anormalement rapide supposé linéaire par le modèle. C'est le régime de « fast initial oxidation regime », c'est-à-dire de « suroxydation » illustré sur la Figure I. 7. Effectivement pour les premiers pas de la croissance, soit pour les premières centaines d'Angströms, un décalage existe entre les résultats prédits par le modèle de Deal et Grove et les résultats expérimentaux. Pour contourner cette suroxydation, le modèle de Deal et Grove impose son propre décalage : la simulation démarre uniquement après la formation de quelques couches d'oxyde : un décalage en temps τ est pris en compte, impliquant une épaisseur d'oxyde initiale (à $t=0$, $X = X_0$).

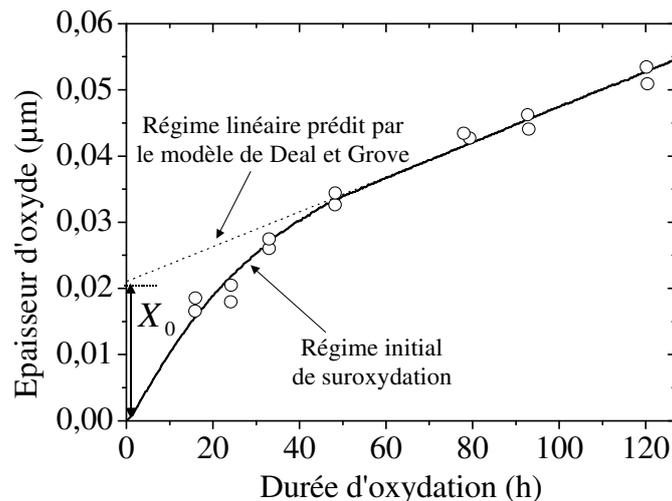


Figure I. 7 : Illustration de la suroxydation par étude des cinétiques de croissance d'un film fin d'oxyde de silicium [4]. Les ronds blancs représentent les points expérimentaux.

Certains modèles postérieurs à celui de Deal et Grove ont tenté d'expliquer et de remédier à ce problème, les grandes lignes de ces modèles seront présentées ci-après.

I.2.3.2 - Le « Steady State »

Le modèle de Deal et Grove n'existe que par l'utilisation d'approximations. L'une des plus embarrassantes quant au régime initial d'oxydation, est celle de l'introduction d'un régime permanent d'oxydation, le « steady state ». Cette approximation permet aux créateurs du modèle d'écrire l'égalité des flux, mais également l'expression du flux F_2 ($\partial C / \partial t = cste$). En réalité, il en va autrement [37] : en toute rigueur l'égalité des flux n'est alors plus valable ! La couche d'oxyde X_0 initiale dépend elle aussi du temps et par suite, l'expression du flux F_2 dépend du temps. Comment proposer une telle approximation, quand le régime initial de suroxydation est déjà un obstacle.

I.2.4 Les extensions et les révisions du modèle de Deal et Grove

Le modèle de Deal et Grove considérant uniquement une réaction à l'interface Si/SiO₂ semble donc trop simpliste pour bien décrire la croissance des oxydes inférieurs à 10 nm d'épaisseur. De nombreux modèles ont alors émergé tentant de proposer une vision étendue de celle de Deal et Grove, ou bien de proposer une idée nouvelle. Les différentes tentatives d'interprétation concernent des films fins en général de 3 nm à 30 nm d'épaisseur.

Parmi les extensions du modèle de Deal et Grove pour comprendre le régime initial rapide de suroxydation, Massoud, Plummer et Irene [35, 36] proposent que la suroxydation puisse venir du grand nombre de sites réactionnels initialement présents sur la surface. Ces sites disparaissent alors au fur et à mesure que l'oxyde se forme. Un rôle important pourrait être aussi attribué aux molécules *SiO* se désorbant de la surface [38]. Ainsi plus l'oxydation avance, plus la zone réactive se résorbe.

Pour A.G. Revesz [39], le mode initial de croissance rapide serait l'évidence même que le régime ne peut être considéré comme permanent. Ce serait aussi un modèle linéaire-parabolique qu'il faudrait appliquer en réajustant « tout simplement » les constantes A et B du modèle de Deal et Grove [37, 39]. Suivant l'avis de Blanc [40], le problème du choix des valeurs expérimentales différant de celle choisies pour les simulations tend à rendre le modèle « boiteux ».

D'autres modèles proposent de « s'éloigner » quelque peu du modèle classique de réaction-diffusion de Deal et Grove. J. Blanc [28] propose que l'oxygène moléculaire diffuse au travers de la couche d'oxyde mais que c'est l'oxygène atomique qui réagira avec le substrat de silicium. Hu [41, 42] propose quant à lui une étape intermédiaire de chimisorption rendant la dissociation de la molécule d'O₂ lente, suivie d'une réaction des atomes d'oxygène résultants à l'inverse très rapide. Par traçage isotopique de l'atome d'oxygène en ¹⁶O et ¹⁸O [29, 43], Rochet et Rosencher valident le modèle de Deal et Grove et montrent que l'épaisseur de l'oxyde est un paramètre important dans les mécanismes de diffusion, car si l'oxyde est trop épais la réaction a lieu à l'interface, mais si l'épaisseur est inférieure à 60 Å la réaction se produit à la surface de l'oxyde.

Dans les modèles, Doremus [44] pense qu'il est nécessaire d'inclure la contrainte variant avec la distance à l'interface. Cette contrainte provient de l'adaptation du réseau de SiO₂ amorphe sur le réseau de Si cristallin. Ces effets de contraintes à l'interface ralentissent la diffusion des espèces [45-47]. Irene [48] appuie davantage cette idée avec en plus l'introduction de la prise en considération de la viscosité.

Pour élucider les mécanismes de croissance pour des films de 2 à 5 nm, Gusev et Lu [49, 50] proposent un modèle « interface+proche interface+réaction d'échange en surface ». Par le suivi isotopique de ¹⁶O et ¹⁸O, ils observent deux pics bien distincts correspondant à deux

réactions différentes. Cette simple observation montre que le modèle de Deal et Grove ne convient pas pour les films fins. Lu avance alors qu'une réaction se produit dans la région de l'oxyde proche de l'interface probablement dans la zone dite de transition. Cette idée est cohérente avec celle à propos d'une couche réactive proposée précédemment [2, 51, 52].

Un modèle de transport ionique parabolique lié à la charge de l'espèce mobile a été développé par Jorgensen [30, 53] ou encore par Schafer [54] ou Wolters [55]. Les expériences appuyant ce genre de modèles sont controversées car il existe un artefact provenant du Platine utilisé au cours de la réalisation de l'expérience.

Le modèle de Deal et Grove a été validé expérimentalement et rend bien compte de la cinétique d'oxydation pour la gamme de températures de l'oxydation thermique (800-1200 °C) pour des épaisseurs d'oxyde allant de 300 à 2000 Å et pour des pressions partielles en espèces oxydantes de 0,2 à 2,5 atmosphères. A voir la diversité des autres modèles suggérés, on voit toute la difficulté à rendre compte de tous les mécanismes basiques de la croissance. De plus, l'oxydation dépend aussi des conditions de pression, de température, d'orientation cristalline, de dopage, ..., favorisant ou au contraire freinant ce processus. Aucun modèle ne semble pleinement satisfaisant, les quelques uns pourtant intéressants, utilisent parfois des approximations ou des paramètres quelques peu douteux. Comprendre et modéliser l'interface Si/SiO₂, c'est-à-dire comprendre comment la silice amorphe est connectée au réseau cristallin de silicium, reste donc un problème important et ouvert.

I.3 Vers une compréhension plus fine des mécanismes de l'oxydation

De nombreuses tentatives pour fournir des modèles simulant la croissance thermique de l'oxyde ont été proposées comme le modèle de Deal et Grove, mais en vain. La réaction exacte en surface reste encore le domaine le plus mal connu. La façon dont les atomes diffusent et se réorganisent en surface et dans les couches, les états électroniques résultant de ces déplacements au cours de l'oxydation sont d'une grande importance pour une compréhension fondamentale de l'oxydation du silicium, mais cette étude reste difficile [56, 57]. Les surfaces initiales, les procédés de chimisorption, les diffusions, les premières étapes de la germination de l'interface doivent alors être caractérisés à l'échelle microscopique et atomique par des méthodes expérimentales et des simulations. Il s'agit donc de comprendre comment un réseau de silice amorphe croît sur le réseau de silicium.

I.3.1 La structure de l'interface

Désormais, il faut former des films ultra fins d'oxyde de silicium et de très haute qualité. Les films obtenus après oxydation thermique croissent sans défaut [58, 59]. A la fin de la croissance, l'oxyde de silicium est stable sur le substrat de silicium [1] et il y a une très faible densité de défauts à l'interface [60, 61]. L'interface Si/SiO₂ est alors admise comme étant abrupte [62], « atomiquement plate » et possédant très peu de liaisons pendantes [63].

I.3.2 La zone de transition

I.3.2.1 Caractéristiques

Il est convenu qu'il existe une zone de transition de structure altérée appelée « sous stœchiométrique » entre la silice amorphe stœchiométrique et le silicium cristallin. Il est effectivement impossible de penser que l'on puisse passer d'une couche de silicium cristallin Si^0 à une couche de silice amorphe Si^4 sans avoir au moins une couche de transition.

Pour arriver à cette conclusion, de nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales se sont intéressées à cette interface. La zone de transition a été l'objet d'une attention particulière pour tenter de la caractériser plus précisément car elle constitue une grande partie de la composition de l'oxyde de silicium. Une grande variété de techniques expérimentales a été appliquée :

- Spectroscopie Electronique Auger (AES) [64]
- Spectroscopie Photoélectronique à rayons X (XPS) [65-71] et soft XPS [72]
- Microscopie à Transmission Electronique (STEM) couplée à des images obtenues par « Electron-Energy-Loss Spectroscopy » (EELS) apportant l'avantage de connaître la composition chimique au fur et à mesure que l'on traverse l'oxyde [11, 73-77]
- Spectroscopie InfraRouge [78]
- Microscopie à Effet Tunnel (STM) très utile également pour caractériser l'oxydation initiale [79]
- Ion Scattering and Channeling [49, 80-82]
- X-Ray Scattering [83, 84]
- Ellipsometrie [85]
- et bien d'autres ...

Suivant les observations et les appréciations de chacun, la zone de transition semble avoir une structure cristalline ou tout du moins un ordre partiel, car elle permet d'adapter une structure amorphe sur un réseau cristallin. Akatsu [73, 75-77], par TEM montre par exemple une forte périodicité à l'interface de films formés à 950 °C. De plus, le réseau cristallin est beaucoup plus dense (volume plus faible) que celui de la silice amorphe. Dans la zone de transition il apparaît alors une région fortement contrainte [86] (voir la Figure I. 8) à cause de la différence entre les coefficients d'expansion du silicium et de l'oxyde de silicium et à cause de l'augmentation des distances des liaisons Si-Si par incorporation des atomes d'oxygène. La densité de l'oxyde de silicium est alors égale à la moitié de celle du silicium [87]. Cette différence de densité avait déjà été observée par Gusev [49] par traçage isotopique, en tentant de déterminer les mécanismes de croissance dans le cas de couches fines.

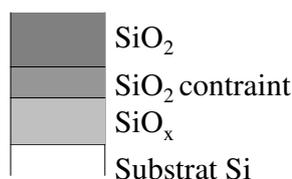


Figure I. 8 : Représentation schématique de l'interface Si/SiO₂.

I.3.2.2 Epaisseur du sous oxyde

Suivant la méthode d'observation expérimentale, l'épaisseur de la zone de transition est estimée entre 0,3 et 0,5 nm par spectroscopie photoélectronique à rayons X [68] ou encore à 0,7 nm en utilisant la EELS [11]. Hollinger *et al.* [71] ont prouvé expérimentalement que la couche intermédiaire avait une épaisseur d'environ $0,5 \pm 0,1$ nm, i.e. d'environ deux couches d'atomes de silicium dans le SiO_2 quelle que soit l'orientation cristalline de la surface (Si(100), Si(111)) et quelle que soit l'épaisseur de SiO_2 formée. Plus précisément, l'épaisseur de la couche de transition a été estimée à 0,35 nm lors d'études expérimentales et théoriques plus récentes sur des films formés pour des températures allant de 600 à 1100°C (XPS : [88-93], STM : [79], IR : [78], DFT : [94, 95]).

L'épaisseur de la zone de transition est donc estimée autour de 1 à 2 monocouche(s) [11]. Elle doit par conséquent être caractérisée car l'oxyde de grille a désormais atteint la dimension de 5 couches d'atomes dont au moins 2 couches participent à la zone de transition. Cependant, l'arrangement local et la nature des liaisons chimiques à l'interface ne sont pas connus et la composition chimique de cette zone de transition est toujours sujette à controverse.

I.3.2.3 Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X

Dans la caractérisation expérimentale du sous oxyde, la Spectroscopie Photoélectronique à rayons X après avoir été contestée en terme de fiabilité, s'est avérée être une méthode très utilisée et capitale dans la compréhension de la structure de l'interface [95-97]. Elle permet de connaître l'état d'oxydation des atomes de silicium à l'interface Si/ SiO_2 . C'est une méthode assez sensible et sélective pour sonder l'oxyde : un silicium oxydé peut être ainsi distingué d'un silicium non oxydé par observation du déplacement du pic $\text{Si}2p$ [67]. Cette étude est cependant difficile car elle consiste en la déconvolution de spectres et en l'ajustement des pics (Figure I. 9).

Par déconvolution des spectres, la composition de la zone de transition sous stœchiométrique a été sondée et les 4 états d'oxydation du silicium ont été observés : Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} [38, 65-69, 71, 75, 98-102]. Tout d'abord, la surface étant reconstruite - nous détaillons cette caractéristique au paragraphe suivant - l'état d'oxydation Si^{2+} semble logique, mais les états d'oxydation Si^{1+} et Si^{3+} sont aussi détectés et compliquent ce point de vue [68, 103, 104]. Grunthaler [65-67] suggère aussi une partie contrainte dans la partie supérieure de la zone de transition, qui modifie notamment les angles Si-O-Si.

Ulrich [105] étudie l'évolution des pics sous l'effet d'un recuit sur l'interface des substrats Si(100) et Si(111) formée à basse température : avant le recuit, il observe les trois espèces Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} avec logiquement un pic plus important en Si^{2+} pour le substrat reconstruit en Si (100) et un pic plus important en Si^{1+} pour le substrat non reconstruit Si(111). Avant le recuit, la zone de transition pour les deux substrats a une épaisseur de deux monocouches et après le recuit, l'épaisseur baisse à 1,5 monocouche. La proportion des pics après ce recuit, est de 1:1:1 pour Si(100) et de 3:1:2 pour Si(111). Cette étude montre donc que la zone de transition est commune aux deux substrats quelle que soit l'orientation cristalline de départ, qu'elle est de même épaisseur, mais qu'elle diffère uniquement par les liaisons du sous oxyde avec la surface. Pour Oh [91], les degrés d'oxydation Si^{1+} et Si^{2+} se trouvent proches du réseau cristallin alors que les espèces de type Si^{3+} sont localisés plus en hauteur dans l'oxyde au-dessus des Si^{1+} et Si^{2+} .

Quelques calculs théoriques récents [106-108] ont également observé ce sous oxyde SiO_x à l'interface, nous y reviendrons ultérieurement dans cet état de l'art.

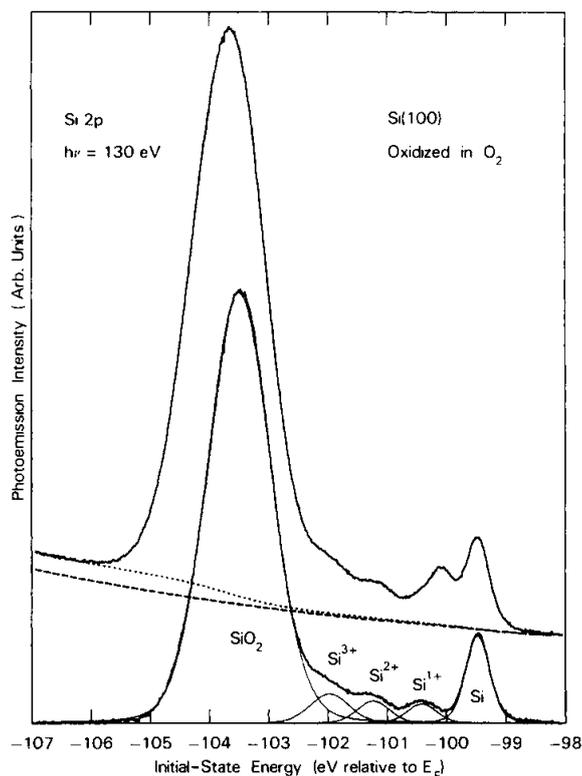


Figure I. 9 : Spectre XPS d'un substrat de silicium oxydé [68].

I.3.2.4 Spectroscopie InfraRouge

Cependant, l'XPS ne peut pas décrire l'arrangement local précis. Il est nécessaire de faire appel à d'autres méthodes, comme la spectroscopie infrarouge : cette dernière vient en complément par l'étude des modes de vibrations de l'ensemble du système. Cette technique est sensible aux détails de la coordination chimique et une fois de plus l'interprétation des spectres est complexe. Queeney *et al.* [109] étudient des couches d'oxyde d'épaisseur variant de 6 à 31 Å : seule l'existence d'une zone de sous oxyde à l'interface peut expliquer leurs spectres expérimentaux ; cependant, ils qualifient leur observation d'interprétation qualitative de l'image de l'interface, car ils ne sont pas capables de savoir comment cette interface sous stœchiométrique est créée pendant le procédé de fabrication. Pour réaliser une étude précise, il faudrait pouvoir se placer dans un environnement d'ultravide permettant l'étude de la croissance pas à pas.

I.3.2.5 Microscopie électronique

Le travail expérimental de Ourmazd [62] est une réflexion complète sur la zone d'interface, en conclusion duquel il donne la constitution d'un modèle d'interface et valide un ordre cristallographique. L'interface est alors abrupte et plane et la zone de transition se situe entre le silicium cristallin et la silice amorphe, d'épaisseur de 5 Å. Il va même jusqu'à proposer la phase tridymite comme structure d'interface. La phase tridymite est une des phases cristallines de l'oxyde de silicium. Nous évoquerons ces phases ultérieurement.

Pour Akatsu *et al.* [73], la rugosité observée lors de la croissance vient de la distorsion créée pour adapter l'oxyde SiO_2 sur le réseau de silicium. Ils affirment aussi qu'il existe une région dans l'oxyde présentant un ordre cristallin similaire à une des phases cristallines de l'oxyde.

I.3.2.6 Conclusion

Il existe un accord général sur la zone de transition : cette dernière est composée d'un sous oxyde comportant tous les états d'oxydation du silicium Si^{n+} permettant de passer d'un réseau cristallin à une structure amorphe, l'épaisseur de cette zone d'interface SiO_x est comprise entre 0,3 et 0,7 nm.

Mais la façon dont cette zone est créée reste toujours inconnue. Dans la suite, nous tenterons de réunir les principales idées sur l'oxydation pour se donner une vision globale de la connaissance acquise et admise jusque là, à partir de la surface non oxydée jusqu'aux premières tentatives de compréhension de la structuration.

I.3.3 Le substrat de silicium

Une étude récente de Incze [110], par spectroscopie de réflectance anisotrope permettant de détecter de petits détails structuraux, a montré que la présence de la surface a une influence dans le substrat jusqu'à la troisième couche sous la surface. La relaxation structurale s'effectue uniquement sur les atomes proches environnants et l'influence ne se ressent pas à longue portée.

Les surfaces des substrats de silicium ont fait l'objet de nombreuses études quant à leurs diverses possibilités de reconstruction aussi bien d'un point de vue expérimental [111, 112] que théorique [110, 113-115]. La reconstruction est fréquemment rencontrée à la surface des solides.

Ce mécanisme s'explique par le fait que les atomes en surface, qui n'ont pas le même environnement que les atomes en volume, minimisent leur énergie en se réorganisant par une reconstruction en créant une liaison parallèle à la surface et par une relaxation orthogonalement à cette surface. On parle de reconstruction quand deux atomes de silicium de la surface comportant initialement deux liaisons pendantes chacun au-dessus de la surface (Figure I. 10 a), créent une liaison covalente entre eux. Les atomes de silicium participant à cette liaison s'écartent de leur position cristalline initiale et le nombre de liaison pendante par atome de silicium est alors réduit à 1.

Cette reconstruction est notée (2×1) créant des dimères de surface. Quand les dimères sont placés suivant une ligne, ils forment alors un « rail de dimères » et ils mettent à jour un « canal ». En ne considérant que les reconstructions les plus fréquemment utilisées, la surface peut être reconstruite suivant quatre cas :

- Si les dimères sont alignés et parallèles au plan de la surface, la reconstruction est notée $p(2 \times 1)$ (Figure I. 10 b).
- Quand les dimères ne sont pas parallèles au plan de la surface (100), on parle de « buckling » dans le rail de dimères. Ce buckling apporte de la stabilité au système et se fait suivant trois configurations :

- 1- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères dans le même sens comme schématisé sur la Figure I. 10 c notée ($p(2 \times 1)$ *asym*).
- 2- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères mais en s'inversant d'un dimère à l'autre $p(2 \times 2)$ (Figure I. 10 d).
- 3- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères et également d'un rail de dimère à l'autre $c(4 \times 2)$ (Figure I. 10 e).

Cette asymétrie en plus d'apporter de la stabilité au système, permet à la surface d'acquérir son caractère de semi-conducteur [116] (Figure I. 11).

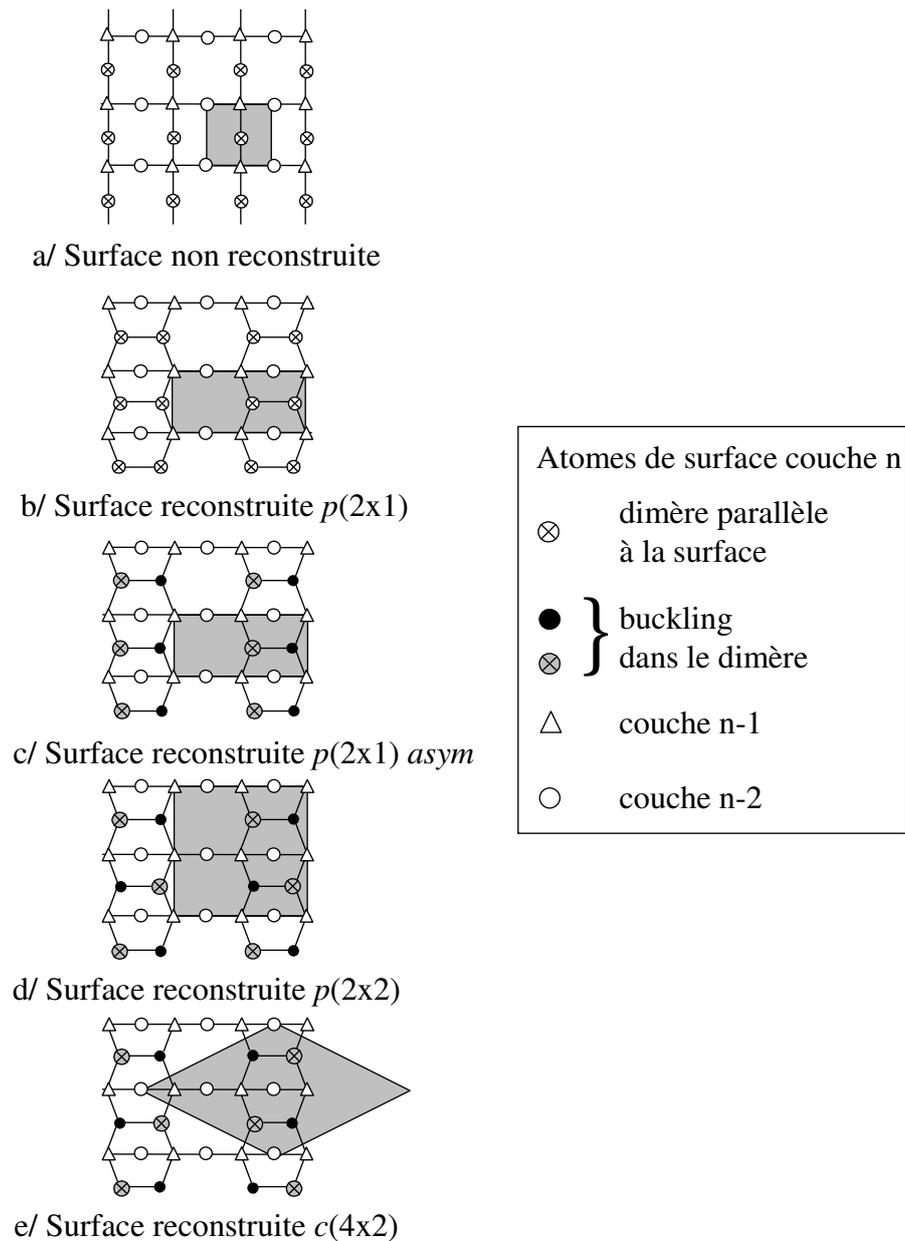


Figure I. 10 : Reconstructions des surfaces de silicium les plus fréquemment rencontrées [114].

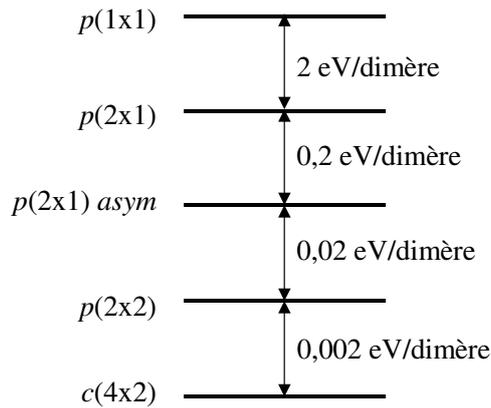


Figure I. 11 : Stabilité énergétique des surfaces de silicium [114].

Les surfaces des substrats observées expérimentalement [92, 117, 118] et les plus fréquemment utilisées [119-123] dans les simulations à petite ou à grande échelles sont les surfaces reconstruites (2x1).

Cependant, cette reconstruction est incapable d'apparenter complètement les liaisons pendantes de la surface, ce qui confère des propriétés particulières à la surface notamment celles liées à la chimisorption.

I.3.4 Les mécanismes initiaux à faible recouvrement

Nous présentons ici l'état de l'art suivant une perception chronologique du mécanisme de l'oxydation du substrat de silicium.

I.3.4.1 Les sites réactionnels du substrat initial

Une des techniques expérimentales qui permet d'observer localement et d'identifier les sites réactionnels sur la surface de silicium est la microscopie à effet tunnel (STM). Par une technique de balayage à proximité d'un substrat à l'aide d'une sonde, c'est-à-dire une pointe métallique, la densité électronique des états libres ou occupés des atomes de la surface est mesurée localement pour reconstituer la topographie de la surface. Une tension est appliquée entre la pointe et la surface. Cette tension peut être positive ou négative, suivant que l'on mesure des états inoccupés ou des états occupés de la surface : les électrons circulent alors de la pointe vers la surface ou de la surface vers la pointe respectivement, un courant tunnel est ainsi créé. En maintenant le courant tunnel constant, la surface est balayée puis reconstituée (une autre technique similaire, consiste à garder constante la distance pointe-surface). Les mesures STM sont réalisées dans une enceinte ultra-vide pour s'affranchir de toutes sortes de contaminations. Il faut spécifier que cette technique expérimentale permet d'identifier « uniquement » les premières étapes de l'oxydation, car dès que la surface est recouverte d'une monocouche d'oxyde, la résolution à l'échelle nanométrique est perdue.

Aux tous premiers stades de l'oxydation d'une surface de silicium Si(111), il a été identifié très tôt que l'oxydation se déroule sur les atomes les plus en surface. La configuration possédant deux atomes d'oxygène, un incorporé en liaison arrière et le second en position brin, est la configuration la plus probable, devant les configurations à un seul atome d'oxygène (en liaison arrière ou incorporé dans le dimère) qui existent mais ne sont pas majoritaires [124-126].

Sofield [2] met en évidence que les sites de réaction lors de l'oxydation sont uniformément répartis sur la surface et qu'ils ne dépendent pas de la présence ou non de défauts sur celle-ci. Les défauts les plus fréquemment rencontrés sur ce type de surface sont les dimères manquants. Après cette première réaction d'absorption en surface, l'oxydation continue aux abords des parties déjà oxydées.

I.3.4.2 L'adsorption de l'oxygène atomique et moléculaire

Dans la littérature, depuis une vingtaine d'années, l'adsorption de l'oxygène aussi bien moléculaire qu'atomique a été considérablement étudiée, expérimentalement [127-130] et théoriquement.

Les calculs théoriques *ab initio*, puis de DFT à partir de 1990, y ont alors largement apporté leur contribution. Dès 1990, Miyamoto et Oshiyama [120, 131] observent déjà le caractère dissociatif lors de l'adsorption d'une molécule d'oxygène quand celle-ci se fait au-dessus d'un dimère de la surface. De plus, ils affirment et confirment des travaux précédents de calculs *ab initio* [132] notamment que la position pontée est la position la plus favorable et la plus probable énergiquement pour l'atome d'oxygène sur une surface de silicium.

L'étude de Widjaja et Musgrave [123] supporte l'idée acquise expérimentalement [129, 130] qu'il existe un état de préadsorption avant que les atomes d'oxygène ne soient pleinement incorporés dans la surface de silicium : l'oxygène moléculaire adsorbé est donc un intermédiaire dominant dans les tous premiers stades de l'oxydation.

Le travail complet et remarquable de Koichi Kato [119, 133, 134] montre également que l'adsorption de la molécule d'oxygène est dissociative dans le sens où les atomes d'oxygène sont dissociés, puis incorporés pleinement dans la surface et qu'il n'existe pas de barrière d'activation apparente pour incorporer ces atomes : les sites préférentiels d'adsorption résultant de cette dissociation sont alors les atomes d'oxygène incorporés dans les liaisons Si-Si formant des ponts Si-O-Si, en position de dimère ou de liaison arrière. Ces positions sont les plus stables énergiquement pour un seul atome d'oxygène [121, 135, 136]. Koichi Kato révèle aussi que le caractère dissociatif associé à une incorporation directe et complète des atomes d'oxygène dans les liaisons arrières, est uniquement observé pour des positions particulières d'arrivée de la molécule d'oxygène. Il existe ainsi une faible probabilité pour qu'une molécule d'oxygène soit à la fois directement et complètement incorporée dans les liaisons Si-Si de la surface. Cette faible probabilité est liée à des « canaux étroits » comme définis par Koichi Kato et Heiji Watanabe [134, 137], en termes de position et d'orientation de la molécule d'oxygène arrivant au-dessus de la surface. L'oxydation des liaisons Si-Si se fait alors en deux étapes sans barrières apparentes. Le rôle du spin de la molécule d'oxygène est également détaillé dans cette étude théorique : avant de se chimisorber la molécule d'oxygène doit subir une transition de l'état de spin triplet à l'état de spin singulet, confirmé par les études de Widjaja [123] et Fan [138]. Cette conversion crée une barrière qui pourrait expliquer le faible pouvoir de « collage » des molécules d'oxygène sur la surface observé expérimentalement [139-141].

Uchiyama *et al.* [122, 135] par dynamique moléculaire proposent trois positions stables ou métastables dans le cas de l'oxygène atomique. Ces structures sont présentées sur la Figure I. 12.

- la position en liaison arrière d'un dimère de surface étant la plus stable présentant des liaisons asymétriques,
- suivie par la position en dimère (0,12 eV moins stable),
- et la position de brin.

D'autres structures possédant deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur un seul atome de silicium de la surface et en position de pont peroxy Si-O-O-Si ont également été identifiés comme structures résultantes de l'adsorption de l'oxygène moléculaire sur la surface du substrat de silicium (Figure I. 12).

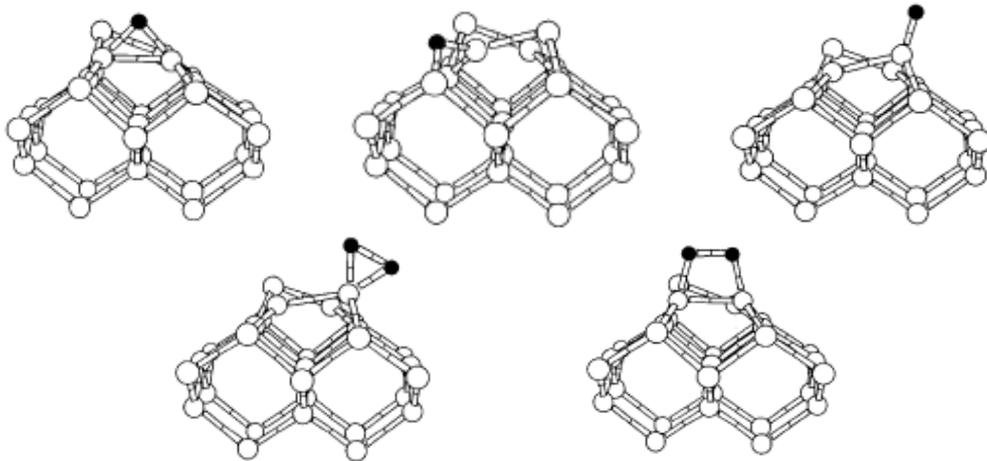


Figure I. 12 : Structures obtenues après adsorption d'une molécule d'oxygène sur une surface de silicium (les atomes de silicium sont en blanc) identifiées par Uchiyama *et al.* [122]. Les atomes d'oxygène en noir sont respectivement incorporés : dans une liaison dimère, dans une liaison arrière, un atome d'oxygène positionné est en brin, deux atomes d'oxygène sont positionnés en brin sur un seul atome de silicium et les deux atomes d'oxygène forment un pont peroxy.

Quand on s'intéresse à la stabilité des structures comportant deux atomes d'oxygène dissociés suite à la chimisorption, la structure la plus stable obtenue est celle avec un atome d'oxygène en dimère et le deuxième atome en liaison arrière du dimère de surface [117, 123, 135] similaire à la configuration la plus stable pour un substrat non reconstruit Si(111) avec un atome en liaison arrière et un atome en brin au-dessus de la surface [124, 142].

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge couplée à des calculs *ab initio* par comparaison des spectres théorique et expérimental ont permis d'identifier les configurations et les positions des atomes d'oxygène sur la surface [78, 143-145]. Notamment, Yves J. Chabal et ses collaborateurs [117] ont identifié expérimentalement une nouvelle configuration appelée « silanone », par spectroscopie InfraRouge *in situ* couplée à des calculs théoriques sur les modes de vibrations. Cette espèce apparaît comme étant un nouvel élément essentiel à la compréhension de l'oxydation initiale du silicium.

La silanone représentée sur la Figure I. 13 sous deux de ses formes consiste en l'agglomération de deux atomes d'oxygène autour d'un seul atome de silicium d'un dimère de la surface : ces deux atomes d'oxygène sont stabilisés, le premier en liaison arrière et le second en position de brin (sur la Figure I. 13 à droite, les liaisons Si-O formant le dimère

sont asymétriques, la liaison Si-O la plus à droite est en réalité cassée). La liaison dimère dans cette structure est brisée.

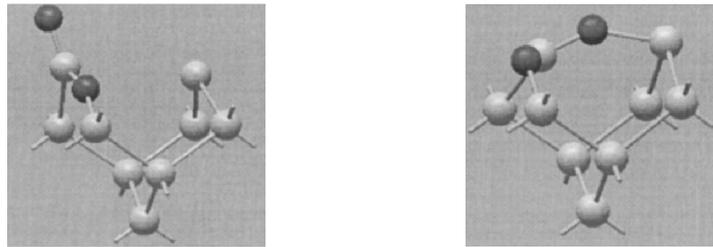


Figure I. 13 : La structure silanone comme définie par Yves J. Chabal [117]. Les atomes d'oxygène sont en noirs et les atomes de silicium sont en gris.

A.M. Stoneham [146] démontre que le contrôle de l'état de charge de l'oxygène moléculaire et atomique est capital dans l'étude des films fins d'oxydes. C'est un paramètre à prendre en considération afin d'améliorer la qualité de l'oxyde formé, ce qui a son importance dans le contexte actuel.

Il a été démontré que lorsqu'un ou plusieurs atomes d'oxygène sont incorporés dans la surface ou dans le substrat, des transferts de charges importants affaiblissent les liaisons proches environnantes [147]. Ces transferts de charge apportent des modifications notables pour les arrivées des molécules qui vont suivre : il y a une délocalisation des électrons des voisins environnants sur les dimères adjacents, qui vont influencer l'adsorption de la nouvelle molécule arrivant à proximité. Ce type d'étude a été réalisé par Widjaja [148] dans le cas de l'adsorption de molécule NH_3 sur un substrat de silicium.

I.3.4.3 Les diffusions

L'oxydation repose sur la dissociation de l'oxygène moléculaire, l'adsorption, l'incorporation des atomes d'oxygène dans les couches les plus hautes, mais aussi sur les diffusions de l'oxygène atomique, qui créent et brisent des liaisons entre les atomes d'oxygène et de silicium près de la surface et à l'interface.

Les diffusions ont été considérées dans de nombreuses études, par exemple la diffusion de l'espèce oxydante dans la silice par l'intermédiaire de structures peroxy Si-O-O-Si [146, 149-153], ou à l'interface [154], avec des techniques Monte Carlo ou par dynamique moléculaire grâce à des structures avec des atomes d'oxygène tricoordinés [155, 156], toutes utilisant des oxydes de silicium déjà formés sur le substrat. D'autres encore, comme Lee [157] ont étudié la migration en chaîne de $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_9$.

De même, quand l'oxyde est déjà présent sur le substrat de silicium, Akiyama [154] affirme qu'après la diffusion de l'oxygène moléculaire dans la silice, c'est la réaction de l'oxygène atomique qui a lieu. La réaction de l'oxygène atomique est très exothermique et énergiquement la plus favorable, surtout sur les liaisons les plus en surface. La contrainte à l'interface, pour Kageshima [158], joue un rôle important dans les mécanismes microscopiques de la réaction interfaciale. Ainsi le pont peroxy Si-O-O-Si présent dans la silice, n'a plus lieu à l'interface. La réaction se fait avec l'oxygène atomique et permet de former deux liaisons Si-O, énergiquement plus favorables que la conservation du pont peroxy Si-O-O-Si [159].

Koichi Kato [134] a étudié la diffusion d'un atome d'oxygène en dimère vers une liaison arrière par l'intermédiaire de la position en brin : il apparaît alors que la diffusion des atomes d'oxygène suite à la chimisorption dissociative se fait sans barrière d'activation tout du moins dans la première couche [119, 137] ; le processus exact est une première réaction d'adsorption

avec la surface sans barrière énergétique qui n'attaque pas les liaisons arrières, puis la diffusion des atomes d'oxygène dissociés dans la première couche. Ces migrations possèdent en réalité de faibles barrières énergétiques mais compte tenu du gain d'énergie acquis lors de l'adsorption sur la surface, ces barrières apparaissent comme inexistantes.

Il en va autrement pour la diffusion vers les couches les plus profondes. Contrairement aux idées reçues, Jiang [160] prouve que le point le plus difficile à franchir dans le cas de diffusion dans le volume, appelé point de col, ne se situe pas exactement au « centre » de la liaison Si-Si, mais lorsque l'angle $\text{Si}_1\text{Si}_2\text{O}$ forme un angle de 78° , car il est nécessaire de briser une liaison Si-O. La diffusion requiert alors des barrières énergétiques plus importantes comme le confirment les études de Kato *et al.* [134, 137].

L'augmentation de la température lors de l'oxydation thermique a pour effet de faciliter la diffusion des atomes d'oxygène grâce à la présence des liaisons pendantes sur la surface. Le résultat est une agglomération rapide des oxygènes [144, 161]. Pour Ramamoorthy, [162] la difficulté quant à la compréhension de la diffusion des atomes d'oxygène, vient du fait qu'il faille briser, recréer, recombiner les liaisons. Il ne suffit pas de voir la diffusion comme un simple saut d'une liaison Si-Si à une autre liaison Si-Si. Il faudrait pouvoir étudier chaque migration suivant sa configuration de départ et d'arrivée, mais différencier le cas d'une diffusion d'interface ou d'une diffusion dans le volume de silicium.

I.3.5 L'oxydation couche par couche et la croissance latérale

Il est admis par la communauté scientifique que l'oxydation d'un substrat de silicium progresse monocouche par monocouche [2, 103, 137, 163-168]. Dans ce processus d'oxydation en profondeur, l'ordre à l'interface est perdu en apparence et la rugosité augmente avec la progression de la croissance [164]. Cependant, ce changement de rugosité est observé périodiquement, c'est-à-dire que la rugosité augmente puis disparaît, pour ensuite augmenter à nouveau comme il a été observé par Hattori [165] et par Teramoto [166]. Cette périodicité a également été remarquée par Fujita lors d'une étude de microscopie électronique de Réflexion (SREM) [163] où une image de l'interface est obtenue en fonction de la durée d'oxydation : l'observation de ces images a mis en évidence une périodicité attribuée au changement régulier de l'orientation de 90° des liaisons pendantes. L'interprétation de ce type d'images peut être expliquée par la progression de l'oxydation couche par couche.

H. Watanabe [137] propose un modèle d'oxydation couche par couche suite à des expériences SREM couplées à des images STM. Ce modèle est schématisé sur la Figure I. 14.

Tout d'abord, il y a une chimisorption sur les sites réactionnels sur la couche supérieure de la surface correspondant à la nucléation d'îlots d'oxyde (Figure I. 14 a). Ensuite, la croissance de ces îlots se fait latéralement (Figure I. 14 b). Finalement, la coalescence des îlots permet la formation d'une interface plate (Figure I. 14 c). Ce modèle explique correctement la périodicité de la rugosité augmentant puis diminuant régulièrement. Par suite, les atomes des couches du haut se déplacent, migrent vers les liaisons plus basses des couches inférieures, (Figure I. 14 c) et une nouvelle couche du substrat de silicium s'oxyde (Figure I. 14 d) par le même schéma décrit ci-dessus (Figures I. 14 a, b, c).

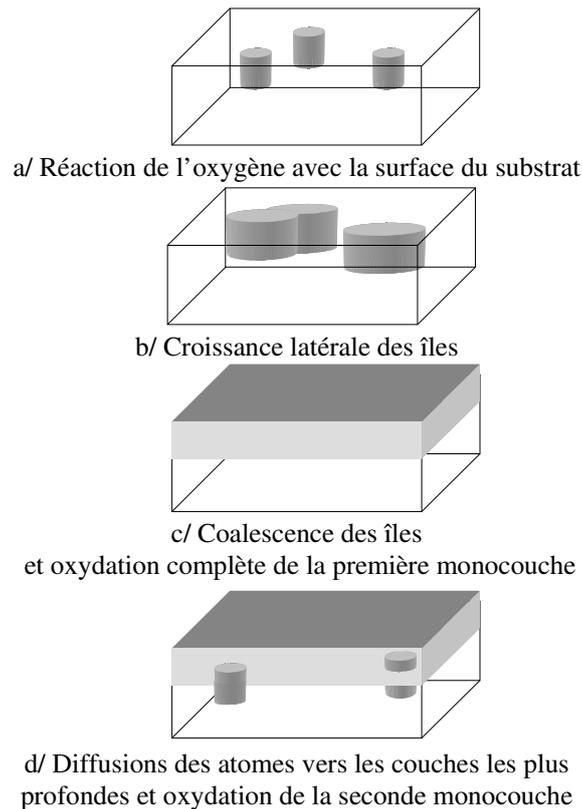


Figure I. 14 : Schématisation de la propagation de l'oxydation latérale et couche par couche [166].

T. Watanabe [167] montre également par simulation de type Monte Carlo que la seule prise en compte du schéma énergétique est insuffisant pour reproduire l'oxydation couche par couche, il faut aussi considérer les cinétiques de réactions des multiples diffusions des atomes pour obtenir un modèle simulant de façon efficace l'oxydation couche par couche.

La croissance latérale des îlots lors de l'oxydation a été observée expérimentalement par Pi [92]. Il observe aussi très tôt dans l'oxydation des états d'oxydation du silicium Si^{4+} même à très faible recouvrement. De là, il montre que les îlots d'oxyde se forment localement jusqu'à atteindre une monocouche. Après ce début de nucléation, l'îlot formé croît latéralement.

I.3.6 La décomposition de l'oxyde et la désorption de SiO

Dans les procédés de fabrication et de croissance de l'oxyde, il est observé la présence de molécules volatiles SiO . Il est donc également important de pouvoir caractériser et comprendre la formation de ces molécules SiO pour comprendre la formation de l'interface Si/SiO_2 [169].

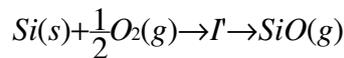
Deux régimes d'oxydation existent en fonction de la température du substrat de silicium et de la pression partielle en oxygène, appelés « oxydation active » et « oxydation passive ». Il n'existe pas de transition réelle ni de liaison entre ces deux modes « actif » et « passif » d'oxydation, mais il existe une zone commune de transition où les deux régimes d'oxydation existent.

Deux produits de réaction sont alors formés :

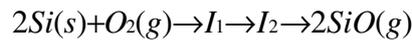
- La formation et la croissance d'un film d'oxyde de silicium SiO_2 sur la surface lors de l'oxydation dite « passive » pour des températures hautes et des basses pressions.
- En baissant la pression d'oxygène, l'oxydation « active » devient prédominante et des molécules SiO volatiles se forment entraînant une gravure réactive de la surface de silicium par la réaction $\text{Si}(s) + \text{O}(g) \rightarrow \text{SiO}(g)$. Dans cette équation, l'atome d'oxygène est le produit de l'adsorption dissociative d'une molécule d' O_2 .

En suivant ce schéma d'oxydation active, les atomes d'oxygène peuvent extraire des atomes de silicium du réseau cristallin en désorbant des molécules volatiles SiO :

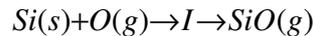
Dans le cas de l'oxygène atomique, les résultats expérimentaux affirment que la désorption a lieu grâce à un intermédiaire I' suivant la réaction :



Il a été démontré que pour le cas de l'oxygène moléculaire [139, 170, 171], la désorption de la molécule SiO se fait en deux étapes :



Ces équations pour l'oxygène atomique et moléculaire peuvent être résumées en une seule :



La désorption se fait par un intermédiaire noté I , que l'atome d'oxygène se trouve initialement en configuration de dimère ou de liaison arrière. Les travaux de Engel, Engstrom, Bonser et Nelson [139, 170, 171] ont suggéré que cet intermédiaire I était de forme silanone, i.e. une espèce $\text{Si}=\text{O}$ présentant une position de brin.

Yu et Eldridge [172] ont observé expérimentalement que la molécule d' O_2 réagit avec la surface pour former un intermédiaire I non volatile sans pouvoir décrire sa structure ni son état chimique avant de se désorber de la surface sous la forme de molécule SiO . De plus, Uchiyama *et al.* [122] ont montré théoriquement que la désorption se fait à partir du dimère ou de la liaison arrière (intermédiaire I_1) par la configuration brin (I_2). Ainsi Hoshino [173] définit cet intermédiaire I_2 comme un « état prédésorbé ». De là par des calculs théoriques, différentes valeurs relatives à la désorption de la molécule SiO ont été proposées : pour Uchiyama [122], l'énergie de désorption est estimée à 2,8 eV, valeur très proche de celle de Widjaja [123], alors que Hoshino [173] propose 1,9 eV. La différence constatée entre ces valeurs est à associer aux différents paramètres de calculs utilisés. Ces études ont été réalisées par des méthodes de cluster et se limitent au simple cas d'état d'oxydation du silicium Si^{1+} .

Il a été démontré que l'oxygène atomique est très réactif avec le volume ou la surface, impliquant une redistribution des charges jusqu'à casser des liaisons Si-Si localement [174]. Enta [175] par spectroscopie photoélectronique *in situ* en temps réel, s'intéresse aux cinétiques de composition des différents états d'oxydation pour des oxydes ultra fins. Il observe la décomposition par un mécanisme d'arrachage d'un atome de silicium avec la formation intermédiaire d'une liaison Si-O sur la surface où l'atome d'oxygène est non ponté.

I.3.7 Les modèles d'interface à plus fort recouvrement

Savoir recréer pas par pas l'interface et modéliser sa formation est le point le plus important dans la compréhension de l'oxydation à l'échelle atomique, mais c'est celui qui demande le plus d'effort.

Cependant, peu de données et d'idées communes existent sur ce domaine précis, car il est difficile de considérer et de reproduire toutes les conditions expérimentales et cinétiques du processus d'oxydation.

De plus, l'oxyde de silicium connu sous le nom de silice, cristallise sous différentes formes [176] : de nombreuses phases sont répertoriées dont les trois formes principales sont le quartz, la tridymite et la cristobalite, chacune correspondant à des conditions d'équilibre de températures et de pressions bien définies, possédant chacune un domaine de stabilité thermodynamique déterminé (Figure I. 15). A titre d'exemple, à température et pression ordinaire, le quartz est stable, alors que la tridymite et la cristobalite sont métastables. La tridymite et la cristobalite sont les deux formes cristallines les plus trouvées pour les structures des oxydes thermiques, formées par des empilements de tétraèdres SiO_4 . Cette multitude de phases de la silice provient de la grande modularité de l'angle de liaison Si-O-Si de 120° à 180° [39, 176, 177].

Toutes ces phases existantes sont à l'origine du désaccord sur la structure exacte de l'interface. De nombreux modèles ont été alors proposés pour tenter de caractériser l'interface et la zone de transition.

Expérimentalement, les spectres obtenus par Shimura [178] sont corrélés à la phase pseudo-cristobalite de la silice, ou au contraire par microscopie de transmission électronique, Ourmazd [62] observe une phase tridymite d'épaisseur de 5 \AA à l'interface. Cette phase tridymite a été plusieurs fois proposée dans les résultats des simulations obtenus par Dynamique Moléculaire ou par des techniques Monte Carlo [179, 180]. Par des calculs théoriques, Kageshima [158] trouve une structure d'interface Si/SiO₂ de type quartz à condition de retirer des atomes de silicium à l'interface.

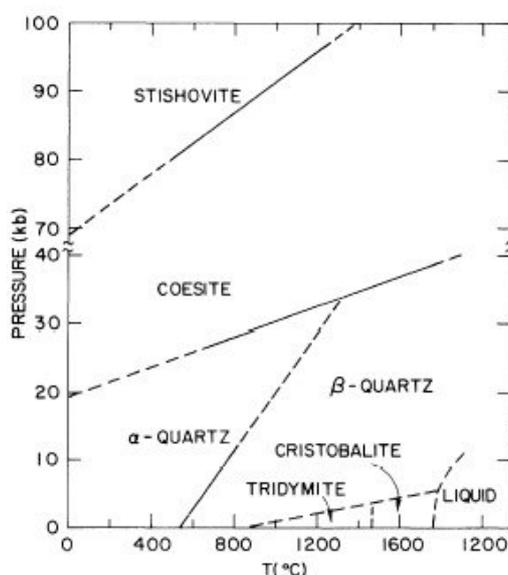


Figure I. 15 : Diagramme de phases P et T de la silice [181].

Les calculs seuls de DFT sont désormais insuffisants et il convient de les associer à des simulations se plaçant à des échelles plus larges dans le cadre de stratégie multi-échelles [57]. L'oxydation est décrite comme un procédé dans lequel plusieurs espèces d'oxygène de diverses charges réagissent [153, 182]. La réaction de l'oxygène à l'interface Si/SiO₂ a été l'objet de nombreuses études [156, 183, 184].

Dans des études théoriques, A. Pasquarello *et al.* [94, 180] « attachent » une phase tridymite sur un substrat, système sur lequel ils appliquent de la Dynamique Moléculaire *ab initio*. Après avoir laissé évoluer le système, ils observent l'oxydation de trois couches de substrat de silicium par diffusion des atomes d'oxygène dans le substrat. Le modèle reproduit efficacement la quantité, la distribution et la localisation des états partiellement oxydés Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺. Ils mettent aussi en avant la présence d'atomes d'oxygène tricoordinés, caractérisés comme un état métastable. Cet état tricoordiné est alors vu comme un état médiateur nécessaire pour qu'une liaison Si-Si se casse dans la diffusion. Par étude de la réaction de la molécule d'oxygène à l'interface [184], l'oxygène moléculaire diffuse en réalité à travers l'oxyde pour réagir à la surface du substrat de silicium résultant en la formation de liaisons Si-O-Si à proximité de ce substrat par l'intermédiaire de ponts peroxy Si-O-O-Si. La molécule d'oxygène se dissocie uniquement à l'approche de la surface, alors qu'elle diffuse dans son état moléculaire dans la silice. L'oxydation est alors gouvernée par les diffusions. Ils apportent aussi la preuve de l'existence de transferts de charge fragilisant les liaisons et favorisant l'insertion des atomes d'oxygène dans ces liaisons. Ce phénomène avait déjà été observé auparavant [174].

Une étude récente de Yamasaki [185] compare trois des phases cristallines de la silice en les « attachant » à un substrat de silicium pour créer l'interface comme dans la simulation de A. Pasquarello. Il teste ainsi la cristobalite, le quartz et la tridymite, puis applique sur les systèmes obtenus une dynamique moléculaire. La structure la plus énergiquement favorable est la phase tridymite pour des films très fins (~7 Å) alors que pour des films plus épais c'est le quartz qui est favorisé. La phase cristobalite est de toute façon écartée car elle est la plus instable quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde formé à cause de la trop grande disparité entre le silicium cristallin et la phase cristobalite. Le problème de Yamasaki est qu'il n'observe pas dans son modèle les états intermédiaires d'oxydation Si¹⁺ et Si³⁺ et n'observe que des Si²⁺.

C'est le problème majeur de ce type d'étude consistant à fixer une phase d'oxyde formé sur le substrat de silicium. Ces simulations ne sont pas le reflet de la réalité car toutes les incorporations initiales, les cassures et les reformations de liaisons par la migration des atomes sont complètement occultées. Effectivement, les résultats obtenus ne sont pas le produit de mécanismes réactionnels réels : cette méthode est ainsi très artificielle puisque l'oxyde est déjà intégralement formé quand on le fixe sur le substrat et de plus, pour mieux adapter les deux systèmes l'un sur l'autre, il est nécessaire de retirer ou d'ajouter « à la main » des atomes d'oxygène à l'interface.

Ng [155] construit l'interface par une méthode de Monte Carlo basée sur la minimisation énergétique. Cependant, dans leur système ils n'observent pas de variation du nombre des espèces au cours de la simulation et le nombre d'oxygène reste constant. Cependant, les différents degrés d'oxydation des atomes de silicium sont correctement localisés dans ce modèle, i.e. les degrés Si¹⁺ et Si²⁺ se trouvent à proximité du réseau cristallin et les degrés Si³⁺ se répartissent également dans la phase amorphe. Comme nous l'avons signalé dans les paragraphes précédents, l'aspect diffusionnel cinétique dans ce genre de simulation doit être pris en compte [167].

De manière relativement proche, T. Watanabe [167, 186, 187] a construit un modèle efficace et a déterminé la structure de l'interface en insérant les atomes d'oxygène monocouche par monocouche selon le procédé d'oxydation couche par couche. Les systèmes obtenus sont ensuite relaxés puis subissent une dynamique moléculaire. Ces simulations apportent la preuve de l'influence des terrasses sur la surface et du contrôle précis nécessaire lors de la préparation pour la réalisation de couche d'oxyde. L'épaisseur de la zone de transition obtenue lors de ces simulations est de 1 à 1,3 nm, avec des angles Si-O-Si plus fermés à proximité de la surface. Ce modèle reproduit également correctement les sous oxydes. La formation d'îlots non reproduite est la principale lacune de ce modèle.

Y. Tu et J. Tersoff [188, 189] dans leurs simulations à grande échelle de type Monte Carlo basées sur la minimisation en énergie, obtiennent l'ordre cristallin observé dans l'oxyde à l'interface sans pouvoir identifier explicitement la phase exacte observée. Ils proposent cependant la phase tridymite comme une explication à la structure d'oxyde obtenue après leur simulation. Cette couche observée possède une épaisseur de quatre couches puis le SiO₂ obtenu sur cet oxyde cristallin, est amorphe. L'existence des états de sous oxyde à l'interface est également obtenue. Finalement, Y. Tu et J. Tersoff affirment que la croissance est possible par association d'événements locaux et non pas de mécanismes à longue portée.

Yamasaki [190] propose une autre stratégie « manuelle » statique qui peut par conséquent être contestée mais qui possède malgré tout des aspects stratégiques importants pour la compréhension de la formation de l'interface. Atome par atome, les oxygènes sont introduits dans les liaisons Si-Si de la surface du substrat de silicium, l'énergie de la nouvelle configuration obtenue par chaque insertion est calculée. Il procède ainsi pour un atome d'oxygène jusqu'à 16 atomes introduits dans la surface, simulant à la fois le faible recouvrement et les premières étapes de germination. Pour un atome d'oxygène, il observe les résultats communément admis comme quoi un atome d'oxygène en liaison arrière est plus stable que dans le dimère et l'oxydation dans la première couche est plus favorable que dans la seconde couche à faible recouvrement. Pour oxyder la seconde couche, il observe qu'il est préférable de créer des ponts plutôt que d'incorporer les atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si. Il relève les configurations les plus stables en fonction du nombre d'atomes présents sur la surface et prédit suivant la quantité d'atomes incorporés dans la surface, où l'oxydation va se produire.

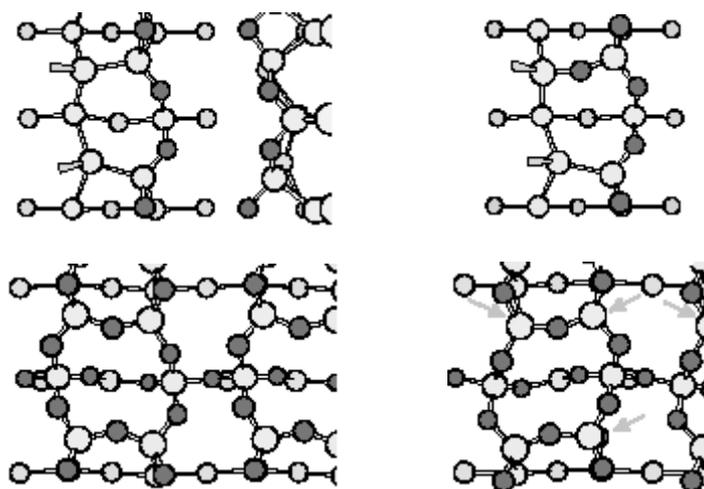


Figure I. 16 : Comme définies par Yamasaki [190], en haut, deux structures comportant un pont *sBO* entre deux dimères de la surface et en bas, deux structures comportant chacune un pont *bBO* dans le canal. Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en blanc.

Ainsi, à partir de trois atomes sur la surface, il est favorable de créer un pont Si-O-Si entre deux dimères à condition que les liaisons arrières soient oxydées et que la distance entre les dimères soit réduite. Il appelle ce type de configuration « *sBO* », créant des chaînes Si-O-Si tout du long du rail de dimères (Figure I. 16). Par la suite, toutes les structures possédant ce pont *sBO* sont les plus stables. Il soulève également l'importance des centres P_{b0} , type de défauts d'interface présents dans le substrat de silicium lors de l'oxydation, dus à la création de chaîne et de trimère de silicium. Ces centres P_{b0} ont également été observés par Umeda [191]. Grâce à ces défauts, il prouve que pour oxyder la troisième couche, il est nécessaire de créer un pont « *bBO* » dans le canal de la surface reconstruite, générant un centre P_{b0} dans la quatrième couche à cause de la contrainte présente en surface (Figure I. 16). Ce centre P_{b0} permet de libérer la tension présente à la surface. Puis la diffusion de ces centres est observée au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde car les nouveaux atomes d'oxygène arrivant dans le processus d'oxydation comblent ces centres qui diffusent ensuite en profondeur.

Tous ces résultats sont cohérents avec la croissance latérale des couches avant d'oxyder les couches les plus profondes. Cette méthode est contestable car dans ce cas aussi les configurations testées ne sont pas issues de dépôt de molécules d'oxygène. Certaines structures semblent posséder des barrières d'activation trop élevées pour être atteintes. Pour preuve considérons le cas à deux atomes, soit un faible recouvrement : la configuration la plus stable demande l'incorporation d'un des deux atomes en liaison arrière et le second doit être placé dans une liaison d'une couche plus basse située sous le dimère ! Cette position, vue sa situation dans le volume, ne peut pas être considérée comme un site réactionnel à faible recouvrement dans les tous premiers stades de l'oxydation alors qu'il est unanimement admis que la configuration existante la plus stable à deux atomes est celle possédant un atome d'oxygène dans une liaison dimère et la second en liaison arrière. La structure à deux atomes d'oxygène obtenue par Yamasaki est certainement la plus énergiquement favorable, mais celle-ci doit posséder une grande barrière d'activation et par conséquent, elle ne peut pas faire partie des structures observées aux tous premiers stades de l'oxydation.

La caractérisation expérimentale a fait de très nets progrès ces dernières années permettant de suivre précisément *in situ* les mécanismes microscopiques élémentaires liés à l'oxydation thermique d'un substrat de silicium. Le développement des moyens informatiques a aussi contribué largement à la compréhension des mécanismes difficiles à caractériser expérimentalement. Mais le lien entre les diverses techniques et méthodes utilisées n'est pas toujours explicite et est parfois difficile à établir.

I.4 Conclusion

Irrémédiablement, la miniaturisation concertée poursuit sa course afin de toujours produire des composants, des équipements de plus en plus innovants et de plus en plus performants.

Il paraît évident que le monde de la microélectronique se heurtera à un « mur » redouté depuis longtemps dans peu d'années. Que faire alors de l'oxyde de silicium ? Le règne de ce diélectrique omniprésent dans les composants touche-t-il à sa fin ?

Les réponses à ces questions ne sont pas simples. Les solutions proposées jusque là ne sont pas assez convaincantes pour faire oublier si vite l'oxyde de silicium. Le silicium et l'oxyde de silicium ne peuvent alors pas « disparaître » aussi aisément : tant qu'il n'y aura pas de solution réelle et efficace, leur utilisation associée aux techniques de croissance bien maîtrisées (couche uniforme, épaisseur contrôlée, sans défaut ...) est inévitable en microélectronique notamment dans le transistor. Le remplacement de l'oxyde de silicium par

d'autres oxydes entraîne de nouvelles études, de nouvelles techniques industrielles d'élaboration pas toujours efficacement contrôlées. En fait, les solutions auront-elles d'aussi bonnes propriétés que celles -remarquables- du SiO_2 ? Il est facile de concevoir de nouveaux « petits » transistors, mais est-il aussi facile de les introduire tous ensemble sur une seule et même puce ? C'est tout un pan de la microélectronique qu'il faut réviser, une révolution ...

Le contrôle précis de l'oxydation dans les techniques et les procédés à l'échelle atomique de la croissance s'avère donc primordial pour l'obtention de films de haute qualité.

De nombreux modèles, des études théoriques et expérimentales variées sur l'oxydation ont tenté d'identifier le déroulement de ce processus, mais aussi les diverses propriétés structurales et électroniques de l'interface, en vain ... Suivant les idées de chacun, l'oxydation se déroule à l'interface Si/SiO_2 à la surface du substrat, ou bien dans la zone de transition de sous oxyde. Même si un certain nombre d'idées semblent être acquises sur le comportement de l'oxydation, comme les sites réactionnels de la surface, la désorption de la molécule de SiO , l'oxydation couche par couche, la chronologie exacte et le mode de croissance du film pas par pas jusqu'à la structuration de l'oxyde semblent manquer. Effectivement, chaque méthode ou modèle donne un aspect réactionnel de l'oxydation, structural ou autre, sans jamais en présenter une idée générale et sans jamais vraiment présenter les premiers pas de l'oxydation. L'utilité de réussir à coupler l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques est alors capitale pour comprendre l'oxydation thermique du silicium.

Dans cet objectif de compréhension des mécanismes atomiques, notre étude a pour but de coupler plusieurs méthodes à différentes échelles de temps et de tailles, afin de couvrir à la fois le microscopique et le mésoscopique et d'identifier les mécanismes à partir de l'oxydation initiale d'un substrat de silicium jusqu'aux premiers stades de la structuration de l'oxyde. L'échelle macroscopique est aussi considérée dans le cadre de nos collaborations. Notre étude est ainsi menée suivant une démarche multi-échelles.

Chapitre II

Méthodologie

Ce chapitre présente les techniques numériques et expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse. Les techniques numériques employées qui sont la modélisation ab initio et la technique Monte Carlo cinétique, sont les premières à être décrites. Les données expérimentales sur lesquelles se sont basés ces travaux de thèse sont ensuite détaillées. Enfin, la démarche multi-échelles qui consiste à coupler, à relier et à imbriquer toutes ces méthodes couvrant différentes échelles est explicitée et justifiée.

Sommaire

II.1 Les méthodes quantiques à l'échelle nanométrique	55
II.1.1 L'équation de Schrödinger	55
II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	56
II.1.3 Méthode basée sur la fonction d'onde.....	57
II.1.4 Méthode basée sur la densité électronique.....	58
II.1.5 Les principales approximations.....	61
II.1.6 Les pseudopotentiels	62
II.1.7 Intérêt, succès et limites des méthodes quantiques	63
II.2 Les méthodes Monte Carlo à l'échelle microscopique	64
II.2.1 Monte Carlo Metropolis	64
II.2.2 Monte Carlo cinétique	65
II.2.3 Avantages et inconvénients des techniques Monte Carlo	66
II.3 Données expérimentales disponibles à l'échelle macroscopique	66
II.3.1 Particularité de l'observation de la silanone.....	67
II.3.2 Données de spectroscopie infrarouge.....	67
II.3.3 Données de Microscopie à Effet Tunnel.....	68
II.4 Notre démarche : l'approche multi-échelles	70
II.4.1 Intérêt d'une approche multi-échelles	70
II.4.2 Échelle nanométrique	71
II.4.3 Échelle mésoscopique	71
II.4.4 Échelle macroscopique.....	71
II.4.5 Hiérarchisation	72

II.1 Les méthodes quantiques à l'échelle nanométrique

Les études de chimie théorique sont devenues, depuis quelques dizaines d'années, un complément aux méthodes expérimentales en termes de validation, de prédiction et de caractérisation des propriétés physico-chimiques se déroulant à l'échelle atomique. Grâce à la puissance des ordinateurs en perpétuelle augmentation et au fort développement de centres de calculs, il est possible d'explorer et d'étudier de façon virtuelle la matière de systèmes de plus en plus étendus et complexes.

Les méthodes quantiques sont dites ab initio par opposition aux méthodes empiriques et semi-empiriques. Effectivement, ces méthodes à l'échelle atomique sont basées sur les propriétés fondamentales des atomes. Seul le numéro atomique des atomes constituant le matériau y est a priori pris en compte et est introduit dans les équations régissant ces méthodes. Les méthodes ab initio traitent explicitement les électrons et permettent d'obtenir ainsi les propriétés de structure électronique des systèmes étudiés.

Ici, il ne s'agit pas de faire un cours, ni un inventaire, mais de resituer brièvement l'évolution des méthodes quantiques ab initio vers la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.1.1 L'équation de Schrödinger

Quelle que soit la méthode de chimie quantique non relativiste utilisée, le principe est de résoudre, plus ou moins efficacement suivant la méthode, l'équation de Schrödinger. L'équation indépendante du temps dans le cas stationnaire s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{II. 1}$$

Où : H est l'opérateur hamiltonien du système
 Ψ est la fonction d'onde du système
 E est l'énergie totale du système

L'élément capital et primordial du calcul théorique est l'atome. Il faut par conséquent le modéliser le plus correctement possible. Un atome étant composé de noyaux et d'électrons, on peut donc considérer et interpréter convenablement ces deux composants en des termes bien distincts.

L'hamiltonien exact du système étudié comportant n noyaux et N électrons, se formule alors suivant l'expression :

$$H = T_n(P) + V_{nn}(R) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + T_e(p) \quad \text{II. 2}$$

Avec : T_n , l'énergie cinétique des noyaux
 V_{nn} , l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux
 V_{ne} , l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons
 V_{ee} , l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons
 T_e , l'énergie cinétique des électrons

p est le vecteur des $3N$ moments électroniques
 r est le vecteur des $3N$ positions électroniques
 P est le vecteur des $3n$ moments des noyaux
 R est le vecteur des $3n$ positions des noyaux

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

C'est une approximation adiabatique consistant à séparer les électrons du réseau nucléaire. Born-Oppenheimer [192] néglige le mouvement des noyaux du réseau devant le mouvement des électrons dans le réseau, car les électrons plus légers que les noyaux ($m_e/m_n = 1/1830$ avec m_e la masse de l'électron et m_n la masse d'un noyau) peuvent instantanément ajuster leur distribution spatiale lorsque les noyaux, plus lourds, changent de position. Cette approximation adiabatique est dite de Born-Oppenheimer.

La fonction d'onde s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\Psi(r; R) = \chi(R)\varphi(r; R) \quad \text{II. 3}$$

où $\chi(R)$ est la fonction d'onde pour les noyaux et $\varphi(r; R)$ est la fonction d'onde pour les électrons avec les noyaux fixés dans la position R . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger peut être résolue pour un ensemble fixe de noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \varphi(r; R) = E(R)\varphi(r; R) \quad \text{II. 4}$$

Et :

$$[T_n + E(R)]\chi(R) = E\chi(R) \quad \text{II. 5}$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, on utilise les unités atomiques $e = \hbar = m_e = 1$.

Suite à cette approximation, le problème lié à la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à la résolution du comportement des électrons dans un réseau de noyaux fixes. Cependant, la solution n'est pas évidente pour autant. L'équation ainsi formulée ne peut pas être résolue de manière exacte, excepté pour les systèmes simples hydrogénoïdes. Pour tout autre système, il s'avère alors nécessaire de faire des hypothèses, des simplifications, des approximations pour décrire les électrons en interaction.

Pour résoudre cette équation (II. 4), deux approches peuvent être distinguées :

- les méthodes utilisant la fonction d'onde Ψ ,
- les méthodes basées sur la densité électronique $\rho(r)$.

II.1.3 Méthode basée sur la fonction d'onde

II.1.3.1 Principe de la méthode Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [193] introduit la notion d'orbitales moléculaires et atomiques. Elle permet de décomposer la fonction d'onde multiélectronique Ψ en produit de fonctions monoélectroniques, appelées orbitales. Les mouvements des électrons dans cette approximation ne sont pas corrélés : chacun des électrons est décrit dans le champ moyen créé par les autres électrons. Le comportement d'un seul électron est ainsi soumis à un potentiel électronique moyen reproduisant l'effet de tous les autres électrons sur cet électron. Cependant le principe d'exclusion de Pauli, dérivant du principe d'antisymétrie, n'est pas pris en compte.

Pour « rectifier » ce défaut, l'approximation de Hartree-Fock [194, 195] décrit le système moléculaire avec une seule fonction d'onde, qui est une combinaison des fonctions d'onde de chaque électron et qui tient compte du spin des électrons et du principe d'antisymétrie. Dans cette approximation, en plus du champ moyen électrostatique, on retrouve l'interaction d'échange qui empêche deux électrons de même spin de se retrouver au même endroit. L'interaction d'échange contribue à diminuer largement l'énergie totale du système.

La méthode Hartree-Fock est une méthode variationnelle de résolution de l'hamiltonien :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II. 6}$$

Elle consiste à proposer des orbitales initiales, introduites dans les équations d'Hartree-Fock. Si les nouvelles orbitales améliorées sont différentes des précédentes, la procédure est répétée avec ces nouvelles orbitales jusqu'à la convergence. Quand la convergence est atteinte la méthode s'arrête : c'est une méthode auto-cohérente.

II.1.3.2 Les limites de la méthode Hartree-Fock

Malgré les résultats très convaincants obtenus grâce à cette méthode, l'énergie est surestimée. La limite de la méthode Hartree-Fock est en fait due à l'absence de prise en compte des effets de la corrélation électronique.

Ces interactions sont en réalité multiples et instantanées et même si elles sont petites par rapport aux autres termes de l'hamiltonien, elles ne sont pas négligeables. Des méthodes non développées dans ce manuscrit, appelées *Méthodes Post Hartree-Fock* ont permis d'améliorer les résultats comme par exemple :

- La méthode d'Interaction de Configuration (CI) est une méthode post Hartree-Fock incluant les corrélations électroniques [196, 197]
- La méthode de perturbation de Moller-Plesset (MP) inclut un terme d'excitation dans l'hamiltonien [197, 198]

Ces méthodes sont cependant très coûteuses en temps et en puissance de calculs et sont applicables uniquement pour le cas de petits systèmes.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) quant à elle est un bon compromis : elle traite la corrélation électronique de manière simple en terme d'approche méthodologique et à un relatif faible coût.

II.1.4 Méthode basée sur la densité électronique

Depuis plus de dix années, les calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité se développent et se répandent considérablement comme illustré sur la Figure II. 1. Entre 1990, année de l'apparition notable de la DFT dans les publications et l'année 2006, le nombre d'articles a été multiplié par 83 ([120, 123, 134, 146, 156, 184, 190, 199] parmi les plus répandus dans le domaine de l'oxydation) !

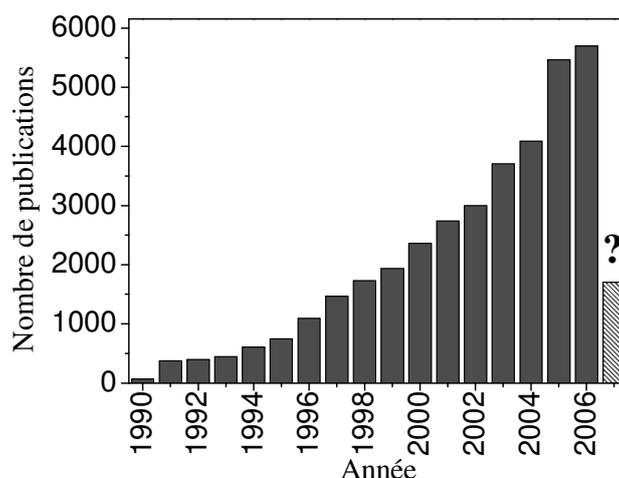


Figure II. 1 : Evolution du nombre de publications utilisant la méthode de la DFT en fonction de l'année de parution (Source : ISI Web Of Science [200]).

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une théorie exacte (c'est-à-dire sans approximation) traitant l'état fondamental d'un système et qui permet d'avoir un cadre pour la résolution des équations de Schrödinger. Elle a été introduite par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [201] et les équations de Kohn et Sham en 1965 [202].

II.1.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

- L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad \text{II. 7}$$

où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons. La densité électronique $\rho(r)$

est alors la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système.

Il existe alors une relation biunivoque à une constante additive près entre $V_{ext}(r)$ et ρ . La fonctionnelle de la densité électronique du système $F[\rho(r)]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système. Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte, c'est pourquoi il est nécessaire de recourir à diverses approximations.

- La densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour définir un système, mais comment savoir si la densité électronique utilisée est celle de l'état fondamental ? Pour cela, on utilise le principe variationnel : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum quand la densité $\rho(r)$ atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad \text{II. 8}$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

Reste à déterminer $F[\rho(r)]$. Formellement :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{II. 9}$$

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est décomposée en deux termes : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électrons.

II.1.4.2 Les équations de Kohn et Sham

Comme on ne connaît pas d'expression ni de T , ni de V_{ee} , Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes :

- Premièrement

$$T[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) \quad \text{II. 10}$$

où $T_S[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle. On ne connaît pas l'expression de T_S en fonction de $\rho(r)$, mais on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description en fonction des orbitales atomiques :

$$T_S[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \varphi_i(r) \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(r) \quad \text{II. 11}$$

où f_i sont les nombres d'occupation des orbitales avec $\rho(r) = \sum_i f_i |\varphi_i(r)|^2$.

- Deuxièmement

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad \text{II. 12}$$

où $E_H[\rho(r)]$ est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad \text{II. 13}$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II. 14}$$

où on définit le terme d'échange et de corrélation par l'expression :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]\} \quad \text{II. 15}$$

Dans $E_{xc}[\rho(r)]$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée « énergie d'échange ». L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb peut être réduite encore si les électrons de spins opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée « énergie de corrélation ». Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{xc}[\rho(r)]$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans T_S et E_H .

Finalement, la seule inconnue de notre problème devient le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout beaucoup plus petit que $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$, $T_S[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

On en déduit les équations II. 16, II. 17 et II. 18 de Kohn et Sham [202] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad \text{II. 16}$$

La densité électronique vaut alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II. 17}$$

Et le potentiel :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{\text{ext}} \quad \text{II. 18}$$

où : - $\varphi_i(r)$ sont les états à une seule particule.

- $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

La première équation du système d'équations de Kohn et Sham (II. 16) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini dans la troisième équation de ce système. Les fonctions d'onde alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ à N corps revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation exacte de $E_{xc}[\rho(r)]$, qui reste inconnue à ce jour.

II.1.5 Les principales approximations

Les fonctionnelles les plus répandues sont la LDA, l'Approximation de la Densité Locale et la GGA, l'Approximation du Gradient Généralisé.

II.1.5.1 L'Approximation Locale de la Densité

L'énergie d'échange et de corrélation est représentée dans ce cas par l'interaction des électrons dans un gaz homogène de densité constante. La densité est localement uniforme. Cette méthode dépend uniquement de la densité électronique en chaque point du système et est efficace dans le cas où cette densité électronique varie lentement dans le système. Selon le système étudié, cette fonctionnelle assez simple est capable de fonctionner efficacement. Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de la LDA [73, 203-207].

II.1.5.2 L'Approximation du Gradient Généralisé

La fonctionnelle du gradient généralisé [208] repose sur la densité électronique et sur son gradient, ce qui permet de mieux rendre compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique dans le nuage d'électrons que dans le cas de la LDA. Cette fonction tient compte des variations du système.

Cette méthode introduit grâce à une fonction locale de la densité et de son gradient les effets de la corrélation électronique, avec un coût moindre comparé aux méthodes Hartree-Fock. Les fonctionnelles GGA améliorent les résultats notamment pour les liaisons et par suite pour la géométrie complète du système avec toutes ses liaisons, qu'elles soient plus ou moins fortes. Ainsi, l'énergie totale est nettement meilleure [203, 209]. Elle présente l'avantage de prendre en compte la polarisation de spin notamment pour décrire efficacement les propriétés de l'oxygène.

Celles les plus utilisées sont les fonctionnelles proposées par Becke en 1988 (B88) [210], de Perdew et Wang en 1991 (PW91) [211, 212] ou encore Lee, Yang et Paar (LYP) [213].

L'étude et le développement de ces fonctionnelles représentent un vif intérêt dans le milieu de la recherche en physique et chimie théoriques.

II.1.6 Les pseudopotentiels

Jusqu'ici en résolvant l'équation de Schrödinger, nous nous sommes intéressés à un système d'atomes interagissant entre eux. Reste à savoir maintenant comment nous allons représenter chacun de ces atomes. Pour cela, nous allons utiliser ce que l'on appelle des pseudopotentiels.

Un atome est constitué de noyaux et d'électrons, ces derniers sont divisés en deux catégories :

- Les électrons de cœur : proches du noyau et fortement liés au noyau, aux orbitales très localisées et basses en énergie, peu sensibles à l'environnement et par conséquent ne participant pas dans la plupart des cas aux liaisons chimiques.
- Les électrons de valence : loin du noyau, aux orbitales peu localisées participant pleinement aux liaisons chimiques et de ce fait elles déterminent les propriétés physico-chimiques du système.

Ces électrons n'ayant ni les mêmes caractéristiques, ni la même fonction, Fermi eut l'idée de les distinguer pleinement et de se « débarrasser » des électrons de cœur pour ne considérer que les électrons de valence pour la participation à la liaison chimique. Ainsi, seules les orbitales les plus éloignées du noyau seront prises en compte pour la liaison chimique et les orbitales des électrons du cœur les plus proches du noyau sont incluses dans le potentiel du noyau : c'est le *pseudopotentiel*. Un atome initialement caractérisé par le système {noyau + électrons} sera alors représenté par le système {(noyaux + électrons de cœur) + électrons de valence}. L'atome d'oxygène (de numéro atomique $Z=8$) est représenté à titre d'exemple sur la Figure II. 2 : ici, les électrons de cœur sont au nombre de 2 et il y a 6 électrons de valence.

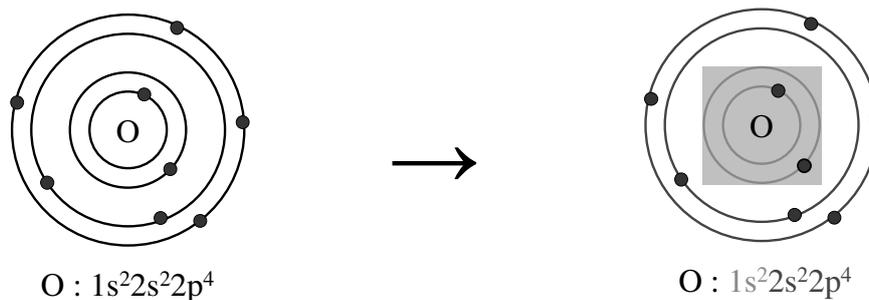


Figure II. 2 : Représentation de l'atome d'oxygène par application d'un pseudopotentiel.

Le rôle du pseudopotentiel est alors de décrire l'interaction entre les électrons de valence et le système composé du noyau et des électrons de cœur. L'atome ainsi modélisé remplace l'atome du matériau étudié.

L'utilisation des pseudopotentiels doit être contrôlée et maîtrisée car outre le fait de s'affranchir des électrons de cœur, ces pseudopotentiels déterminent le nombre d'ondes planes utilisées.

Dans le cas d'études de solides basées sur l'utilisation d'ondes planes, il existe divers pseudopotentiels plus ou moins coûteux en temps et en puissance de calculs :

- Les pseudopotentiels à « norme conservée », ils requièrent beaucoup d'ondes planes donc mènent à un calcul très lourd [214, 215].
- Les « Ultra doux » atteignant un nombre d'ondes planes suffisant [216].
- Les « PAW » avec un nombre d'ondes planes suffisant et incluant les électrons de cœur [217].

II.1.7 Intérêt, succès et limites des méthodes quantiques

En se plaçant à l'échelle atomique, noyaux et électrons y compris, il est désormais possible de comprendre, d'explorer la matière et la liaison chimique à une échelle très fine.

Les méthodes quantiques permettent de déterminer de façon très précise de nombreuses grandeurs (énergie du système, densité électronique,...); elles agissent comme des microscopes et permettent d'entrer dans la matière à des endroits précis là où le regard expérimental ne peut se porter. Ces nouveaux outils numériques peuvent donc être considérés véritablement comme une méthode de caractérisation et comparés à des expériences pour valider, seconder ou même précéder celles-ci :

- Modéliser : les méthodes quantiques permettent de reproduire des expériences plus ou moins complexes afin de comprendre plus finement la matière en se focalisant sur des mécanismes et des processus tels que les transferts de charge ou les énergies non accessibles lors de la manipulation expérimentale.
- Expliquer : les méthodes quantiques secondent les expériences, car même si dorénavant les techniques de caractérisation expérimentales sont de plus en plus précises elles ne peuvent pas reproduire des conditions extrêmes, reproductibles par les simulations numériques. Ces techniques explorant la matière vont jusqu'à l'obtention des mécanismes réactionnels élémentaires précis et détaillés, des structures intermédiaires. Elles permettent aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques réactionnels, donc d'avoir une vision temporelle de l'évolution d'un système.
- Prévoir : un nouvel intérêt pour ces méthodes quantiques est de définir de nouveaux matériaux bien avant toute recherche, ou tout développement et quelque fois même inexistant dans la nature et d'en extraire les propriétés physiques.

Cependant, les simulations quantiques sont limitées en taille, quelques centaines d'atomes au mieux et en temps de simulation (quelques picosecondes). Elles ne permettront donc que de décrire des mécanismes « locaux », c'est-à-dire par exemple un événement particulier au cours d'une réaction. Pour décrire un événement sur des tailles et des échelles de temps plus importantes, le passage à une méthode moins précise est obligatoire.

II.2 Les méthodes Monte Carlo à l'échelle microscopique

Les méthodes Monte Carlo traitent une échelle à mi-chemin entre la nanométrie et le macroscopique. Elles permettent d'obtenir des modèles de taille suffisamment étendue et des temps suffisamment élevés pour garantir une bonne fiabilité des diverses propriétés d'un système obtenues par ces simulations. Ces techniques font le lien entre les mécanismes isolés caractéristiques des méthodes quantiques à l'échelle atomique et l'échelle macroscopique car elles permettent de reproduire de manière détaillée et efficace les procédés expérimentaux. Depuis la détermination du nombre Π , première expérience stochastique recensée dans l'Histoire et grâce à l'apparition des ordinateurs à partir de 1945, dont la puissance et la rapidité ne cessent d'augmenter, les méthodes Monte Carlo sont de plus en plus utilisées dans de nombreux domaines de toutes sortes afin de résoudre des systèmes de manière stochastique aléatoire.

II.2.1 Monte Carlo Metropolis

Le but de ce paragraphe consiste à exposer le principe algorithmique de cette méthode.

La plus réputée des techniques Monte Carlo dans la physique est la technique « Monte Carlo Metropolis » du nom de son inventeur [218, 219]. Un réseau bidimensionnel de spins d'Ising en est l'illustration la plus répandue, l'objectif dans cet exemple étant d'obtenir le système le plus stable existant.

1. Partant d'une configuration initiale arbitraire, le système évolue suivant des règles établies. Le choix du Monte Carlo est de faire converger l'énergie totale du système vers une valeur maximale ou minimale suivant le cas considéré. Pour le modèle d'Ising, l'événement choisi pour tendre vers une convergence est le retournement du spin.
2. Un spin (appelé « site ») est choisi aléatoirement dans le réseau de la configuration initiale.
3. Si le retournement du spin élu (c'est-à-dire « l'événement ») permet au système de gagner de l'énergie, i.e. $\Delta E = E_{\text{nouvelle configuration}} - E_{\text{configuration initiale}} < 0$, alors le spin se retourne (on dit que « l'événement est réalisé »). Ce processus passe pour une évolution naturelle spontanée du système.
4. Dans le cas contraire, si $\Delta E > 0$, le Monte Carlo Metropolis plutôt que de refuser tout simplement l'événement, le soumet à un critère « d'Acceptance » notée A , c'est-à-dire une probabilité d'être accepté ou non, déterminée de manière statistique et par suite réaliste, par l'expression de Maxwell-Boltzman :

$$A = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{II. 19}$$

avec : k_B la constante de Boltzmann et T la température.

L'acceptance existe aussi pour $E < 0$, dans ce cas elle est égale à 1.

L'événement accepté est réalisé, puis un autre site est testé. La boucle ainsi formée est répétée jusqu'à ce que le paramètre considéré (l'énergie totale dans le modèle d'Ising) ait atteint la valeur ou la convergence souhaitée. Dans chaque boucle, c'est-à-dire dans chaque cycle Monte Carlo, les tirages aléatoires sont alors au nombre de 1 ou de 2.

Ce choix non draconien de ne pas écarter systématiquement les événements, permet de prendre en considération l'intégralité des mécanismes possibles dans un système, sans se limiter aux mécanismes les plus probables.

II.2.2 Monte Carlo cinétique

Nous ne décrivons ici que la méthode générale, les détails sur la structure et la génération du code étant fournis au Chapitre IV.

Considérer les évolutions de manière statistique, comme dans le cas des techniques de Monte Carlo Metropolis, ne permet pas de connaître le chemin donc la possibilité physique du passage d'une configuration à une autre. Un changement peut être accepté, alors qu'il peut être impossible physiquement de le réaliser.

Ces méthodes Metropolis sont prises en défaut lorsqu'il s'agit de rendre compte d'un système en évolution comme dans le cas de croissance de couches sur un substrat. Il ne s'agit plus alors d'accepter une configuration, mais d'en étudier les propriétés des mécanismes élémentaires en termes d'effets thermodynamiques et cinétiques d'un système.

La méthode de « Monte Carlo cinétique » ou « Monte Carlo en temps continu » a fait ses preuves pour simuler exactement le comportement de systèmes en évolution. Elle s'inspire du Monte Carlo Metropolis et possède surtout le grand avantage de n'oublier aucun mécanisme, car même ceux possédant les plus faibles probabilités sont testés. Ces techniques sont très utilisées pour suivre des mécanismes physiques comme l'épitaxie, l'évolution, la croissance de couches, la diffusion des atomes, ...

Dans ce cas, les mécanismes élémentaires sont vus comme des mouvements, au cours desquels l'atome passe par un point d'énergie maximum. Cette énergie est considérée comme une barrière à franchir pour l'atome pour pouvoir passer d'un état à un autre. Cette énergie d'activation E_{ac} est propre à chaque mécanisme élémentaire et donne la cinétique de chacun. Cette cinétique est reliée à une statistique par la loi d'Arrhenius donnant la probabilité λ par unité de temps de l'occurrence d'un mécanisme :

$$\lambda = \nu \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right) \quad \text{II. 20}$$

avec ν la fréquence de tentative (« attempt frequency » en anglais) estimée à 10^{14} Hz de l'ordre de la vibration du cristal solide. Seule l'énergie d'activation des mécanismes élémentaires est prise en considération pour gérer la cinétique de la simulation, la fréquence de tentative est considérée comme fixe dans ce travail. Il est important d'inclure cette fréquence de tentative car elle donne une caractéristique réelle temporelle à chaque mécanisme de l'ordre de $\frac{1}{\lambda}$, en opposition au temps arbitraire qui peut être généré par l'utilisation d'une autre forme de calcul de probabilité. De plus, ce temps est considéré comme la durée requise pour réaliser le mécanisme.

II.2.3 Avantages et inconvénients des techniques Monte Carlo

Le principal avantage de ces méthodes est de couvrir des échelles de temps et de taille plus grandes que les méthodes quantiques, tout en étant de faibles consommatrices de temps de calculs.

Les techniques Monte Carlo reflètent l'évolution exacte d'un système : à condition que la simulation soit réalisée de façon correcte et précise, le résultat final peut être comparé de façon directe à des expériences réelles et quelquefois peuvent s'avérer être non distinguables.

Le caractère stochastique du Monte Carlo peut être discutable dans le sens où le nombre aléatoire nécessaire à la conduite d'une bonne simulation Monte Carlo est généré par un ordinateur, par conséquent de manière intrinsèquement déterministe ! Cependant, l'utilisation de ces nombres pseudo-aléatoires présente un grand avantage : ils permettent de pouvoir reproduire exactement une même simulation à condition que les paramètres d'entrée restent inchangés d'une simulation à l'autre. Plus que tout autre argument, ces nombres aléatoires permettent de manière très précise de pouvoir sonder et étudier l'influence d'un seul paramètre sur un système.

Précédemment, nous avons abordé avec les calculs *ab initio* le concept de mécanismes élémentaires. Pour qu'une simulation Monte Carlo cinétique soit la plus réaliste possible, il convient de connaître *tous* ces mécanismes élémentaires susceptibles de se produire dans un système donné. Les mécanismes élémentaires doivent par conséquent être connus et minutieusement caractérisés. Par exemple, pour le cas du Monte Carlo cinétique l'énergie d'activation doit être connue pour chacun des mécanismes existants. L'algorithme Monte Carlo ne fait en effet que les utiliser ! Plus de mécanismes sont entrés et implémentés dans le code, meilleure est la capacité du Monte Carlo à reproduire la réalité.

Le travail en amont pour de telles techniques est de longue haleine. Il faut s'armer de patience, d'imagination, d'esprit critique et faire appel à diverses ruses pour réunir un catalogue le plus complet possible de mécanismes à implémenter dans le code Monte Carlo. Pour le cas du Monte Carlo cinétique, les énergies d'activation peuvent être trouvées dans la littérature, grâce à des calculs par méthodes quantiques ou par nos propres calculs quantiques, ou encore par des méthodes expérimentales.

II.3 Données expérimentales disponibles à l'échelle macroscopique

Les résultats à la fois théoriques et expérimentaux présentés dans le chapitre I de ce manuscrit constituent une base de données évidente aussi bien en termes de valeurs numériques mais aussi en termes d'inspiration de mécanismes réactionnels. Sur ces données, il faut cependant garder un esprit critique car certaines hypothèses ou conclusions sont sujettes à controverse.

Nous présentons ci-après deux méthodes de caractérisation expérimentale réalisées dans le cadre de collaborations. Ces deux méthodes sont utilisées dans la suite de ce manuscrit pour la compréhension de certains mécanismes et de certaines structures observés.

II.3.1 Particularité de l'observation de la silanone

Dans le chapitre I de ce manuscrit, nous avons déjà signalé l'importance de la structure silanone dans l'oxydation thermique d'un substrat de silicium. Nous la développons plus en détails ici.

Un nouvel élément s'est avéré capital quant à la compréhension de l'oxydation initiale du silicium. La récente découverte d'une espèce appelée « silanone ». Cette structure se trouve être une structure intermédiaire métastable lors de l'exposition d'une surface propre de silicium à une atmosphère oxydante. Il est important de valider ce résultat expérimental obtenu par Spectroscopie Infrarouge. Nous avons pu au cours de cette thèse collaborer avec deux équipes expérimentales : l'équipe d'Yves J. Chabal qui a publié le premier article sur cette structure silanone et l'équipe de Gérald Dujardin capable de valider cette première observation.

II.3.2 Données de spectroscopie infrarouge

L'équipe d'Yves J. Chabal de la « Rutgers University », New Jersey, aux Etats Unis est la dernière en date à avoir publié de nouveaux résultats d'envergure sur l'oxydation d'un substrat de silicium. Ils ont mis en évidence une nouvelle structure métastable : la silanone [117]. La structure silanone consiste en l'agglomération de deux atomes d'oxygène autour d'un seul atome de silicium de la surface du substrat et en leur stabilisation sur ce seul atome de silicium. Le premier atome d'oxygène est inséré dans une liaison arrière et le second stabilisé en position de brin sur la surface. Dans cette structure, le dimère est brisé.

Cette observation a été faite par spectroscopie infrarouge *in situ* à 170 K couplée à des calculs de DFT sur les modes de vibrations. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure II. 3.

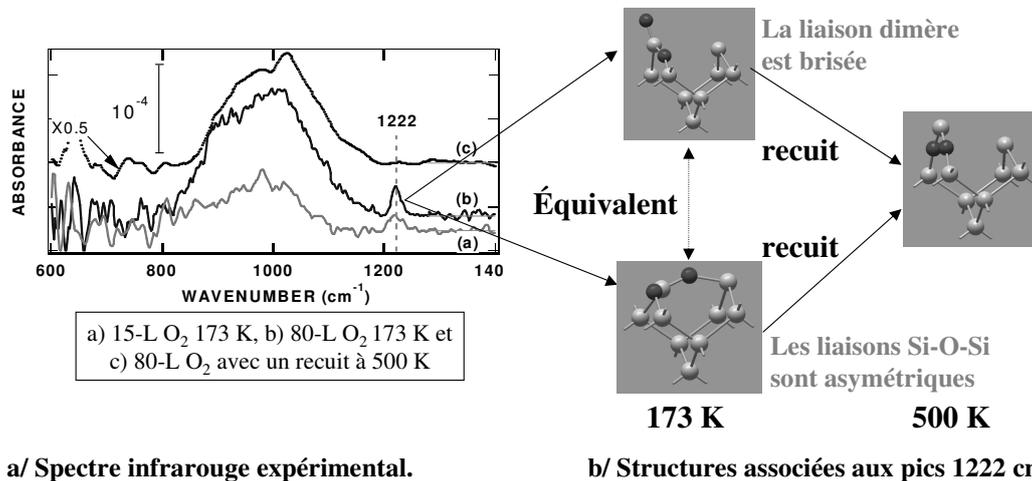


Figure II. 3 : Spectre infrarouge et structures proposées à l'interprétation du spectre [117]. Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris sur les figures de structures.

La dissociation est visible expérimentalement même à très basses températures. Le spectre infrarouge présenté ci-contre sur la Figure II. 3 a révélé, en plus des pics compris entre 800 et 1200 cm⁻¹ associés aux liaisons Si-O-Si connus expérimentalement, la présence d'un pic à 1222 cm⁻¹ qui soulève des interrogations.

Par des calculs *ab initio* couplés à l'étude de ces modes de vibration, la configuration associée à ce pic particulier à 1222 cm^{-1} est la structure silanone caractérisée par un atome d'oxygène non ponté, stabilisé en position de brin par la liaison Si=O (Figure II. 3 b).

La structure silanone est un état métastable à 173 K et après un recuit à 500 K, les deux atomes d'oxygène sont pleinement incorporés dans les liaisons arrières Si-Si de la première couche de la surface. Ces observations apportent la preuve que la molécule d'oxygène se dissocie sur un seul dimère de surface sur une large gamme de température.

La structure silanone est particulièrement intéressante, car elle précède la formation de l'oxyde de silicium tout en ne la préfigurant pas. Cette structure va à l'encontre des idées reçues sur la structure réelle de l'oxyde SiO_2 avec les atomes d'oxygène pleinement incorporés et liés aux atomes de silicium qui les entourent. La position de brin non incorporé dans la liaison Si-Si est en fait importante pour élucider la structuration de l'oxyde. Le brin est la clef de la compréhension de la croissance de l'oxyde.

Cette hypothèse a été validée par une autre méthode expérimentale, la Microscopie à Effet Tunnel (STM : « Scanning Tunneling Microscopy » en anglais).

II.3.3 Données de Microscopie à Effet Tunnel

Pour la validation des observations de spectroscopie infrarouge, nous sommes entrés en contact avec l'équipe de Gérald Dujardin, en particulier avec Andrew Mayne et Geneviève Comtet, du Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire d'Orsay, qui à notre demande a bien voulu réaliser des images STM à 30 K lors de réactions de molécules d'oxygène sur un substrat de silicium.

Les images de microscopie à effet tunnel de $40 \times 40\text{ nm}^2$ soit environ 2800 dimères en surface, sont ici obtenues à la fois pour des états pleins à -2 V et pour des états vides à $+2\text{ V}$ en balayant la surface de long en large, avant et après l'exposition à l'oxygène.

Avant d'exposer la surface du substrat à une atmosphère oxydante, trois types de défaut sont remarquables et peuvent être identifiés :

- les taches observées dans les états pleins et dans les états vides sont brillantes (« bright » en anglais), notées b/b. Elles sont associées à des impuretés adsorbées sur la surface [220, 221] (Figure II. 4).



Figure II. 4 : Taches observées par STM dans les états pleins (-2V) et dans les états vides ($+2\text{V}$) caractéristiques des impuretés de type b/b.

- Les taches noires (« dark » en anglais) observées dans les deux polarités (Figure II. 5) correspondent à des molécules d'eau ou à des défauts de type dimère manquant [222, 223]. Elles sont notées d/d.



Figure II. 5 : Taches observées par STM dans les états pleins (-2V) et dans les états vides (+2V) caractéristiques des impuretés de type d/d.

- Les taches noires dans les états pleins et brillantes dans les états vides de la Figure II. 6, i.e. d/b sont caractéristiques de défauts tels un seul atome de dimère manquant ou l'adsorption d'une molécule d'eau dissociée [220, 224-226].



Figure II. 6 : Taches observées par STM dans les états pleins (-2V) et dans les états vides (+2V) caractéristiques des impuretés de type d/b.

Ces trois types de défauts observés initialement sont caractéristiques d'une surface propre non oxydée.

Après avoir exposé la surface du substrat de silicium à un gaz d'oxygène, un nouveau type de taches présenté sur la Figure II. 7 est clairement observé en plus des trois défauts décrits ci-dessus. Ce type est caractérisé par des taches noires dans les états pleins et demi-noire demi-brillante dans les états vides (notées : d/db « dark/dark-bright »).



Figure II. 7 : Taches observées par STM dans les états pleins (-2V) et dans les états vides (+2V) caractéristiques des nouveaux sites type d/db.

Ce nouveau type de taches n'est pas seulement le produit de la réaction d'une molécule d'oxygène avec l'un des défauts initialement présents sur la surface ; la majeure partie de ces nouveaux sites est en réalité observée sur des dimères propres de la surface de silicium avant l'exposition à l'oxygène, i.e. sans aucun défaut.

Ces taches d/db possèdent deux caractéristiques distinctes schématisées sur la Figure II. 8 : les taches observées dans les états vides sont soit parallèles au rail de dimères en proportion s'élevant à 70 %, soit perpendiculaires au rail de dimères (30 %).

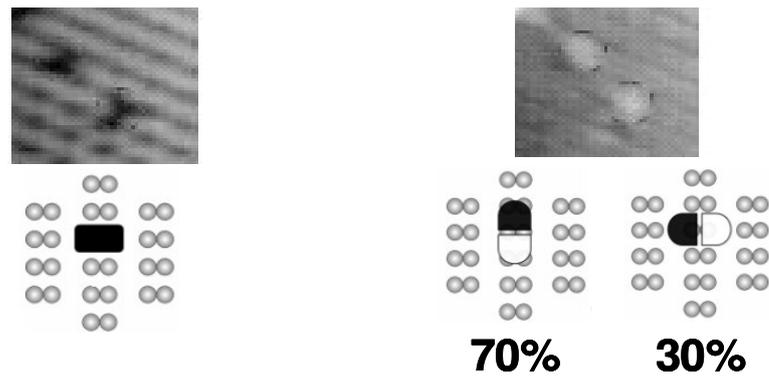


Figure II. 8 : Schématisation des taches asymétriques observées par STM et orientation des structures caractéristiques des nouveaux sites d/db.

Les taches db asymétriques dans les états vides sont typiques des structures à deux atomes d'oxygène. Effectivement, un atome de silicium en position de brin ou de dimère donnera à l'image une tache noire dans les états vides et un atome en liaison arrière se manifestera sous la forme d'une tache brillante [126, 130, 227].

La structure silanone, structure à deux atomes d'oxygène est la structure la plus stable susceptible de part la position de ses deux atomes d'oxygène de créer les taches d/db parallèles au rail de dimères (en proportion de 70%).

Les observations par Microscopie à Effet Tunnel menées par le LPPM d'Orsay viennent corroborer l'observation de la structure silanone, comme un état intermédiaire inévitable lors des tous premiers stades de l'oxydation d'un substrat de silicium.

II.4 Notre démarche : l'approche multi-échelles

Dans le contexte actuel de la miniaturisation en microélectronique, la connaissance des processus fondamentaux de la croissance de l'oxyde de silicium deviennent incontournables. Les études sur cette croissance doivent être basées sur des méthodes exploitant l'utilisation des processus élémentaires d'oxydation, mais aussi être capables de reproduire le procédé industriel. La compréhension et l'exploitation des mécanismes atomiques sont alors les éléments clefs pour élucider la croissance des films minces.

Il est donc essentiel d'être capable de coupler diverses méthodologies à différentes échelles de temps et de taille dans le cadre d'une modélisation numérique tout en se nourrissant de résultats expérimentaux dédiés aux mécanismes étudiés.

II.4.1 Intérêt d'une approche multi-échelles

Utiliser chacune des méthodes présentées dans ce chapitre (*ab initio*, Monte Carlo cinétique et caractérisations expérimentales) devient donc une nécessité. Coupler plusieurs méthodes pour sonder et connaître des systèmes précis est une technique de plus en plus utilisée dans les études contemporaines pour la caractérisation de la matière [151, 228-235], comme dans les cas des films ultra fins. Cependant, c'est un véritable défi, car il n'est pas toujours possible de pouvoir relier ces méthodes entres elles.

Chacune de ces techniques apporte un point de vue plus ou moins précis, plus ou moins global et couvre une échelle de taille et de temps bien spécifique. Chaque modèle est en

contrepartie limité à un domaine de validité qui lui est propre et il apparaît alors important de bien en connaître les limites afin de prendre le recul nécessaire à une interprétation correcte des résultats obtenus.

II.4.2 Échelle nanométrique

Dans notre conception de l'approche multi-échelles, les méthodes quantiques sont les plus précises. Ces méthodes sont les seules capables de caractériser les mécanismes élémentaires de la croissance de la couche d'oxyde sur un substrat de silicium à l'échelle atomique, d'identifier les réactions chimiques de toutes sortes : diffusion, désorption, ... Il est également possible de calculer les propriétés électriques, électroniques, structurales, vibrationnelles, toutes les énergies, ... Les méthodes théoriques quantiques sont désormais considérées comme fiables pour la détermination de nombreuses caractéristiques [236].

Une limite majeure de ces méthodes quantiques est avant tout le coût informatique (temps et la puissance de calcul) qui tend à rebuter et à dissuader les scientifiques. De plus, même si ces méthodes permettent d'obtenir de nombreux paramètres énergétiques, structuraux, électroniques et bien d'autres sur un système, les méthodes quantiques sont limitées malheureusement à des systèmes réduits, contenant une centaine d'atomes. Cependant, avec la parallélisation des calculs, il est dorénavant possible de traiter des systèmes plus grands. En plus de la taille réduite des systèmes simulés, ces méthodes sont limitées à des durées très courtes de l'ordre de la pico à la nanoseconde. Ces méthodes seules ne peuvent donc pas convenir à la description complète de la croissance cristalline.

L'utilité des méthodes quantiques dans notre étude sera d'acquérir un maximum de connaissances sur les mécanismes élémentaires précis relatifs à la croissance de l'oxyde de silicium. Elles ne traiteront pas le déroulement global de cette croissance. Pour cela nous faisons appel à une autre méthode : la technique Monte Carlo cinétique.

II.4.3 Échelle mésoscopique

Dans notre étude de croissance cristalline, un effort notable a été porté sur le développement d'une méthode de Monte Carlo cinétique. Cette technique passe pour être une méthode astucieuse afin de modéliser les systèmes de physique statistique. La technique Monte Carlo cinétique permet d'étudier la croissance cristalline à plus grande échelle. Elle peut simuler des systèmes plus larges et plus complexes pouvant comporter parfois des millions d'atomes sur des durées d'expériences réalistes (de l'ordre de la seconde) dans des conditions expérimentales usuelles.

Le but de la technique Monte Carlo est d'associer les mécanismes élémentaires de croissance déterminés par les méthodes quantiques et les données expérimentales, pour proposer des procédés expérimentaux et technologiques de croissance en créant un système de millions d'atomes susceptibles de représenter les structures réelles en le soumettant aux conditions expérimentales.

II.4.4 Échelle macroscopique

Les expériences « numériques » atomiques et mésoscopiques, pour être valables, sont comparées aux expériences macroscopiques ; même si les informations obtenues par ces dernières peuvent être comprises comme microscopiques, l'échelle de temps est bien plus

grande. Grâce aux résultats expérimentaux connus et fournis dans la littérature, ou d'autres discutés activement de manière fructueuse dans le cadre de nos collaborations, nous pouvons estimer la fiabilité et la pertinence de nos nombreux et divers résultats présentés. Cette échelle macroscopique est également représentée par les applications et les procédés industriels et s'avère être utile pour inspirer aux simulateurs de nouveaux mécanismes.

L'évidence de l'utilité d'une comparaison à l'expérience est là. Il faut sans cesse avoir recours à une interprétation formelle, juste, logique et réaliste des résultats liés aux mécanismes observés, surtout quand ces derniers sont obtenus par les méthodes numériques. Effectivement, dans notre étude, si les résultats fournis par les techniques atomiques sont erronés, la simulation Monte Carlo à plus grande échelle contiendra des erreurs et ne pourra aucunement représenter la réalité. Cette approche multi-échelles doit se faire dans le cadre d'une grande rigueur et avec un esprit critique aiguisé provenant de discussions nombreuses entre les expérimentateurs de chaque échelle.

II.4.5 Hiérarchisation

Cette démarche à la fois numérique et expérimentale multi niveaux, multi-échelles tend à mieux interpréter les résultats expérimentaux et à mieux comprendre les procédés technologiques afin de franchir les obstacles rencontrés par ces derniers.

Le concept d'une approche multi-échelles est de :

- Juxtaposer les modèles pour couvrir toutes les échelles nécessaires (Figure II. 9) à l'étude d'un système la plus complète possible. Chacune des échelles donne accès à des informations bien précises comme celles présentées dans le Tableau II. 1 appliquées à une étude de croissance de film.

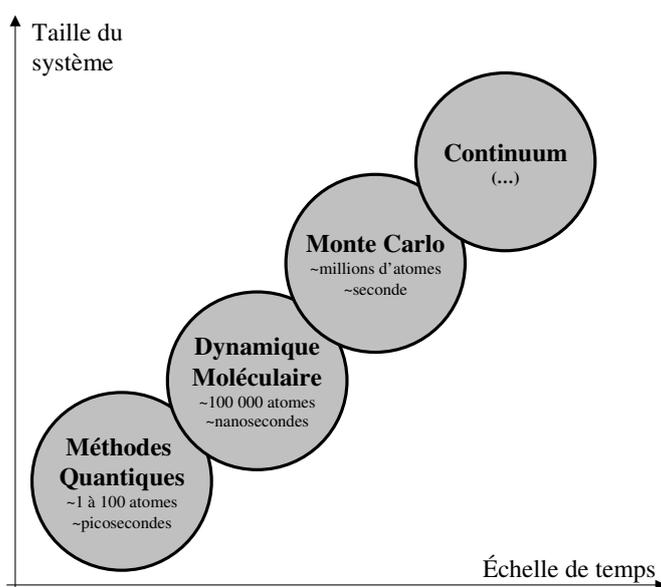


Figure II. 9 : Echelle de temps et de taille des diverses méthodes décrites.

Tableau II. 1 : Les différentes méthodes utilisées couvrent les échelles du nanomètre au microscopique pour étudier des mécanismes et des caractéristiques précis.

Échelle	Longueur caractéristique	But
Macroscopique	cm	Croissance, défauts, composition du film
Mésoscopique	μm	Comprendre le profil de l'oxydation, les contraintes dans le film, les défauts
Microscopique	100 nm	Morphologie (amorphe, cristalline) du film, nucléation, rugosité, mode de croissance
Atomique	nm, Å	Simulation, étude des mécanismes chimiques locaux, estimation de constante de vitesse, cinétique de réaction

C'est une méthodologie complète pour simuler le comportement des matériaux sur une large échelle de temps et de taille.

- Hiérarchiser les modèles pour permettre ensuite à chacun des modèles d'avancer dans sa quête ; chacun apportant à l'autre des paramètres, ou plus simplement des nouvelles idées, de nouvelles pistes d'investigation (Figure II. 10). Il s'agit ici d'utiliser un ensemble de modèles hiérarchisés en séquence.

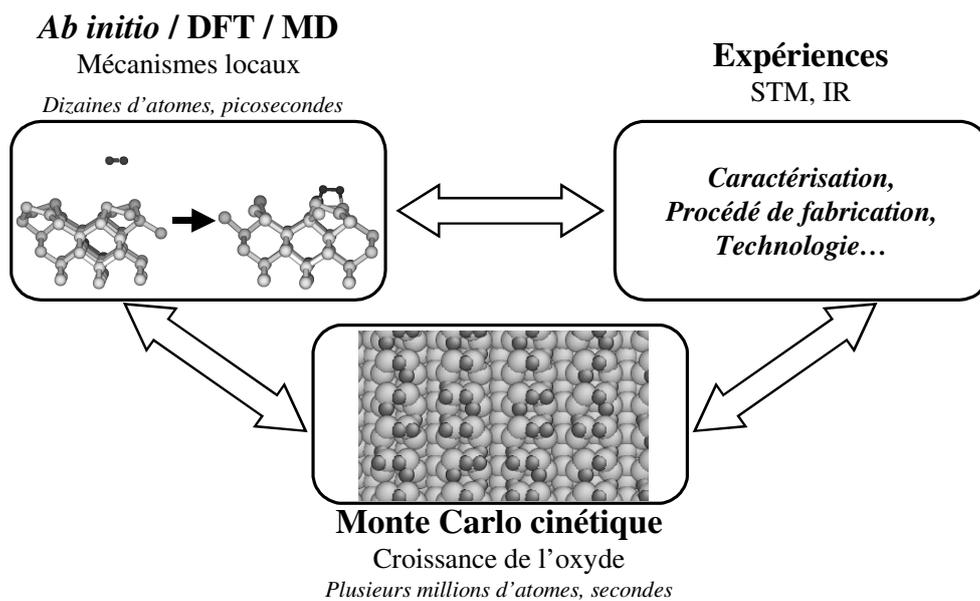


Figure II. 10 : Approche multi-échelles.

La méthode multi-échelles est une méthode de longue haleine et coûteuse. Effectivement pour être fiable, elle a recours à une intégration progressive des résultats DFT dans le code de Monte Carlo cinétique prédisant et caractérisant le comportement des films à l'échelle macroscopique. C'est suivant cette ligne de conduite en trois temps, caractérisation à l'aide de méthode quantique DFT, simulation du procédé par le développement d'un code de Monte Carlo cinétique et validation des simulations numériques par comparaison à l'expérience, que nous avons entrepris l'étude multi-échelles de la croissance cristalline de l'oxyde de silicium.

Chapitre III

La chimie de l'oxydation thermique

Dans ce troisième chapitre, nous présentons tout d'abord notre contribution dans le domaine de la chimie de l'oxydation à l'échelle atomique, par l'utilisation de calculs ab initio. Le choix de cette méthodologie et le paramétrage sont justifiés.

Les mécanismes initiateurs de l'oxydation régissant la croissance de l'oxyde de silicium sont déterminés ici : les réactions atomiques élémentaires sont caractérisées structuralement, cinétiquement et énergiquement, partant de la surface parfaitement propre non oxydée du substrat de silicium vers les premiers noyaux et jusqu'à la germination de l'oxyde de silicium.

Dans un premier temps, le processus d'adsorption est abordé afin d'identifier les sites réactifs de la surface ainsi que les structures résultantes. Ce mécanisme qui démarre l'oxydation, révèle l'importance et l'omniprésence de l'atome d'oxygène positionné et stabilisé en brin. Puis, la désorption d'agrégats de différentes tailles est détaillée, ceci en fonction du degré d'oxydation de l'atome de silicium sur lequel cette désorption prend place. Cette étude met notamment en avant la désorption de molécules SiO pour les faibles degrés d'oxydation Si^{1+} et Si^{2+} . Les premières incorporations de l'atome d'oxygène en brin et les multiples diffusions possibles suite à ces incorporations, sont caractérisées notamment par l'évaluation de l'énergie d'activation nécessaire à leur réalisation.

Ensuite, la particularité de la structure silanone en tant que première configuration inévitable dès les premières étapes de la croissance est développée. Les données expérimentales de spectroscopie infrarouge et les résultats expérimentaux de microscopie à effet tunnel sont ainsi validés. Cette structure met en évidence la non incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si de la surface du substrat et plutôt l'existence de la liaison Si=O caractéristique de cette conformation. La présence de la structure silanone est une voie possible vers l'amorphisation de l'oxyde de silicium.

Enfin, nous étudions des recouvrements plus importants en molécules d'oxygène : l'arrivée d'une seconde molécule d'oxygène sur une surface de silicium préoxydée est simulée. La diffusion des atomes d'oxygène résultant de cette seconde adsorption sur la surface mène très tôt aux premières preuves d'une germination de noyaux, dans le procédé d'oxydation thermique de silicium. Le motif hexagonal est alors la transition logique entre un substrat de silicium ordonné et une silice amorphe.

Sommaire

III.1 Nos choix	77
III.1.1 Paramètres de calculs	77
III.1.2 Description de la molécule d'oxygène.....	78
III.1.3 Simulation de la diffusion et chemin réactionnel	79
III.1.4 Choix de la surface utilisée	79
III.2 La chimie de l'oxydation.....	82
III.2.1 Adsorption d'une molécule d'oxygène sur un substrat propre de silicium : le mécanisme initiateur de l'oxydation.....	82
III.2.2 L'arrachage et la décomposition de l'oxyde	92
III.2.3 Incorporations, diffusions de l'atome d'oxygène sur la surface	100
III.2.4 La structure silanone	110
III.2.5 Les premières esquisses de la germination de l'oxyde	114
III.3 Conclusions	126

III.1 Nos choix

Avant de présenter nos résultats ab initio relatifs aux premiers pas de la croissance thermique de couches d'oxyde de silicium SiO_2 sur un substrat de silicium, nous décrivons la mise en œuvre de nos calculs en termes de paramètres, de cellule utilisée, ... Nous justifions nos choix.

III.1.1 Paramètres de calculs

Nos simulations ont été réalisées dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [201, 208, 237] présentée au chapitre précédent. Pour cela, nous avons utilisé le code nommé Vienne Ab initio Simulation Package (VASP) [238, 239]. Ce code permet de réaliser des calculs *ab initio* DFT dans une cellule périodique, avec des orbitales développées sur une base d'ondes planes.

Le choix de ce type de calculs à cellule périodique et ondes planes, par rapport à des calculs de type « cluster » ou à bases localisées apporte les avantages suivants :

- Les bases d'ondes planes et les conditions aux limites périodiques sont adaptées à l'étude des solides, structures périodiques dans les trois directions de l'espace, caractérisés par un réseau cristallin.
- Les surfaces sont en réalité des systèmes périodiques répétés dans les deux directions de l'espace et la simulation de la croissance sur un substrat supposé infini peut être réalisée.

La fonctionnelle utilisée est la GGA [240] et les pseudopotentiels considérés pour décrire les atomes de silicium, d'hydrogène et d'oxygène sont les pseudopotentiels « ultrasoft » de Vanderbilt [216]. L'utilisation de ces pseudopotentiels permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable. Les pseudopotentiels sont construits de façon à reproduire les fonctions d'onde de valence pour l'atome isolé, au-delà d'un certain rayon de coupure.

L'énergie de coupure, ou cutoff (E_{cut}) détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée. Les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} sont alors incluses dans la base.

Cependant, la valeur de l' E_{cut} est un compromis entre la précision et le temps de calcul reporté dans le Tableau III. 1. En effet, si le nombre d'ondes planes est trop faible, les propriétés électroniques et atomiques du système seront mal représentées.

Tableau III. 1 : Tests de convergence sur l'énergie de coupure réalisés sur le substrat de silicium.

E_{cut} (eV)	E (eV)	Nombre de Processeurs	Temps de calcul (s)
400	-300,3728	40	939
425	-300,3888	40	952
450	-300,4019	40	1093
465	-300,4067	40	1122
475	-300,4093	40	1145
530	-300,4098	40	1618
550	-300,4119	40	1672

Pour atteindre une bonne convergence sur l'énergie sans surcharger le calcul, nous nous sommes placés à $E_{\text{cut}}=475$ eV.

Dans un calcul quantique à cellule périodique, un nombre de points k est nécessaire pour échantillonner le réseau réciproque. Plus le nombre de points k est élevé, plus les propriétés électroniques sont précises. Mais tout dépend du type du matériau, de la propriété étudiée et de la taille de la cellule de base utilisée : plus une cellule est petite, plus le nombre de points k doit être augmenté. Dans notre cas, vu la taille de la cellule décrite dans les paragraphes ci-dessous, l'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé uniquement au point Γ . Les tests effectués ont montré que cette description était un bon compromis entre le temps de calcul et la description correcte des propriétés structurales et énergétiques. Un plus grand nombre de points k est cependant nécessaire pour le calcul des propriétés électroniques ou pour les systèmes métalliques.

Le critère de convergence considéré dans nos simulations est l'énergie libre du système atomique. La convergence est supposée atteinte quand la variation d'énergie libre entre deux pas de relaxation passe en dessous de 10^{-5} eV.

III.1.2 Description de la molécule d'oxygène

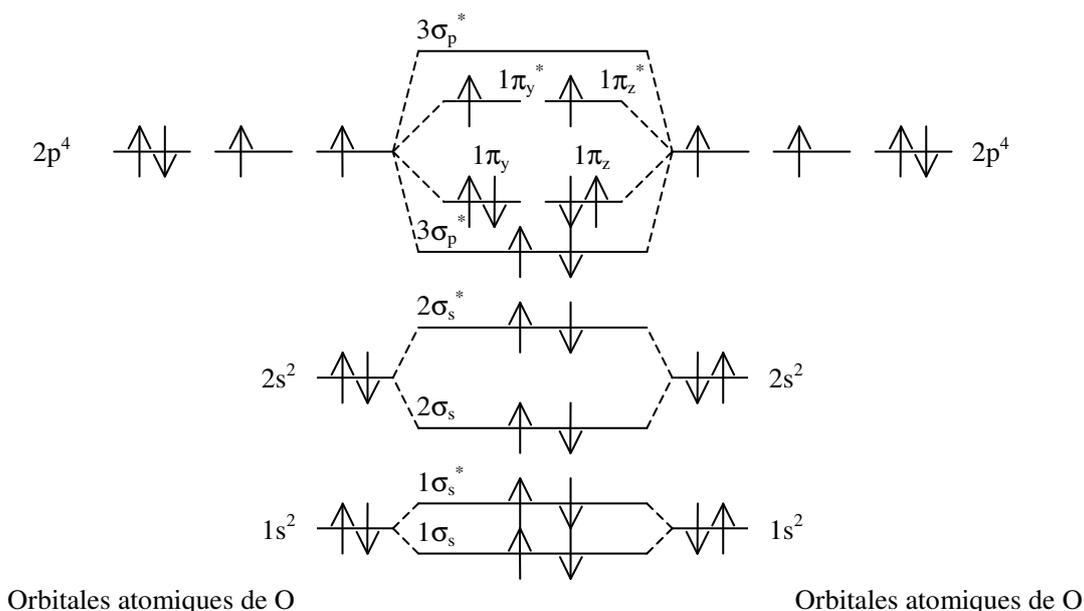


Figure III. 1 : Niveaux d'énergie des orbitales atomiques de l'atome d'oxygène et des orbitales moléculaires du dimère O_2 .

La molécule d'oxygène libre a la particularité de se trouver dans un état triplet de spin puisque la configuration électronique moléculaire fondamentale indique que deux électrons sont non appariés comme le montre la Figure III. 1. Il est aussi admis comme nous le développerons plus loin que lorsque la molécule d'oxygène réagit avec le substrat de silicium, celle-ci passe dans son premier état excité en spin singulet. Il s'agit donc de tenir compte, dans nos simulations, de cette variation de spin en laissant le spin libre.

Cette transition est chimiquement nécessaire pour que la réaction d'oxydation ait lieu : par application des règles de sélection de Wigner énoncées en 1929 (Prix Nobel en 1963), si cette conversion n'a pas lieu, toute réaction d'une molécule en état triplet avec un système en état singulet (substrat ou molécule organique) s'avère improbable.

III.1.3 Simulation de la diffusion et chemin réactionnel

L'approche adoptée pour simuler la diffusion des atomes d'oxygène dans le substrat de silicium, consiste en la simulation de sauts thermiquement activés pour lesquels il faut préalablement supposer des chemins d'énergie minimale. Pour déterminer ces chemins réactionnels d'énergie minimale, deux techniques ont été abordées : la « drag method » appelée aussi relaxation sous contrainte et la NEB (Nudged Elastic Band method) [241-243].

- La minimisation sous contrainte consiste en la détermination d'un chemin réactionnel calculé en maintenant une ou plusieurs coordonnées d'un atome pendant la minimisation, alors que tous les autres degrés de liberté sont libres de se relaxer. Cette méthode présente l'avantage d'obtenir des chemins réactionnels sans connaître la configuration finale.
- La NEB est une méthode permettant de calculer les chemins d'énergie minimum (ou les états de transition) entre une position initiale (A) et une configuration finale (B). Il est ainsi possible d'obtenir l'énergie minimale qu'il faut fournir à un système pour passer d'un état à un autre. L'état de transition dans le chemin, appelé point de col, est situé au point de plus haute énergie. Le chemin initial est constitué d'un certain nombre de points intermédiaires appelées « images » entre A et B. Les points sont reliés par des ressorts et chaque image de la trajectoire est alors relaxée en fonction des points précédent et suivant : c'est tout le chemin qui relaxe en même temps. Chaque image est équidistante de ses voisines et converge vers la configuration possédant l'énergie la plus basse. Cependant, ces calculs sont coûteux et requiert un grand nombre de relaxations.

Une fois le chemin obtenu, il est possible d'obtenir des informations telles que le mouvement des atomes, les minima locaux et globaux, les points de col et surtout les barrières de diffusion.

III.1.4 Choix de la surface utilisée

Pour simuler le procédé d'oxydation avec une ou plusieurs molécules d'oxygène, nous devons représenter des surfaces assez grandes pour :

- Ne pas rencontrer des artefacts de calculs, comme par exemple l'interaction de la molécule d'oxygène avec ses images dans les cellules voisines,
- Pour avoir le maximum de sites de réaction pour la molécule d'oxygène contrairement à un calcul de type cluster.

De même, la cellule devra être suffisamment profonde pour simuler l'effet du vide au-dessus de la surface sans perturber les propriétés du silicium massif : éviter toute interaction entre la molécule et le bas de la cellule. Nous avons opté pour l'utilisation de supercellules qui simulent la surface d'un substrat réaliste infini, tout en restant accessibles aux calculs *ab initio*.

Pratiquement, une cellule comportant une ou plusieurs fois le motif atomique cristallin est construite. La majorité des matériaux semi-conducteurs utilisés pour les applications électroniques tel le silicium, ont la structure cristallographique du diamant représentée sur les Figures III. 2 a et b. Le motif cristallin est alors contenu dans une « boîte » qui, elle, est

répétée et translatée suivant les trois directions de l'espace \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} en respectant les conditions aux limites (cf. Figures III. 3 a et b).

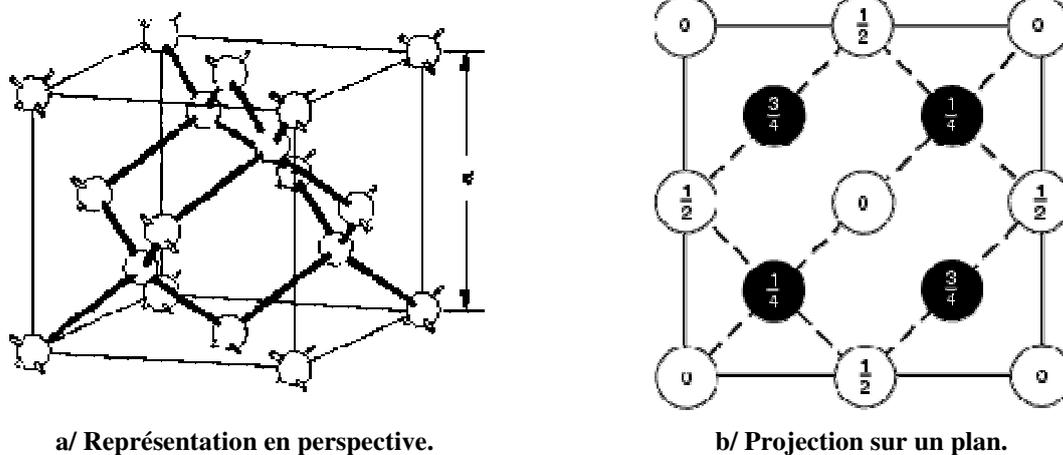


Figure III. 2 : Motif cristallin de la structure diamant.

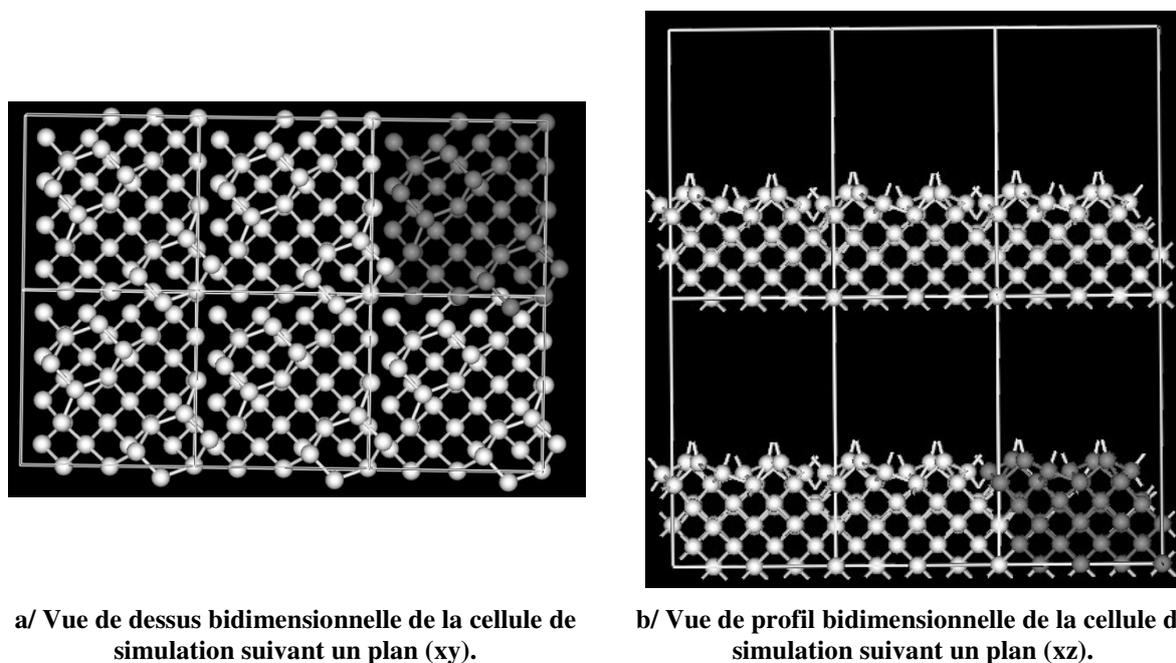


Figure III. 3 : Répétition de la boîte dans les trois directions de l'espace. La cellule grise représente la cellule élémentaire initiale qui est répétée.

Pour construire notre substrat, nous avons pris une maille élémentaire de silicium de type cubique face centrée structure diamant, que nous avons répétée deux fois dans les trois directions de l'espace. Nous avons ensuite retiré les deux couches supérieures de silicium pour réduire l'épaisseur du substrat et donc le temps de calcul. La cellule périodique la plus fréquemment utilisée dans cette étude est alors constituée de 48 atomes de silicium, sous forme de 6 couches de 8 atomes de silicium.

La répétition de la boîte dans les trois directions de l'espace impose d'une part la création d'une zone vide au-dessus de la surface du substrat, pour simuler la réaction d'oxydation et

d'autre part, elle requiert la présence de 16 atomes d'hydrogène pour passiver les liaisons pendantes présentes sous le substrat (deux par atome de silicium) dans le bas de la cellule.

Les deux couches les plus basses du substrat de silicium, ainsi que les atomes d'hydrogène, sont maintenus fixés dans leurs positions cristallines pendant les optimisations de géométrie pour simuler le massif. Les autres couches, libres de bouger, sont relaxées par la méthode du gradient conjugué. La supercellule ainsi construite est schématisée sur la Figure III. 4.

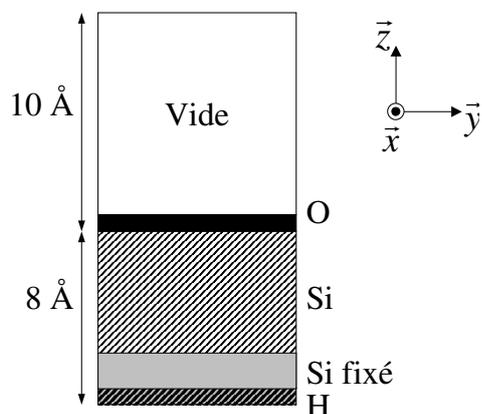
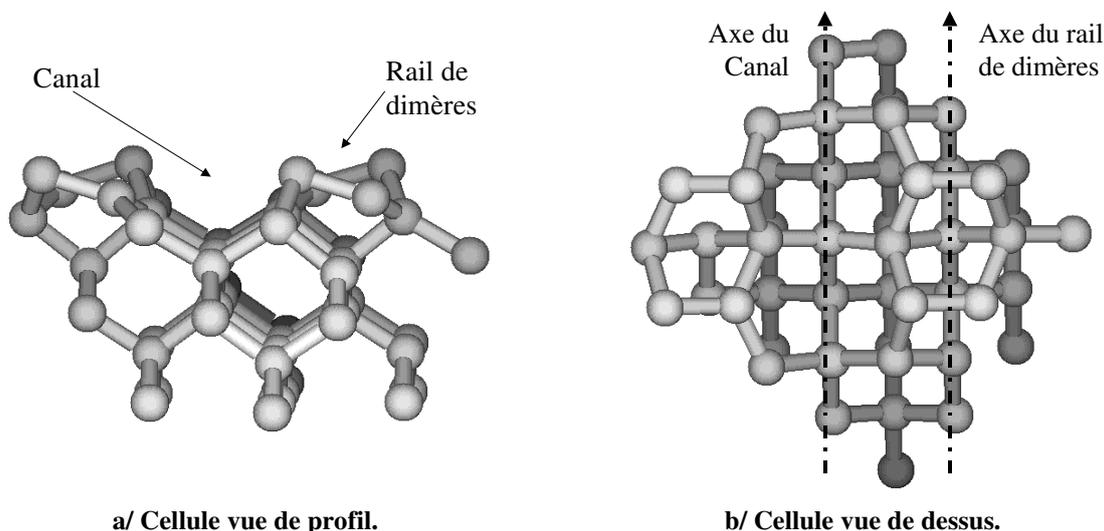


Figure III. 4 : Représentation de la boîte utilisée dans nos calculs *ab initio*.

La surface d'un substrat nu de silicium est reconstruite. Notre choix s'est porté sur une reconstruction $p(2 \times 2)$, caractérisée, rappelons le, par un buckling tout au long du rail de dimères et s'inversant d'un dimère à l'autre. Cette reconstruction est une représentation réaliste de la surface propre Si(100) [110, 114]. La reconstruction en surface met en évidence un canal et un rail de dimères visibles sur les Figures III. 5 a et b. Quatre dimères sont ainsi présents sur la surface de notre substrat (Figures III. 5).



a/ Cellule vue de profil.

b/ Cellule vue de dessus.

Figure III. 5 : Vues de profil et de dessus du substrat de silicium utilisé dans nos calculs. Le canal et le rail de dimères sont mis en évidence. Les atomes de silicium sont en gris.

Au final, la supercellule utilisée est notée $\text{Si}_{48}\text{H}_{16}$, avec une surface Si(100)- $p(2 \times 2)$.

III.2 La chimie de l'oxydation

Notre objectif ici est de décrire le déroulement de l'oxydation thermique d'un substrat de silicium. Une revue des mécanismes élémentaires relatifs à l'oxydation du silicium identifiés dans nos travaux est présentée ici. Une attention particulière est accordée aux caractéristiques de chacun des mécanismes, notamment les structures et leur géométrie, les chemins de réaction et les énergies d'activation associées qui déterminent les temps et les probabilités d'occurrence de chacun des mécanismes.

L'inventaire, la liste des mécanismes réactionnels élémentaires présentés tout au long de ce chapitre, est dressé suivant notre point de vue « personnel » chronologique de l'oxydation, partant de la réaction d'adsorption de l'oxygène moléculaire sur un substrat nu de silicium jusqu'aux premières preuves de germination de l'oxyde de silicium.

Nous présentons successivement les mécanismes d'adsorption d'une molécule d'oxygène sur la surface du substrat, d'arrachage en surface et de désorption de la molécule volatile SiO observés expérimentalement, de diffusions des atomes d'oxygène dans les couches de surface du substrat de silicium. La germination de l'oxyde de silicium est abordée par l'étude de l'arrivée d'une deuxième molécule d'oxygène sur une surface préoxydée.

Une comparaison permanente avec des résultats théoriques déjà existants et avec des données expérimentales disponibles permet de valider notre démarche.

III.2.1 Adsorption d'une molécule d'oxygène sur un substrat propre de silicium : le mécanisme initiateur de l'oxydation

L'adsorption est la première étape de l'oxydation thermique. L'objectif ici est de pouvoir établir une cartographie des sites atomiques actifs présents en surface et de déterminer les structures à l'issue de cette réaction initiale, ainsi que d'évaluer l'énergie d'adsorption associée en fonction de la position et de l'orientation de la molécule d'oxygène au-dessus du substrat de silicium.

Dans un premier temps, il s'agit de décrire la dissociation d'une molécule d'oxygène unique sur la surface. Pour chacune des positions, le chemin réactionnel est déterminé et associé à un coefficient de collage. Les chemins et les sites réactionnels les plus probables sont identifiés.

III.2.1.1 Mode opératoire

Au départ, la molécule d'oxygène est située suffisamment loin de la surface du substrat de silicium (plus de 4 Å), pour que la molécule d'oxygène et le substrat de silicium, soient considérés sans interaction.

Dans cette position, ni une élongation de la liaison moléculaire O-O, ni une déformation de la surface Si(100) n'est observée. L'axe moléculaire de la molécule d'oxygène dans sa configuration de départ est pris parallèle à la surface du substrat de silicium. Cette configuration est favorable à une forte réactivité entre les réactifs en présence car les orbitales moléculaires occupées $2p\Pi_u$ et les orbitales moléculaires demi-occupées $2p^*\Pi_g$ interagissent alors efficacement avec le substrat.

Pour simuler l'approche de la molécule d'oxygène vers la surface du substrat, la molécule d'oxygène est descendue artificiellement « à la main » en direction de la surface jusqu'à ce qu'il y ait réaction d'adsorption. Lors de la descente, la molécule d'oxygène est libre de se relaxer complètement, elle n'est sujette à aucune contrainte. On obtient alors le chemin réactionnel et le profil énergétique de ce chemin peut être tracé. Le choix d'une descente douce et progressive est absolument nécessaire afin de décrire convenablement le profil énergétique et de n'oublier aucune barrière.

Dans ces conditions, la molécule d'oxygène non contrainte a le temps de s'adapter, de s'orienter et de se relaxer complètement à chaque étape du chemin de réaction en fonction de l'influence de la surface et de l'effet induit par son approche.

III.2.1.2 Résultats

III.2.1.2.1 Positions initiales de la molécule d'oxygène

La surface du substrat de silicium possède deux régions ayant des caractéristiques différentes : le rail de dimères et le canal. L'orientation de la molécule d'oxygène, parallèle ou perpendiculaire au rail de dimères ou à l'axe du canal, est un autre aspect à considérer dans la réaction d'adsorption.

Seize positions de départ pour la molécule d'oxygène ont été sélectionnées après combinaison de ces critères afin de lister les sites réactionnels de la surface. Ces configurations sont schématisées sur la Figure III. 6.

Au-dessus du rail de dimères, les positions 1 et 2 correspondent à la molécule d'oxygène située entre deux dimères, les positions 3 à 7 au-dessus d'un dimère ou d'un seul atome de silicium composant le dimère, les positions 8 et 9 entre deux atomes de deux dimères adjacents. Pour les positions 10 à 13, la molécule d'oxygène se situe au-dessus du canal et celles de 14 à 16, celle-ci est dans le canal mais proche du rail de dimères.

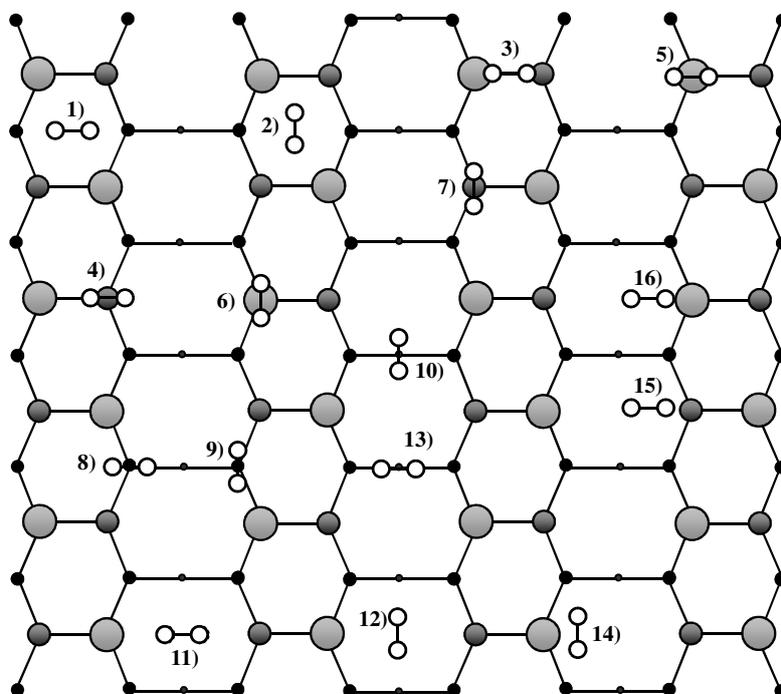


Figure III. 6 : Configurations initiales de l'étude du procédé d'adsorption. Les atomes d'oxygène sont en blanc, les atomes de silicium sont en noir et nuances de gris suivant leur position suivant l'axe z, soulignant le « buckling » dans le rail de dimères.

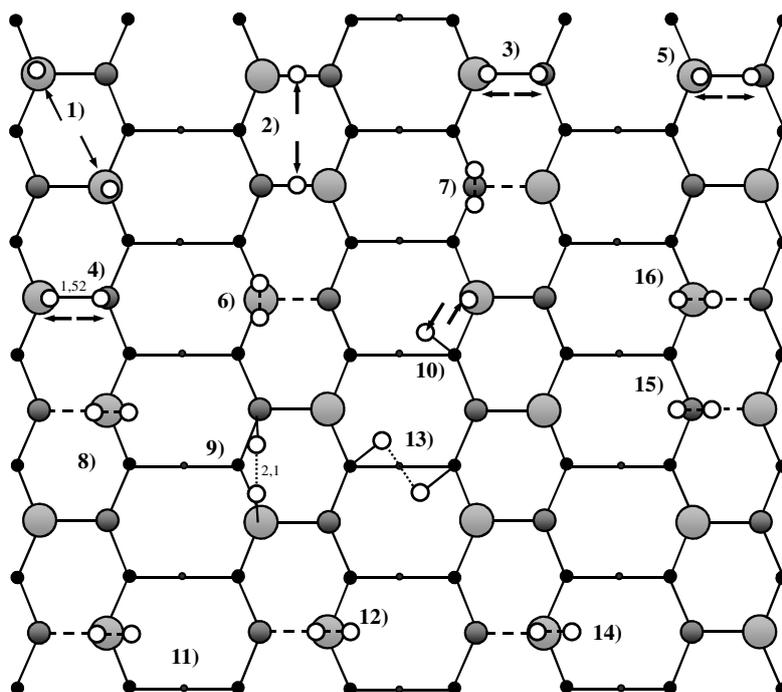


Figure III. 7 : Configurations finales obtenues suite à l'étude du procédé d'adsorption. Les atomes d'oxygène sont en blanc, les atomes de silicium sont en noir et nuances de gris suivant leur position suivant l'axe z, soulignant le « buckling » dans le rail de dimères.

III.2.1.2.2 Structures finales

Les positions finales présentées sur la Figure III. 7 révèlent une réaction d'adsorption dissociative très locale au sein d'un même dimère ou entre deux dimères adjacents dans le cas des séparations plus fortes.

Après cette réaction, les atomes d'oxygène peuvent former :

- des structures de type dimère (cf. Figure III. 8) avec les deux atomes d'oxygène incorporés respectivement dans les liaisons Si-Si de deux dimères adjacents (configuration 2), les deux liaisons dimères étant cassées.

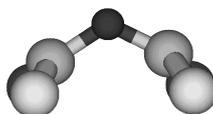


Figure III. 8 : Une structure dimère vue de profil. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

- des structures de brin illustrées sur la Figure III. 9.

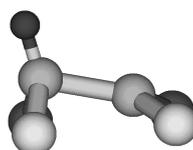
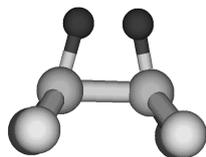
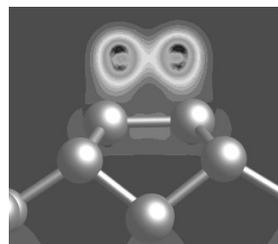


Figure III. 9 : Structure comportant un atome d'oxygène en position de brin. Le dimère est vu de profil. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

- deux atomes d'oxygène positionnés en brin stabilisés au-dessus de la surface sur deux atomes de silicium différents appartenant au même dimère (configurations 3, 4 et 5 et Figure III. 10 a). Les cas 3, 4 et 5 correspondent à une molécule d'oxygène partiellement dissociée, ces structures sont de type peroxy. Il existe une liaison très faible entre les deux atomes d'oxygène (Figure III. 10 b), étirée (1,52 Å) par rapport à la distance de liaison moléculaire (1,24 Å).



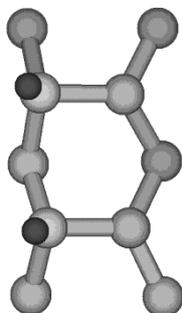
a/ Structure comportant deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur deux atomes de silicium d'un même dimère.



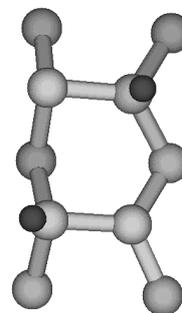
b/ Isodensités de la liaison O-O, les atomes de silicium sont en gris.

Figure III. 10 : Représentation des atomes d'oxygène dans le cas de l'adsorption menant aux configurations finales 3, 4 et 5. Le dimère est vu de profil. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

- Les deux atomes d'oxygène en brin peuvent être aussi sur deux dimères différents adjacents (configurations 1 et 9 et Figures III. 11) résultant de la dissociation totale de la molécule d'oxygène.



a/ Deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur deux atomes de silicium appartenant à deux dimères adjacents : la dissociation se fait du même côté du rail de dimères.

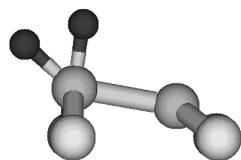


b/ Deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur deux atomes de silicium appartenant à deux dimères adjacents : la dissociation se fait en diagonale des deux côtés du rail de dimères.

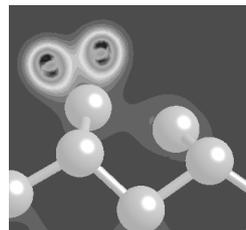
Figure III. 11 : Structures vues de dessus comportant deux atomes d'oxygène dissociés sur deux atomes de silicium distincts appartenant à deux dimères adjacents. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

- deux brins stabilisés sur un seul atome de silicium d'un dimère de la surface (configurations 6, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 16 et illustrés sur la Figure III. 12 a). Ce type de structure finale est la plus fréquente et la plus probable. La dissociation de la molécule d'oxygène ne se fait pas réellement à ce niveau : sur ces configurations, les deux atomes d'oxygène ne sont que partiellement dissociés (1,59 Å) visible sur la Figure III. 12 b. La dissociation complète de ces deux atomes d'oxygène ainsi

positionnés est abordée plus loin dans ce manuscrit dans le cadre de l'étude sur les diffusions des atomes d'oxygène vers la structure silanone (partie III.2.4).



a/ Structure comportant deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur un seul atome de silicium d'un dimère de surface.



b/ Isodensités de la liaison O-O, les atomes de silicium sont en gris.

Figure III. 12 : Deux atomes d'oxygène stabilisés en brin sur un seul atome de silicium d'un dimère de surface. Les atomes de silicium sont en gris, les atomes d'oxygène sont en noir et le dimère est vu de profil.

- des structures dans le canal (configurations 10 et 13), où les atomes d'oxygène sont également en position de brin.

La configuration en brin est la configuration finale la plus probable. Effectivement, sur 16 positions initiales, 15 structures finales exhibent au moins un atome d'oxygène positionné en brin.

III.2.1.2.3 Paramètres énergétiques

Tableau III. 2 : Barrières d'activation et gains d'énergie relatifs au mécanisme d'adsorption dans le cas d'un substrat de silicium propre.

Positions	Barrière énergétique (eV)	Gain énergétique (eV)
1	0	1,72
2	0	6,67
3	0	3,22
4	0	3,23
5	0,1	3,23
6	0,04	2,07
7	0,03	2,21
8	0	2,08
9	0	4,9
10	0,21	2,3
11	0	2,11
12	0,02	2,15
13	0	2,26
14	0,06	1,95
15	0	2,23
16	0	2,13

La dissociation de l'oxygène moléculaire, quand elle est partielle, nécessite la présence d'au moins une liaison pendante. Dans le cas où cette dissociation est totale, deux liaisons pendantes sont requises et les atomes d'oxygène sont fortement séparés par suite de la répulsion coulombienne. Que ce soit pour une dissociation partielle ou pour une dissociation totale de la molécule d'oxygène, aucun apport d'énergie n'est requis. Le Tableau III. 2 présente pour chacune des configurations les barrières d'activation et les gains d'énergie.

Les conclusions sont :

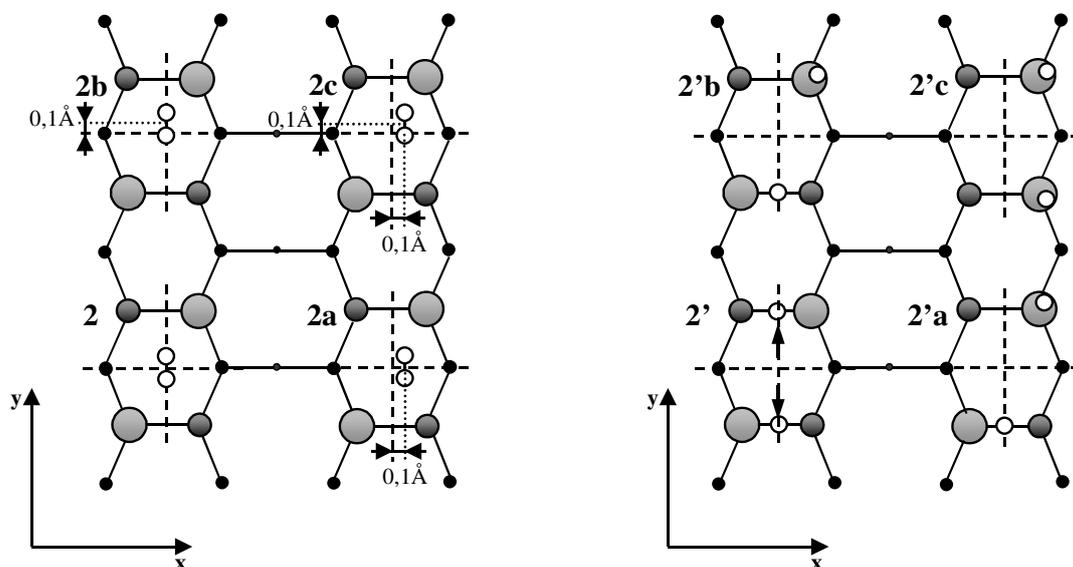
- Les réactions de chimisorption et de dissociation sont fortement exothermiques : de 2 eV pour une chimisorption partiellement dissociative, à environ 7 eV pour une chimisorption totalement dissociative accompagnée de l'incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si.
- Le gain d'énergie est le plus important quand la molécule d'oxygène est totalement dissociée sur deux sites distincts du réseau de silicium.
- D'un point de vue énergétique, la configuration la plus favorable est celle où les atomes d'oxygène isolés résultant de la chimisorption dissociative, sont pleinement incorporés dans la surface de silicium. Cette situation est illustrée sur la configuration 2, dans laquelle les atomes d'oxygène sont insérés dans les liaisons Si-Si de deux dimères adjacents.
- Pour tous les cas, les barrières quand elles existent sont petites : de 0,02 à 0,2 eV, soient 6 cas sur 16 testés. La barrière la plus grande correspond à la seule réaction complète ayant lieu dans le canal, sans interaction avec le rail de dimères.
- L'adsorption est énergiquement plus favorable dans le rail de dimères, comparée à la réaction dans le canal, la barrière étant très faible voire même non existante dans le premier cas. Cela s'explique par le fait que la molécule d'oxygène approche des parties riches en électrons, à cause de la présence des liaisons pendantes à la surface reconstruite du substrat.

En plus des aspects structuraux et énergétiques, une transition de spin de la molécule d'oxygène, de l'état triplet à l'état singulet, est observée pour chacune des réactions d'adsorption réalisées.

III.2.1.2.4 Largeur du canal de réaction

Dans une expérience d'oxydation, la molécule d'oxygène adopte une position et une orientation aléatoires, alors que les positions de départ sélectionnées ne concernent qu'une partie infime de la surface disponible. Nous avons cherché à déterminer la largeur du canal de réaction dans la configuration 2 (Figure III. 7) qui est la configuration la plus stable. A cette fin, nous avons déplacé la molécule d'oxygène autour de sa position initiale totalement symétrique. Nous constatons que la configuration finale n'est pas modifiée tant que la position initiale ne s'écarte pas de plus de 0,1 Å de la position totalement symétrique. Au delà de cette distance, la réaction donne lieu à de nouvelles configurations désignées par 2'a, 2'b et 2'c, représentées sur la Figure III. 13 b. Les configurations initiales correspondantes sont respectivement désignées par 2a, 2b et 2c, représentées sur la Figure III. 13 a.

Dans ces structures, au moins un atome d'oxygène est en position de brin avec des gains d'énergie inférieurs (6 eV pour la configuration 2'a et 2'b et de l'ordre de 4,9 eV pour la configuration 2'c) sans aucune barrière d'énergie.



a/ Positions initiales de la molécule d'oxygène au-dessus de la surface de Si(100)-p(2x2).

b/ Positions finales des atomes d'oxygène sur la surface de Si(100)-p(2x2).

Figure III. 13 : Probabilité d'obtenir la structure la plus stable après adsorption d'une molécule d'oxygène sur une surface Si(100)-p(2x2). Les atomes de silicium sont en noir et nuances de gris suivant leur position sur l'axe z et les atomes d'oxygène sont représentés par des cercles blancs.

Ce calcul nous montre que la section efficace pour la réaction la plus exothermique est très faible, de l'ordre de 10^{-3} comparée à la surface totale du substrat. Ce résultat est assimilable à celui décrit par Kato [134] lorsqu'il parle de canaux étroits dans le cas de la chimisorption dissociative. Cette constatation est aussi valable pour la réaction directe de la molécule d'oxygène dans le canal.

III.2.1.2.5 Les effets de spin

Comme dit précédemment, une molécule d'oxygène sans interaction avec la surface du substrat de silicium se trouve dans un état fondamental de spin triplet. Quand elle se rapproche de cette surface, l'énergie potentielle du spin triplet croise celle de l'état singulet. Le système passe dans un état de spin singulet et les états occupés sont hybridés avec ceux du substrat. Cette transition de l'état triplet à l'état singulet est adiabatique et a été observée pour chacune des adsorptions présentées et confirme les calculs de la littérature [119, 134, 138].

Pour compléter notre vision personnelle de cette dualité liée à la transition de spin triplet/singulet, nous avons réalisé une étude comparative en spins libres et spins fixés sur une des configurations les plus probables : la configuration 16.

La Figure III. 14 représente le profil énergétique obtenu lors de l'adsorption de la molécule d'oxygène dans le cas de la configuration 16. L'énergie relative du système réactif est représentée en fonction de la hauteur du centre de gravité de la molécule d'oxygène par rapport à la surface du substrat. Les ronds et les triangles sont représentatifs de la transition de spin adiabatique quand le spin est libre de transiter à son gré (obtenus lors d'une seule

simulation). Les croix et les carrés ont été obtenus avec le spin fixé, en état triplet ou en état singulet respectivement.

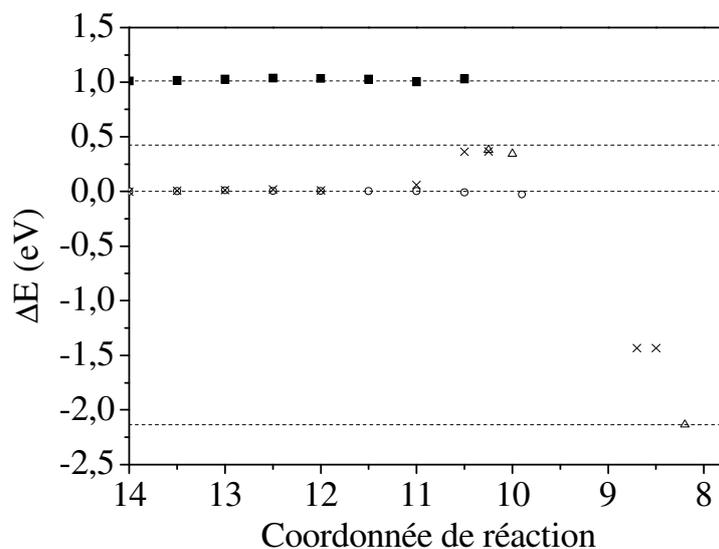


Figure III. 14 : Chemin réactionnel du mécanisme d'adsorption dans le cas de la configuration 16. Les courbes formées de ronds et celles formées de triangles représentent le spin libre en état triplet et singulet respectivement et les courbes formées de croix et de carré représentent le spin fixé en état triplet et singulet respectivement.

Quand le spin est libre de transiter, la différence d'énergie entre les états de spin triplet et singulet est de 0,4 eV, valeur observée par Kato [119]. Cette même différence calculée dans le cas du spin fixé s'élève à 1 eV identique à la valeur calculée par Fan [138] et correspondant à la valeur expérimentale nécessaire pour obtenir la molécule d'oxygène dans son premier état excité. Cette disparité entre les deux calculs réalisés est expliquée par la possible contamination de spin entre les deux états dans le cas d'une simulation en spin non contraint. Lors de ce type de simulation, les états sont effectivement quelque peu différents de 0 et 1. Les orbitales moléculaires sont en réalité noyées avec celles du silicium massif, il y a alors un mélange des états et donc mélange de spins.

Sur la Figure III. 14, nous remarquons que la courbe d'énergie potentielle de l'état singulet initialement haute en énergie, croise celle du spin triplet pour finalement devenir plus basse en énergie. Ce passage d'un état de spin à l'autre est favorable énergiquement et nécessaire à l'oxydation. Elle explique la pseudo-barrière de réaction observée lors de l'adsorption de la molécule d'oxygène sur un substrat de silicium et le faible coefficient de collage des molécules d'oxygène sur la surface, observé expérimentalement [139-141]. Il est à noter également l'existence d'une barrière d'activation sur la courbe de spin fixé en état triplet (les croix), qui est non apparent dans le cas du spin libre de transiter (les ronds). Le spin libre préfère alors passer dans un état de spin singulet à l'approche de la surface qui devient alors plus stable que le spin triplet à ce moment de la réaction.

III.2.1.3 Bilan sur le mécanisme d'arrivée

III.2.1.3.1 Sites réactionnels

L'oxydation d'une surface de silicium se fait de manière spontanée avec une forte exothermicité. La molécule d'oxygène s'adsorbe sur la surface sur une partie riche en électrons, i.e. sur le rail de dimères, à cause de la forte électronégativité de la molécule

d'oxygène. La chimisorption partiellement dissociative se fait de préférence sur un dimère unique alors que la chimisorption totalement dissociative s'opère sur deux dimères adjacents. La réaction d'oxydation directe dans le canal est peu probable, car elle correspond à des positions très particulières de la molécule d'oxygène.

La réaction d'oxydation est alors possible sur une surface propre de silicium et ne s'opère pas forcément sur des défauts initialement présents sur la surface [79, 244, 245].

III.2.1.3.2 Structures résultantes

Les calculs *ab initio* révèlent que, statistiquement, la position la plus probable adoptée par les atomes d'oxygène après dissociation est la configuration en brin. L'insertion directe et l'agglomération des atomes d'oxygène n'ont donc pas lieu lors de l'adsorption initiale, mais sont obtenues à la suite de diffusions à partir d'une configuration en brin.

Des sites et des zones de réactivité peuvent être définis suivant la position de la molécule d'oxygène au-dessus de la surface du substrat de silicium représentés à la fois sur la Figure III. 15 et dans le Tableau III. 3.

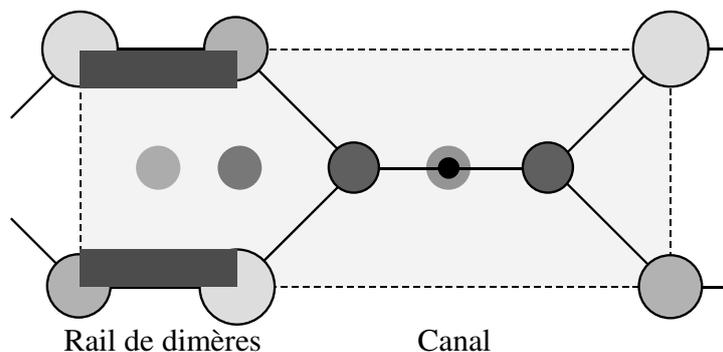


Figure III. 15 : Cellule primitive de la surface de silicium. Le rail de dimères et le canal sont visibles. Les atomes de silicium sont en noirs et nuances de gris suivant leur position le long de l'axe z. Les zones hachurées représentent les sites réactionnels menant à des positions finales définies dans le Tableau III. 3 ci-dessous.

Tableau III. 3 : Structures finales et probabilités d'occurrence définies suivant les zones de surface présentées sur la Figure III. 15.

	1	2	3	4	5	6	7
Orientation / rail de dimères	⊥	//	⊥	⊥	//	//	// ou ⊥
Occurrence/16	1	1	1	1	1	3	8
Occurrence (%)	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	18,75	50
Configurations finales							

III.2.1.3.3 Stabilité des structures

La Figure III. 16 illustre l'aspect métastable de la configuration de brin. La stabilité des diverses structures comportant un seul atome d'oxygène est représentée en fonction de la structure la plus stable.

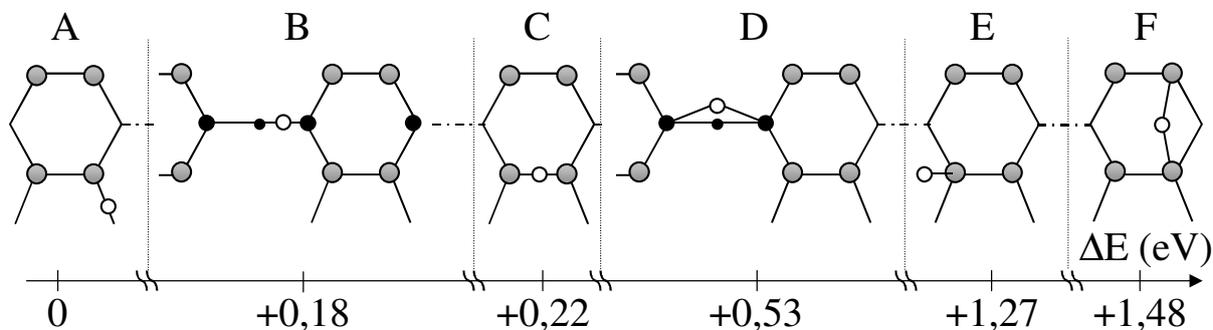


Figure III. 16 : Structures comportant un seul atome d'oxygène. Les énergies sont relatives par rapport à l'énergie de la structure la plus stable. Les atomes de silicium sont en gris et en noir, les atomes d'oxygène en blanc.

Avec un atome d'oxygène isolé, le site d'adsorption préférentiel énergiquement est la liaison arrière (structure A illustrée sur la Figure III. 17).

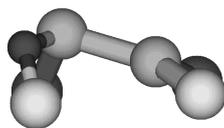


Figure III. 17 : Structure oxydée en liaison arrière vue de profil. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

Le buckling a un effet non négligeable sur la stabilité dans la structure [135]. La structure la plus stable est obtenue quand nous insérons l'atome d'oxygène dans une liaison arrière, du côté où l'atome de silicium du dimère est situé le plus bas. Dans le cas contraire, une inversion locale du buckling est observée : l'atome de silicium impliqué dans la liaison Si-O descend. Toutefois, l'énergie totale reste supérieure de 0,13 eV par rapport à la configuration la plus stable, à cause de la rupture de la reconstruction $p(2 \times 2)$.

L'incorporation d'un atome d'oxygène dans une liaison arrière Si-Si de la seconde couche (représentée en B) mène à une structure moins stable de 0,18 eV comparée à l'incorporation en liaison arrière de la première monocouche de surface. Un atome d'oxygène arrivant au-dessus du canal réagira préférentiellement avec les liaisons de la première couche, mais cette réaction est peu probable comme nous l'avons stipulé ci-dessus.

La structure C est une structure oxydée en dimère (Figure III. 8) : un atome d'oxygène est inséré dans la liaison Si-Si du dimère de la surface. Deux sous structures sont à distinguer. La sous structure C la plus stable comporte un pont Si-O-Si, d'angle $149^\circ 5'$ et la liaison Si-Si est brisée (2,87 Å). Il existe une autre sous structure moins stable de 0,13 eV comportant un dimère recréé : l'angle Si-O-Si vaut 85° , les liaisons Si-O sont longues de 1,72 Å et la liaison Si-Si est de 2,28 Å. Ces résultats supportent et corroborent l'idée que, dans le canal, l'incorporation se fait préférentiellement en dimère quand la molécule d'oxygène s'approche au-dessus du rail et en liaison arrière quand la molécule d'oxygène se trouve au-dessus du

canal [120, 121].

Cette étude de stabilité permet aussi d'introduire deux structures particulières : les structures D et F. Ces deux structures dites « pontantes » consistent en un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium non liés, en seconds voisins. La structure D correspond aux atomes de silicium dans le canal et la structure F à deux atomes de silicium situés sur deux dimères adjacents. Nous reviendrons dans la suite sur cette dernière structure que nous appellerons « oxygène pontant entre deux dimères » (cf. les paragraphes III.2.3.1.3, III.2.3.2.1.2 et III.2.5.4.1).

L'aspect important à retenir est que la position de brin (structure E), configuration la plus fréquemment obtenue à la suite de la chimisorption est une position métastable, moins stable de 1,27 eV par rapport à une position en liaison arrière et de 1,05 eV par rapport à une structure oxydée dans le dimère. La longueur de liaison Si=O dans cette position de brin est de 1,54 Å, caractéristique d'une double liaison, plus courte que les liaisons Si-O dans le volume (de 1,63 à 1,70 Å). L'atome d'oxygène dans une telle position est propice à migrer dans les liaisons Si-Si plus favorables énergiquement, en position de dimère ou de liaison arrière [246].

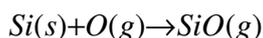
Nous affirmons que la position de brin est un état métastable incontournable du processus d'oxydation. Cet état précède tout autre mécanisme réactionnel relatif à l'oxydation, comme par exemple la désorption de molécule menant à la gravure de la surface ou bien la diffusion des atomes d'oxygène dans le substrat. Ces deux phénomènes qui seront respectivement détaillés dans les paragraphes III.2.2 et III.2.3, apparaissent comme une suite logique à la chimisorption exothermique dans le scénario de l'oxydation thermique.

III.2.2 L'arrachage et la décomposition de l'oxyde

Le but de cette section est d'élucider le mécanisme de désorption de molécules SiO volatiles observé expérimentalement et de décrire la décomposition de l'oxyde. Cette étude permet de comprendre la gravure du silicium se produisant aux premiers stades de l'oxydation du silicium.

III.2.2.1 Mode opératoire

Il est convenu qu'il existe deux régimes d'oxydation : l'oxydation passive et l'oxydation active, suivant les conditions de pression en oxygène et de température du substrat. Ici, nous caractérisons l'oxydation active résultant en la formation de molécules SiO volatiles.



L'état de l'art du chapitre I de ce manuscrit a révélé la nécessité d'un intermédiaire, en tant qu'état prédésorbé, jouant un rôle capital dans la compréhension de la gravure du substrat. Cette structure intermédiaire est caractérisée comme une espèce adsorbée en position de brin [171-173].

En effet, l'atome d'oxygène en position de brin est peu lié au substrat de silicium et se trouve dans une position métastable. Nous montrerons dans la suite que la désorption de cet atome d'oxygène entraîne celle de l'atome de silicium qui lui est lié. Dans certaines circonstances, la

molécule désorbée est bien plus grosse que SiO .

La méthode employée est une minimisation sous contrainte (appelée « drag method » présentée dans le paragraphe III.1.3) illustrée sur la Figure III. 18. En appliquant cette technique de relaxation, la coordonnée de l'atome d'oxygène suivant l'axe z perpendiculaire à la surface est maintenue fixée à chaque pas de relaxation et incrémentée régulièrement de 0,1 Å d'un pas à l'autre. Tous les autres degrés de liberté sont libres de se relaxer. Cette procédure de minimisation sous contrainte est poursuivie jusqu'à l'extraction complète d'une molécule, sans interaction résiduelle avec le substrat.

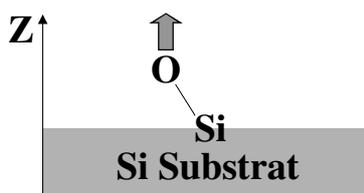


Figure III. 18 : Minimisation sous contrainte appliquée à l'arrachage d'un atome d'oxygène sur la surface d'un substrat de silicium.

Nous évaluons ainsi la capacité d'un atome d'oxygène à graver la surface en arrachant un ou plusieurs atomes de la surface. Nous avons appliqué notre méthode aux quatre degrés d'oxydation de l'atome de silicium notés Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} , dont la coexistence à l'interface Si/SiO_2 est généralement admise [38, 67, 68, 71]. Nous rappelons que ces états correspondent à des atomes de silicium liés respectivement à 1, 2, 3 et 4 atomes d'oxygène. Un atome d'oxygène en position de brin est systématiquement présent dans chacun des cas étudiés.

Six cas se présentent :

- 1 cas Si^{1+} : un seul atome d'oxygène en position de brin
- 2 cas Si^{2+} avec un atome d'oxygène positionné en brin et
 - o un atome d'oxygène inséré dans la liaison dimère Si-Si
 - o un atome d'oxygène inséré dans la liaison arrière Si-Si
- 2 cas Si^{3+} avec un atome d'oxygène positionné en brin et
 - o un deuxième atome d'oxygène inséré dans la liaison dimère Si-Si et un troisième atome d'oxygène inséré dans une liaison arrière Si-Si
 - o les deux autres atomes d'oxygène insérés dans les deux liaisons arrières Si-Si d'un même côté du dimère.
- 1 cas Si^{4+} : un atome d'oxygène en brin, un atome d'oxygène inséré dans la liaison dimère Si-Si et les deux autres atomes d'oxygène insérés dans les liaisons arrières.

La zone de substrat impliquée dans le processus d'arrachage est illustrée par quatre atomes de silicium en noir sur la Figure III. 19. Ces quatre atomes de silicium notés 1, 2, 3 et 4 sont utilisés pour la schématisation des structures sur les courbes suivantes.

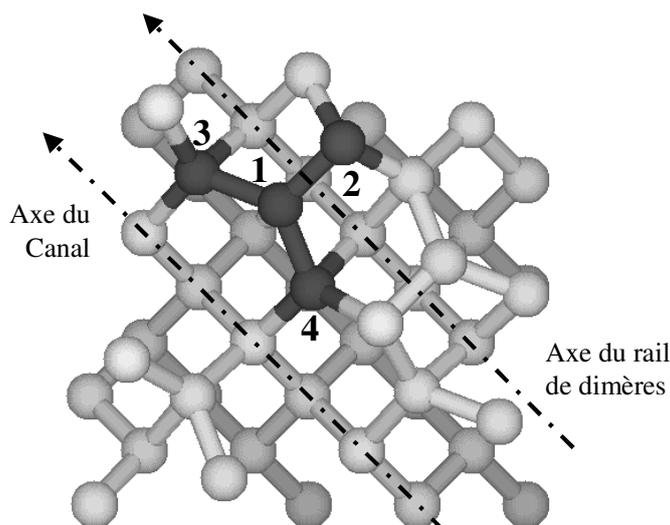


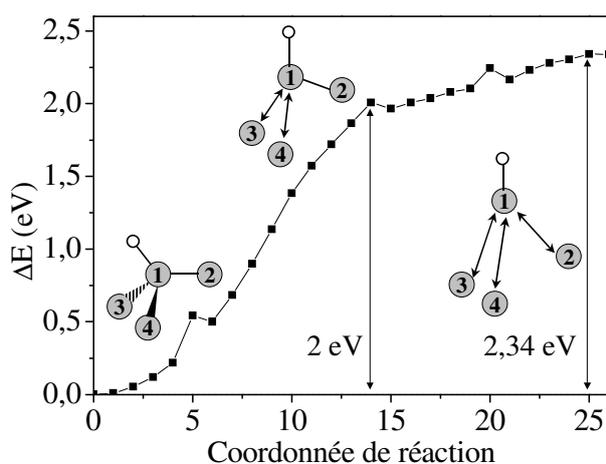
Figure III. 19 : Zone de la surface de silicium où l'arrachage est réalisé, les atomes de silicium les plus concernés sont en noir et les autres atomes de silicium du substrat sont en gris.

III.2.2.2 La désorption de la molécule SiO volatile

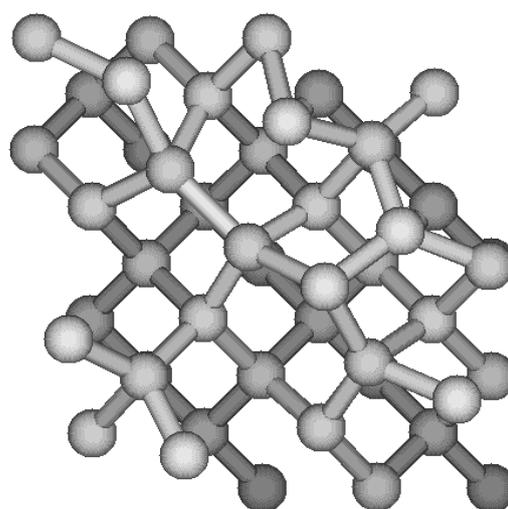
III.2.2.2.1 Si^{1+} : un atome d'oxygène en brin

Ce degré d'oxydation Si^{1+} est obtenu dès le début du procédé d'oxydation suite à la chimisorption dissociative.

Quand la contrainte est appliquée sur l'atome d'oxygène, la liaison $Si=O$ s'étire d'abord jusqu'à une longueur de 1,59 Å sans se briser. Puis, l'atome de silicium oxydé suit le mouvement de cet atome d'oxygène jusqu'à ce que la désorption d'une molécule SiO se produise. Une fois la désorption effectuée et la molécule SiO résultante relaxée, la longueur caractéristique de la liaison $Si-O$ est de 1,50 Å. L'extraction d'un atome d'oxygène de la surface d'un substrat de silicium entraîne l'extraction simultanée d'un atome de silicium sous forme d'une molécule volatile SiO .



a/ Chemin réactionnel de la désorption de SiO . Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.



b/ Surface du substrat après désorption. La molécule SiO a été retirée pour une meilleure lisibilité. Les atomes de silicium sont en gris.

Figure III. 20 : Désorption de SiO dans le cas Si^{1+} .

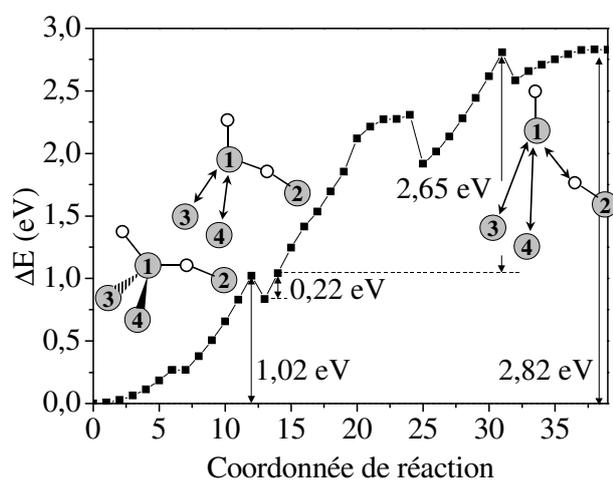
Au cours de cette désorption (Figure III. 20 a), les liaisons Si-Si relatives au silicium oxydé Si^{1+} s'allongent puis se brisent une à une successivement en commençant par les liaisons arrières Si-Si entre les atomes de silicium (1) et (3), et (1) et (4) avec une énergie d'activation de 2 eV. Un léger gain de 0,04 eV est observé provenant de la création d'une liaison entre une liaison pendante présente sur un dimère adjacent et l'atome de silicium (1) s'éloignant de la surface du substrat. Cette nouvelle liaison cède finalement sous la contrainte. La désorption complète se produit quand la dernière liaison entre les atomes de silicium (1) et (2) reliant la molécule SiO à la surface se brise. Cette liaison est la liaison dimère initiale sur laquelle s'opère l'arrachage.

Ainsi, la désorption est un procédé endothermique nécessitant 2,34 eV laissant un défaut en surface de type demi-dimère manquant (Figure III. 20 b). Cette valeur est plus faible comparée à celles obtenues lors de simulations précédentes (de l'ordre de 2,8 à 3 eV [122, 123]) mais reste du même ordre de grandeur. Cette différence peut être attribuée au type de méthodes utilisées : l'utilisation d'une cellule périodique permet d'éviter des artefacts de calculs venant des interactions des molécules avec les bords d'un cluster. Elle peut aussi avoir pour origines les paramètres de calculs (point k , E_{cut}) ou la taille de cellule utilisée, plus grande dans notre cas.

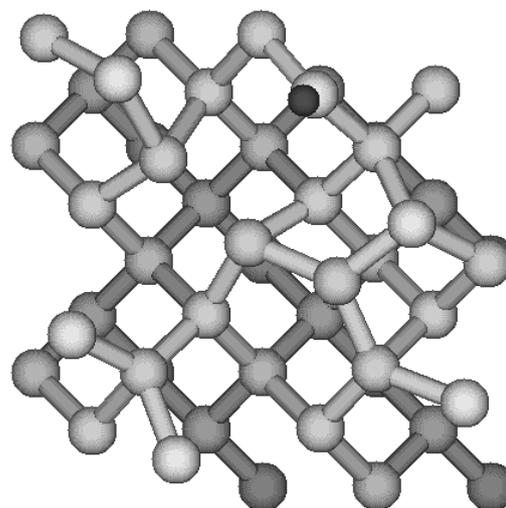
III.2.2.2.2 Si^{2+} : un atome d'oxygène en brin et un second dans une liaison dimère

L'extraction de l'atome d'oxygène initialement en brin sur la surface aboutit toujours à la désorption d'une molécule volatile SiO .

Les deux liaisons arrières Si-Si entre (1) et (3) et (1) et (4) sont les premières à céder sous la contrainte avec respectivement des barrières de 1,02 eV puis 0,22 eV, alors que la liaison dimère se brise à la fin du procédé de désorption schématisé sur la Figure III. 21 a.



a/ Chemin réactionnel de la désorption de SiO . Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.



b/ Surface du substrat après désorption. La molécule SiO a été retirée pour une meilleure lisibilité. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

Figure III. 21 : Désorption de SiO dans le cas Si^{2+} oxydé en dimère.

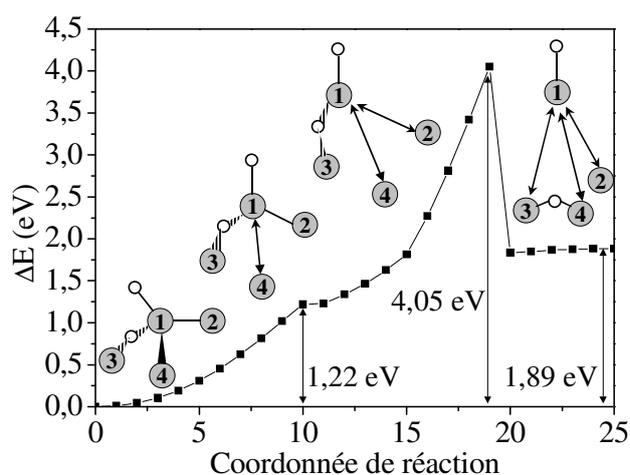
Avant que le dimère se brise, le groupe formé par l'atome d'oxygène en brin, l'atome

d'oxygène inséré dans la liaison dimère et l'atome de silicium (1) est très mobile et vient créer une liaison avec une liaison pendante d'un dimère adjacent. Cette nouvelle liaison, puis la liaison entre l'atome de silicium (1) et l'atome d'oxygène initialement en position dimère cassent et une molécule SiO est libérée. Briser cette dernière liaison Si-O nécessite une importante énergie d'activation (2,62 eV) et le procédé endothermique complet s'effectue avec une énergie d'activation de 2,82 eV. Après la désorption, la surface du substrat de silicium possède une liaison Si=O de longueur atomique 1,53 Å, c'est-à-dire un atome d'oxygène en brin qui est susceptible à son tour de se désorber comme illustré sur la Figure III. 21 b. Cette molécule SiO désorbée pourra par la suite se réadsorber sur les liaisons pendantes de la surface de silicium ou bien sur des atomes d'oxygène stabilisés en brin sur la surface comme schématisé sur la Figure III. 21 b.

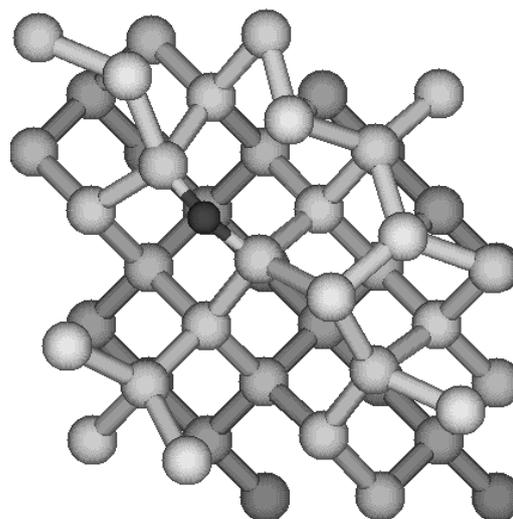
III.2.2.2.3 Si^{2+} : un atome d'oxygène en brin et un second inséré dans une liaison arrière Si-Si

Cette structure est identifiable à la structure silanone comme définie par Yves J. Chabal [117]. La molécule désorbée à la fin du mécanisme est, là encore, une molécule SiO .

L'atome d'oxygène en position de brin sous la contrainte va, dans ce cas encore, étirer la liaison Si-O de 1,53 Å à 1,59 Å, pour finalement atteindre 1,50 Å à la fin du procédé, c'est-à-dire la longueur de liaison moléculaire.



a/ Chemin réactionnel de la désorption de SiO . Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.



b/ Surface du substrat après désorption. La molécule SiO a été retirée pour une meilleure lisibilité. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

Figure III. 22 : Désorption de SiO dans le cas Si^{2+} oxydé en liaison arrière.

Au cours de cette désorption, la liaison arrière Si-Si, entre Si(1) et Si(4) s'étire et se brise d'abord avec une énergie d'activation de 1,22 eV (Figure III. 22 a). La liaison suivante, cédant sous la contrainte, est la liaison dimère, également sans atome d'oxygène. Pour briser cette liaison dimère de surface, un important apport d'énergie d'environ 4,05 eV est nécessaire. Enfin, la désorption de la molécule SiO volatile a lieu au moment où la liaison Si-O de la liaison arrière se brise. Cette dernière étape permet un gain d'énergie de 0,92 eV, résultant de la création d'un pont Si-O-Si entre les atomes de silicium (3) et (4) participant initialement

aux liaisons arrières.

Dans ce cas, la désorption demande un apport d'énergie de 1,89 eV avec une énergie d'activation s'élevant à 4,05 eV. Un défaut de type « un atome de dimère manquant » est observé sur le substrat de silicium après la désorption (Figure III. 22 b).

III.2.2.2.4 Bilan

Pour les états de faible degré d'oxydation des atomes de silicium (Si^{1+} et Si^{2+}), l'extraction d'un atome d'oxygène entraîne la formation et la désorption d'une molécule SiO résultant en la gravure de la surface de silicium.

En comparant ces trois cas de désorption de molécule SiO volatile, le cas Si^{1+} est le plus favorable aux températures de croissance conventionnelles (800→1200°C [34]). Parmi les deux cas Si^{2+} , le premier cas traité (les atomes d'oxygène en brin et en dimère) semble être le plus favorable cinétiquement. Cette constatation montre déjà la structure silanone comme une structure très stable en surface (nous y reviendrons dans la partie III.2.4). Les énergies d'activation de désorption de SiO pour le degré d'oxydation Si^{2+} sont de l'ordre de 3 à 4 eV et demandent en conséquence l'utilisation de températures plus élevées que les températures usuelles du procédé de croissance thermique [35, 36]. Par exemple pour une température de 1300°C, supérieure aux températures usuelles, les rapports d'occurrence pour les structures Si^{1+} et Si^{2+} (dimère), comparés à Si^{2+} (silanone) sont respectivement de 3.10^5 et de 10^4 .

Nous sommes en accord avec l'expérience sur le fait que la décomposition se fait à l'interface Si/SiO_2 où la production de SiO est activée par la présence de l'oxygène en brin et du défaut. La présence de Si^{2+} a effectivement été observée par XPS comme une espèce d'interface [71].

III.2.2.3 La décomposition de l'oxyde : les cas Si^{3+} et Si^{4+}

Dans la suite, les degrés d'oxydation les plus élevés du silicium (Si^{3+} et Si^{4+}) sont étudiés. La désorption de molécule SiO n'est plus observée, mais de plus grands clusters $(\text{SiO})_3$ et $(\text{SiO})_4$ sont formés avec des énergies d'activation plus importantes. On peut alors parler de décomposition de l'oxyde. Mais pour lever toute ambiguïté, aucune relation n'est à faire avec les conditions expérimentales menant à la décomposition de l'oxyde de silicium. Le terme usité de « décomposition de l'oxyde » est justifié cependant pour faire la distinction avec la gravure liée à la désorption de SiO dans les cas Si^{1+} et Si^{2+} .

III.2.2.3.1 Si^{3+} : un atome d'oxygène en brin, un en liaison arrière et un en liaison dimère

Le premier cas de figure consiste en un atome d'oxygène en position de brin, un second inséré dans le dimère et le troisième atome d'oxygène incorporé en liaison arrière.

La première étape notable de cette désorption est la cassure de la liaison Si-Si entre les atomes de silicium (1) et (4), i.e. la seule liaison ne comportant aucun atome d'oxygène, avec une barrière de 1,6 eV (similaire aux cas Si^{2+}). Une liaison entre les atomes de silicium (4) et (2) se crée pour finalement se briser par l'apport de 1,8 eV, résultant là encore en la création d'une liaison entre les atomes (2) et (3). La création de cette dernière liaison forme le cluster $(\text{SiO})_3$ prédésorbé contenant les trois atomes d'oxygène initialement présents sur la surface et les trois atomes de silicium (1), (2) et (3). La naissance du cluster permet au système de se stabiliser temporairement au cours du processus avec un gain d'énergie de 1,1 eV.

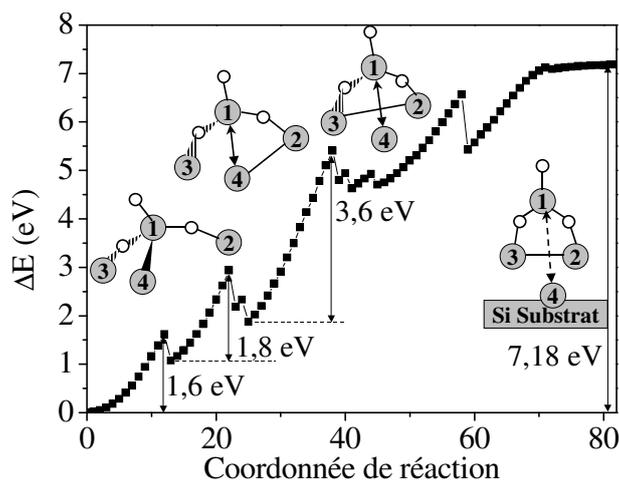


Figure III. 23 : Chemin réactionnel de la désorption de $(SiO)_3$ dans le cas Si^{3+} oxydé en liaison arrière et en dimère. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.

Pour libérer le cluster $(SiO)_3$ de la surface, il faut briser des liaisons sous les atomes de silicium (2) et (3). Ce processus requiert 3,6 eV. Cette barrière énergétique élevée montre que le mécanisme de désorption n'est pas un mécanisme élémentaire aisé. En réalité, éloigner le cluster $(SiO)_3$ désorbé de la surface du substrat n'est pas plus facile : de nombreuses liaisons pendantes sont présentes sur la surface et la réaction-retour, c'est-à-dire la réadsorption du cluster $(SiO)_3$ est à tout moment possible. La surface se reconstruit à la fin du processus par réarrangement des liaisons brisées lors de la désorption.

Au bilan, 7,18 eV sont nécessaires pour arracher le cluster $(SiO)_3$ (Figure III. 23). Ce premier cas de l'état d'oxydation Si^{3+} illustre la solidité de la liaison Si-O et la capacité d'un atome d'oxygène à arracher plusieurs atomes d'oxygène et de silicium de la surface.

Dans le cluster $(SiO)_3$, la liaison Si(1)-O est de 1,52 Å comme dans le cas d'un atome d'oxygène positionné en brin, les autres longueurs de liaisons Si-O varient de 1,63 à 1,70 Å et la liaison Si-Si est de 2,46 Å.

III.2.2.3.2 Si^{3+} : un atome d'oxygène en brin et deux atomes d'oxygène insérés dans deux liaisons arrières

Le second cas consiste en un atome d'oxygène positionné en brin, les deux autres insérés dans les deux liaisons arrières. Pendant l'extraction de l'atome d'oxygène en brin (Figure III. 24), la première liaison cédant sous la contrainte est la liaison dimère qui ne comporte pas d'atome d'oxygène, avec une énergie d'activation de 1,8 eV.

De là, l'atome de silicium (2) formant initialement le dimère se retrouve non lié et « plonge » dans la première couche du substrat pour créer une liaison avec l'atome de silicium (4). Ensuite, les liaisons dans la deuxième monocouche au-dessous des atomes de silicium (3) et (4) se brisent avec une énergie d'activation de 3,8 eV. Le cluster prédésorbé $(SiO)_3$ se forme, avec notamment la création d'une liaison entre les deux atomes de silicium (3) et (4). Un gain de 2,04 eV en résulte. Pour amener le cluster $(SiO)_3$ plus en surface, il faut fournir 3,2 eV.

Finalement, la désorption complète est possible avec 3,1 eV supplémentaires pour briser les liaisons reliant le cluster $(SiO)_3$ à la surface du substrat. La réaction globale nécessite 7,14 eV et possède par conséquent une très faible probabilité de se produire. Cette valeur est sensiblement égale à celle obtenue précédemment.

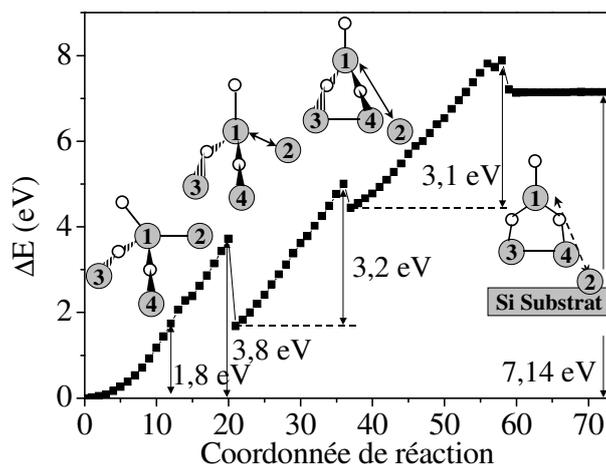


Figure III. 24 : Chemin réactionnel de la désorption de $(SiO)_3$ dans le cas Si^{3+} oxydé en liaisons arrières. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.

III.2.2.3.3 Si^{4+} : un atome d'oxygène en brin, un atome d'oxygène en dimère et deux atomes d'oxygène insérés dans chacune des liaisons arrières

Dans ce processus illustré sur la Figure III. 25, le principal mécanisme est la remontée suivant l'axe z de la totalité des atomes entourant l'atome de silicium Si^{4+} (1). Les liaisons de la deuxième monocouche, sous les liaisons arrières, i.e. sous les atomes (3) et (4) s'étirent et se brisent avec une énergie de 4 eV. Une nouvelle liaison capitale pour la suite est créée entre ces deux atomes de silicium et permet au système de gagner 0,3 eV. Immédiatement, une autre liaison entre les atomes de silicium (2) et (3) est formée stabilisant le système de 1,5 eV. Ces deux nouvelles liaisons préfigurent la naissance du cluster $(SiO)_4$ à la fin du processus. Si on remonte ce cluster $(SiO)_4$ vers le haut la surface du substrat, les liaisons restantes finissent par se briser.

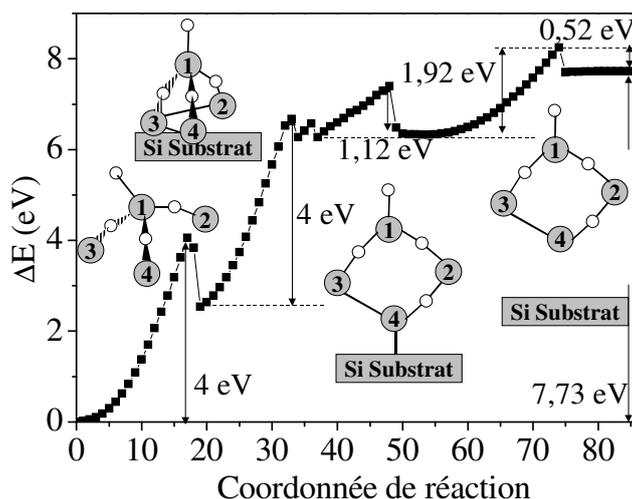


Figure III. 25 : Chemin réactionnel de la désorption de $(SiO)_4$ dans le cas Si^{4+} . Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.

A ce stade, le cluster $(SiO)_4$ se modifie en un cycle qui se stabilise à nouveau avec un gain de 1,12 eV, pour adopter sa configuration finale. Enfin, après un apport d'énergie de 1,92 eV, l'unique liaison qui relie le cluster $(SiO)_4$ au substrat se brise en s'étirant progressivement de 2,26 Å à 2,74 Å. Par reconstruction des liaisons cassées le système gagne 0,52 eV. Au bilan,

l'énergie totale nécessaire à la désorption du cluster $(SiO)_4$ est de 7,73 eV, énergie encore plus importante que dans les cas Si^{3+} .

III.2.2.4 Conclusion

Lors de l'oxydation active, nous avons observé la désorption de molécules SiO ou de clusters $(SiO)_n$ pour différents états d'oxydation de l'atome de silicium.

Ce mécanisme de désorption est plus facile pour les faibles degrés d'oxydation (Si^{1+} , Si^{2+}) menant à la formation de molécules volatiles SiO , avec des barrières d'activation relativement basses, conférant des probabilités d'occurrence raisonnables. Pour ces bas degrés d'oxydation de l'atome de silicium, la désorption de molécules SiO laisse en surface des liaisons pendantes susceptibles d'accueillir de nouveaux atomes d'oxygène ou même susceptibles de réadsorber les molécules SiO déjà désorbées. La désorption de molécules SiO avec des barrières accessibles au procédé de fabrication est en accord avec les résultats expérimentaux de Yu *et al.* [172] où seule la désorption de ce type de molécule SiO est observée lors de l'oxydation d'une surface de silicium. Le procédé répété d'oxydation et de désorption de molécule SiO peut mener à une gravure notable de la surface de silicium. Les premières étapes d'oxydation génèrent alors des défauts en surface lors de la désorption de molécules [247]. De plus, la production de SiO provenant de l'état d'oxydation Si^{1+} est possible sur un substrat de silicium mais aussi à l'interface Si/SiO_2 pendant la croissance thermique de l'oxyde à des températures « traditionnelles ».

La production de SiO à partir de l'état Si^{2+} requiert une plus grande énergie et par conséquent des températures supérieures aux températures de décomposition traditionnelles.

Pour les degrés d'oxydation plus élevés (Si^{3+} et Si^{4+}), des clusters $(SiO)_3$ et $(SiO)_4$ sont extraits de la surface du substrat. La désorption de clusters de grandes tailles s'explique par les transferts d'électrons des liaisons Si-Si profondes vers les atomes d'oxygène. Ces liaisons sont ainsi dépeuplées et fragilisées [174]. Il est alors préférable pour le système de briser les liaisons Si-Si sous les atomes de silicium oxydés plutôt que de briser les liaisons Si-O.

Les barrières d'activation pour arracher de tels clusters sont augmentées rendant ces mécanismes impossibles dans la pratique.

Il en résulte que les sites Si^{1+} et Si^{2+} à l'interface Si/SiO_2 sont les sites actifs dans la poursuite du mécanisme d'oxydation.

III.2.3 Incorporations, diffusions de l'atome d'oxygène sur la surface

Après l'étude de la dissociation de la molécule d'oxygène sur la surface de silicium résultant en deux atomes d'oxygène en position de brin, nous abordons les mécanismes d'incorporation de ces atomes.

Ensuite, la diffusion de ces atomes incorporés dans les couches de surface est présentée. La pénétration et la diffusion des atomes d'oxygène dans les liaisons de la surface du substrat sont autant de mécanismes réactionnels élémentaires à caractériser pour comprendre les premiers stades de croissance de l'oxyde de silicium. Ces mécanismes créent, brisent des liaisons entre les atomes d'oxygène et de silicium près de la surface et à l'interface. Ils doivent être caractérisés non seulement par l'identification des structures et de leur stabilité, mais aussi en termes de cinétique par l'estimation de leur énergie d'activation. Le but est de présenter des scénarios de chemins réactionnels aussi précis et réalistes que possibles, calculés à l'aide de la DFT et de la NEB. Ces énergies d'activation sont associées à un temps d'occurrence afin de mettre en évidence les mécanismes les plus probables. Ces temps sont

calculés à 900°C, température de croissance conventionnelle [35, 36] pour une fréquence d'essai de 10^{14} s^{-1} .

III.2.3.1 Incorporation d'un atome d'oxygène en position de brin

La Figure III. 16 révèle que la configuration en brin est métastable, possédant de nombreux degrés de liberté. Un atome d'oxygène dans cette configuration a par conséquent tendance à s'incorporer dans des liaisons Si-Si plus favorables énergiquement. Nous avons estimé le paysage énergétique autour de cet atome d'oxygène en brin afin d'évaluer où et comment ce dernier peut se stabiliser en diffusant dans les liaisons de la surface. Trois types d'incorporations, schématisées sur les Figures III. 26, nous ont semblés être les plus intéressants :

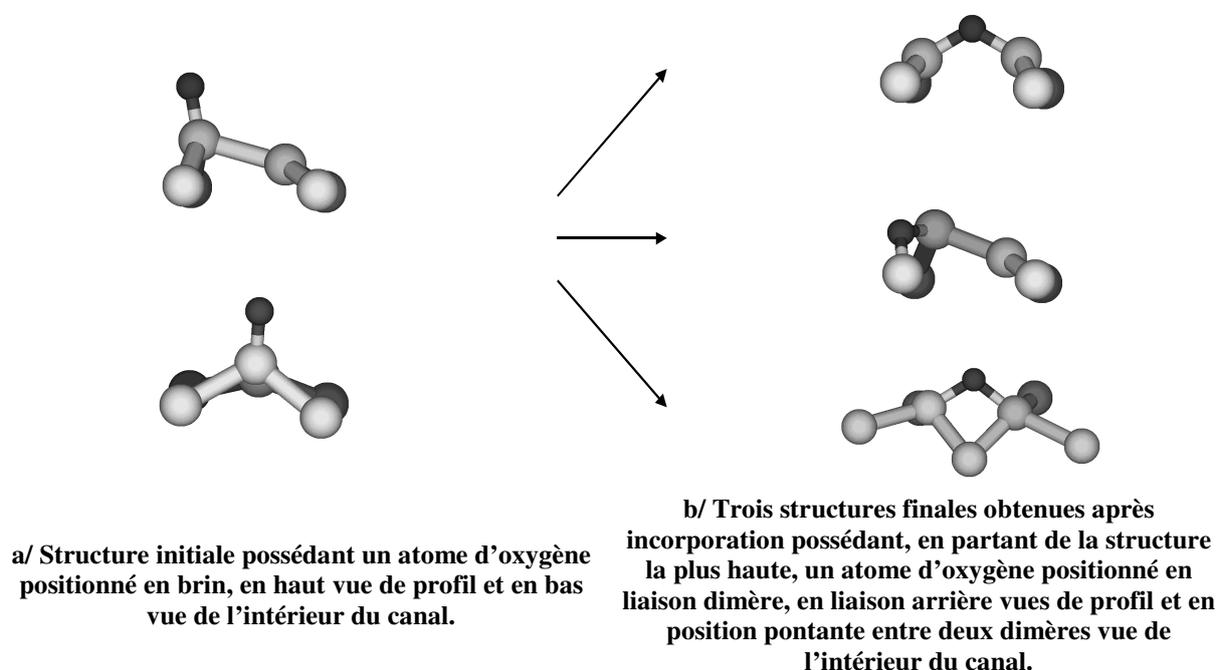


Figure III. 26 : Représentation des trois incorporations possibles à partir d'un atome d'oxygène positionné en brin vers des liaisons Si-Si. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

- L'incorporation du brin dans la liaison dimère Si-Si (de E à C sur la Figure III. 16)
- L'incorporation du brin dans la liaison arrière Si-Si (de E à A sur la Figure III. 16)
- Même si la configuration F formant un pont Si-O-Si entre deux dimères, appelée « oxygène pontant entre deux dimères » par la suite, est moins favorable car moins stable énergiquement, la diffusion des conformations E vers F de la Figure III. 16 a été envisagée. Ce choix est justifié dans la suite (cf. III.2.5.4).

III.2.3.1.1 Incorporation dans le dimère

Au départ, la longueur de la liaison Si=O, avec l'atome d'oxygène positionné en brin, est de 1,54 Å et la liaison dimère est brisée.

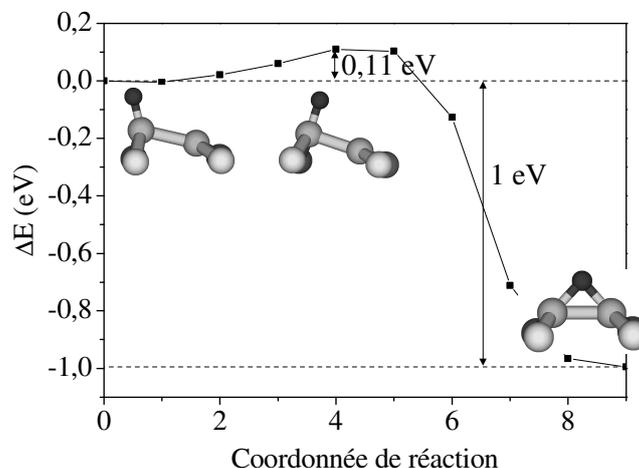


Figure III. 27 : Schéma énergétique du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène initialement en position de brin dans la liaison dimère. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

La diffusion de l'atome d'oxygène vers le centre de la liaison dimère Si-Si est décrite sur la Figure III. 27. Au cours de la diffusion, la liaison Si=O s'allonge alors que la liaison dimère Si-Si se raccourcit jusqu'à ce que le dimère se reforme. L'atome d'oxygène en brin est facilement incorporé dans la liaison dimère car seuls 0,11 eV ($\langle t \rangle = 2,97 \cdot 10^{-14}$ s) sont nécessaires pour réaliser cette diffusion. La structure résultante est plus stable de 1 eV comparée à la structure en brin. L'angle Si-O-Si est de 85° et les liaisons Si-O sont de 1,70 Å caractéristiques des liaisons dans l'oxyde massif. Le dimère est reformé et sa longueur est de 2,32 Å. Au sein de ce dimère, le buckling est localement détruit. La réaction-retour, pour extraire l'atome d'oxygène de la liaison dimère vers une configuration de brin, s'effectue avec une énergie d'activation de 1,11 eV, comparable à celle obtenue par Kato de 1,27 eV [119].

III.2.3.1.2 Incorporation dans une liaison arrière

La liaison Si=O du brin s'étire progressivement de 1,54 Å à 1,62 Å au cours de ce processus, puis l'atome d'oxygène vient s'incorporer dans la liaison arrière Si-Si alors que celle-ci est toujours formée. Comparé au cas précédent, le gain en énergie est identique (de l'ordre de 1 eV), alors que l'énergie d'activation est plus importante (cf. Figure III. 28), s'élevant à 0,38 eV ($\langle t \rangle = 4,28 \cdot 10^{-13}$ s).

La valeur obtenue par K. Kato vient là encore valider notre résultat [119, 134]. En termes de structure, la liaison arrière se brise, l'angle Si-O-Si est de 125° et les liaisons Si-O sont de 1,62 Å et 1,69 Å avec les atomes de silicium en surface et en subsurface, respectivement. La distance Si-Si de la liaison arrière est de l'ordre de 3 Å.

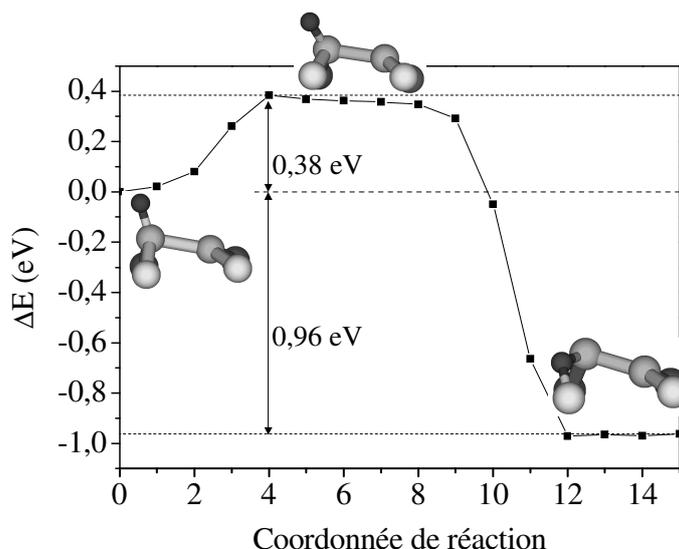


Figure III. 28 : Schéma énergétique du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène initialement en position de brin dans la liaison arrière. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

III.2.3.1.3 Incorporation dans une position pontante entre deux dimères

Rappelons ici que la position qualifiée de « oxygène pontant entre deux dimères » est une position de surface présente dans le rail de dimères. Elle consiste en la formation d'un pont Si-O-Si parallèle au rail de dimères, créé entre deux unités dimères adjacentes, comme illustrée sur la Figure III. 29.

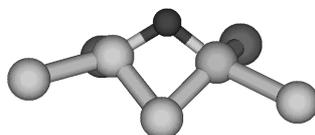


Figure III. 29 : Atome d'oxygène en position pontante entre deux dimères vu de l'intérieur du canal. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

Cette position a été identifiée par Yamasaki [190], qu'il appelle « surface-bridging oxygen » notée *sBO* signifiant « pont oxygéné de surface ». L'angle du pont Si-O-Si formé vaut 105° et localement les deux dimères participant à cette structure ne sont plus parallèles entre eux le long du rail : les atomes de silicium formant le pont Si-O-Si sortent de leur position cristalline pour se rapprocher. Les liaisons Si-O valent $1,75 \text{ \AA}$.

Il est important de préciser que cet atome d'oxygène pontant est moins stable de $0,29 \text{ eV}$ par rapport à la structure en brin comme illustré sur la Figure III. 30.

L'incorporation de l'atome d'oxygène en position pontante entre deux dimères est moins favorable, comparée aux deux structures précédentes. Par conséquent, cette réaction est moins probable que dans le cas de l'incorporation à un seul atome. La barrière d'activation caractérisant cette diffusion est plus élevée et vaut $0,88 \text{ eV}$ ($\langle t \rangle = 6.10^{-11} \text{ s}$).

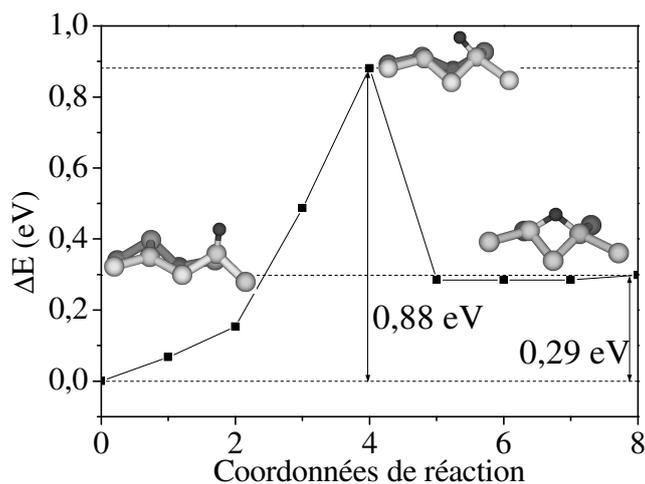


Figure III. 30 : Schéma énergétique du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène initialement en position de brin dans la position pontante entre deux dimères. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

Malgré tout, cette diffusion doit et mérite d'être retenue : elle constitue le seul chemin possible pour la diffusion d'un atome d'oxygène le long du rail des dimères. De plus, Yamasaki [190] révèle que cette position « *sBO* » devient la configuration énergiquement la plus favorable, quand le nombre d'oxygène sur la surface devient supérieur à 3. Il ajoute que cette configuration contribue largement au recouvrement total de la surface. Nous verrons dans la partie III.2.5.4, que cette barrière est notablement réduite lors d'une diffusion en présence d'autres atomes d'oxygène environnants.

III.2.3.1.4 Conclusion

Ces calculs relatifs à la première diffusion de l'atome d'oxygène initialement en brin montrent que les incorporations dans les centres de liaison en dimère et en position arrière sont aussi favorables l'une que l'autre cinétiquement et énergiquement : les deux barrières d'activation calculées 0,11 eV et 0,38 eV sont toutes deux faibles devant les 2 eV de gain énergétique minimum obtenus lors de la chimisorption dissociative (paragraphe III.2.1.2.3). Ces deux premières incorporations en dimère et en liaison arrière sont cohérentes pour la formation de la structure silanone [117] qui apparaît comme un état incontournable pour l'oxydation (partie III.2.4).

A ses stades initiaux, le procédé d'oxydation thermique est possible suivant un processus en deux étapes :

- une première dissociation de la molécule d'oxygène en position de brin
- puis une incorporation des atomes d'oxygène dissociés dans les centres de liaisons.

La réaction d'incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si se fait suivant un procédé indirect. Ce mécanisme a lieu sans barrière d'activation apparente car la chimisorption exothermique permet à l'atome d'oxygène de franchir les barrières d'énergie sans apport d'énergie extérieur supplémentaire.

Une fois les atomes d'oxygène incorporés dans les liaisons Si-Si, ceux-ci sont susceptibles de diffuser de liaison Si-Si en liaison Si-Si. Nous limiterons notre étude aux diffusions proches de la surface (première et deuxième monocouches).

III.2.3.2 Les diffusions de surface

Les diffusions de surface de liaison Si-Si en liaison Si-Si ne peuvent pas être considérées comme de simples sauts d'une liaison à l'autre. Cette vision simpliste ne peut pas convenablement décrire les mécanismes de surface compte tenu de la principale caractéristique de la surface : la particularité de la reconstruction où les liaisons sont différentes suivant que l'on se trouve dans le canal ou sur le rail de dimères. Chaque configuration de départ et d'arrivée pour chacune des diffusions abordées ici doivent être connues et caractérisées. Effectivement, ces structures peuvent fortement influencer les diffusions, créant et brisant les liaisons du substrat.

III.2.3.2.1 La diffusion de liaison arrière en liaison arrière dans le rail de dimères

III.2.3.2.1.1 Diffusion de liaison arrière en liaison arrière par un chemin direct

La première idée est de rechercher un chemin de diffusion direct.

Les études relatives à ce chemin particulier sont très nombreuses ([160] et les références associées) révélant une grande disparité dans l'estimation de la valeur de l'énergie d'activation : de 1,2 eV à 2,5 eV. Cette diffusion est en effet difficile à caractériser : il faut prendre en considération les deux événements de départ et d'arrivée. Un atome d'oxygène ne diffusera pas de la même façon suivant qu'il se trouve dans le volume, en surface ou à l'interface, à cause des effets de contrainte dans le volume ou de tension induite à l'interface. En vain, nous avons tenté de caractériser cette diffusion par un chemin direct : les ressorts imposés par un calcul de diffusion avec la NEB forcent les atomes d'oxygène à rester dans leur position de liaison arrière. Le résultat final s'avère être un saut sans étape, sans aucune image intermédiaire.

Nous avons même essayé de générer des structures avec l'atome d'oxygène dans un état tricoordonné, suggéré par A. Pasquarello à la suite de simulations de dynamique moléculaire couplées à des calculs *ab initio* [155-157], toujours en vain.

La différence majeure provient de la position de l'atome d'oxygène proche de la surface, contrairement aux calculs précédents où il se trouvait en volume. La surface étant moins contrainte et par suite les liaisons étant plus souples et plus mobiles pour s'adapter aux modifications de surface, l'atome d'oxygène se positionne naturellement en liaison arrière en évitant l'état tricoordonné.

III.2.3.2.1.2 Diffusion de liaison arrière en liaison arrière par une position intermédiaire

La seconde idée est de rechercher un chemin de diffusion qui passe par une position intermédiaire. La position intermédiaire possible, après observation de la Figure III. 16, est le l'oxygène pontant reliant deux unités dimères l'une à l'autre.

En conséquence, nous décomposons la diffusion en deux étapes complètement symétriques avec un passage par la position de pont Si-O-Si créé entre deux dimères (paragraphe III.2.3.1.3 et Figure III. 29). Le chemin réactionnel est présenté sur la Figure III. 31.

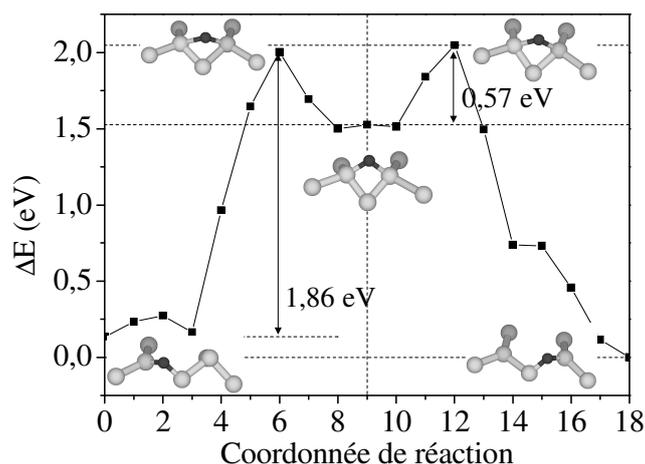


Figure III. 31 : Schéma énergétique du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène de liaison arrière en liaison arrière de la première monocouche. Le passage par un atome d'oxygène pontant entre deux dimères est imposé. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

Le profil énergétique confirme que les positions en liaison arrière sont très stables, étant donné le nombre important d'images relatives à ces configurations dans ce chemin de diffusion (points 0 à 3 par exemple). L'atome d'oxygène a du mal à quitter la liaison arrière. Il est très mobile et peut osciller amplement autour de sa position d'équilibre.

De plus, la barrière d'activation pour extraire l'atome d'oxygène est élevée (1,86 eV, $\langle t \rangle = 9,6 \cdot 10^{-7}$ s) dans la première étape de diffusion. En réalité, à ce très bas taux de recouvrement, l'extraction de la liaison arrière a une très faible probabilité de se produire aux basses températures. Le point de col contraint (point 6 sur la Figure III. 31) est d'apparence structurale très proche de celle d'un atome d'oxygène en position pontante entre deux dimères (point 9 sur la Figure III. 31). Cependant, l'angle Si-O-Si est moins fermé ($125,6^\circ$ comparé à $104,7^\circ$ dans le pont de surface Si-O-Si entre deux dimères adjacents). Ce point de col est moins stable de 0,57 eV comparé à la structure pontante entre deux dimères. Cette dernière valeur représente également la barrière de diffusion de la seconde étape qui part de la position pontante entre deux dimères vers la liaison arrière avec un temps d'occurrence associé de $\langle t \rangle = 3 \cdot 10^{-12}$ s.

Le pont Si-O-Si entre deux dimères adjacents est visiblement une position métastable puisqu'il existe deux états plus stables d'environ 1,5 eV dans son voisinage. Ce procédé de diffusion en deux étapes est adiabatique : le chemin d'énergie minimum est clairement symétrique, la seconde étape de diffusion (points 9 à 18 sur la Figure III. 31) est en réalité la réaction-retour de la première étape illustrée par les points de 0 à 9 sur la Figure III. 31.

Cet exemple est une illustration typique de la complexité des mécanismes de diffusion existant dans le silicium : il est nécessaire de briser des liaisons Si-O et Si-Si et de reformer d'autres liaisons Si-O et Si-Si.

III.2.3.2.2 La traversée du canal

Partant d'une liaison arrière, l'atome d'oxygène est susceptible de diffuser à travers le canal de la surface pour atteindre les couches plus profondes ou bien les liaisons arrières du rail de dimères voisin. Ici aussi, nous explorons deux chemins réactionnels de diffusion schématisés sur la Figure III. 32. Le premier utilise un intermédiaire (structure D de la Figure III. 16) et le second est composé de sauts successifs de liaison Si-Si en liaison Si-Si.

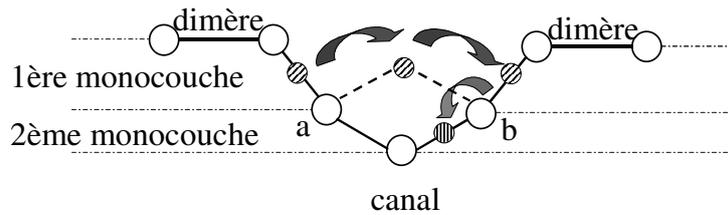


Figure III. 32 : Schématisation des chemins explorés pour la traversée du canal.

III.2.3.2.1 La traversée du canal via un intermédiaire positionné au centre du canal

Cette diffusion est aussi décomposée en deux étapes. L'intermédiaire choisi consiste à stabiliser l'atome d'oxygène au centre du canal. Il est alors lié à deux atomes de silicium de ce canal, seconds voisins entre eux (a et b sur la Figure III. 32). Cette position est représentée sur la Figure III. 33.

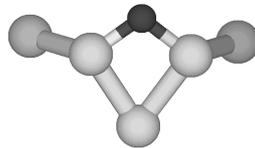


Figure III. 33 : Structure du pont dans le canal. Le canal est vu de profil. Les atomes de silicium sont en gris et l'atome d'oxygène est en noir.

Dans cette structure schématisée sur la Figure III. 32, position métastable mais pleinement relaxée, les deux atomes de silicium a et b ne sont que quatre fois liés, malgré l'impression laissée par le schéma de la Figure III. 32 d'atomes avec cinq liaisons. En fait, chacun des atomes (a) et (b) a une de ses liaisons vers le substrat brisée. Les causes sont le transfert d'électrons vers les atomes d'oxygène et un déplacement de 0,7 Å vers le haut, dans la direction z, des atomes (a) et (b). L'angle Si-O-Si dans cette structure est de $106,7^\circ$ et les liaisons Si-O valent 1,7 Å typiques des liaisons présentes dans le SiO₂ massif. Yamasaki [190] désigne cette structure par le terme « bulk-bridging oxygen » signifiant oxygène pontant dans le volume et la note *bBO*. Cette position particulière est perçue comme une structure à l'origine des défauts *P_{bo}* nécessaires à l'oxydation des couches plus profondes.

Le schéma énergétique du chemin réactionnel est représenté sur la Figure III. 34. Comme dans le cas précédent, les deux étapes sont totalement symétriques.

Les positions de départ et d'arrivée sont très stables puisqu'il s'agit de structures oxydées en liaison arrière. L'énergie nécessaire à l'extraction de l'atome d'oxygène est par conséquent très importante et estimée à 1,87 eV ($\langle t \rangle = 1,1 \cdot 10^{-6}$ s). La position intermédiaire métastable au centre du canal (point C) est un minimum secondaire le long du chemin de diffusion, cernée par deux positions plus stables de 0,56 eV. Il est important de noter qu'au point de col (point B), l'atome d'oxygène est en position de brin, mais ici l'atome d'oxygène ne se trouve dans une configuration stable. La longueur Si-O de 1,53 Å, valeur identique à celle du brin en surface.

La seconde étape finalisant la traversée du canal est un chemin partant de l'intermédiaire vers une liaison arrière à l'opposé du canal. Cette étape demande un apport énergétique de 1,36 eV ($\langle t \rangle = 6,89 \cdot 10^{-9}$ s) en passant par un point de col contraint en position de brin (point D). Cette

réaction est identique à la réaction-retour de la première étape représentée par les points 0 à 16 sur la Figure III. 34.

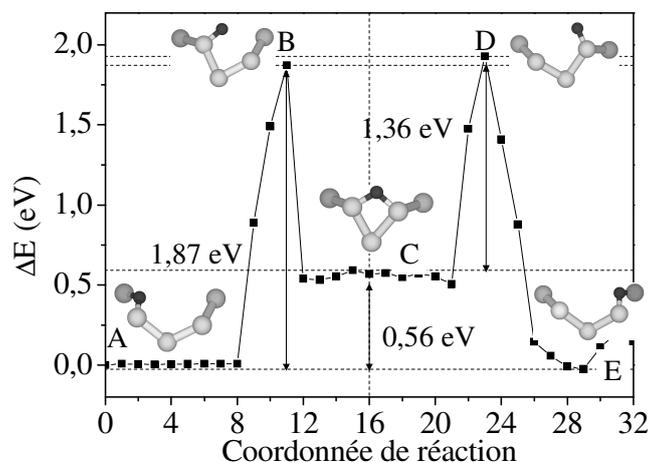


Figure III. 34 : Schéma énergétique du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène de liaison arrière en liaison arrière à travers le canal de la surface. Le passage par une position intermédiaire dans le canal est imposé. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

Etant donné sa barrière énergétique très importante, ce mécanisme n'est pas probable à faible taux de recouvrement et aux basses températures.

III.2.3.2.2 La traversée du canal à l'aide de « sauts » de liaison Si-Si en liaison Si-Si

L'idée est de faire diffuser l'atome d'oxygène à travers le canal par un ensemble de sauts successifs. La diffusion comportera les trois étapes schématisées sur la Figure III. 32. La première étape concerne l'extraction de l'atome d'oxygène de la liaison arrière et son introduction dans une liaison arrière plus profonde de la seconde couche. Le schéma énergétique de la première étape est représentée sur la Figure III. 35.

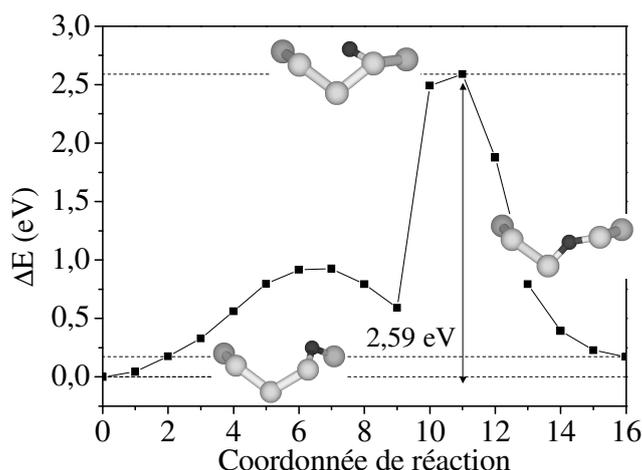


Figure III. 35 : Schéma énergétique de la première étape du chemin de diffusion de l'atome d'oxygène de liaison arrière vers une liaison arrière d'une couche plus profonde dans le canal de la surface. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

La configuration finale de cette première étape est moins stable de 0,18 eV par rapport à la configuration initiale. L'angle Si-O-Si dans la configuration finale est plus ouvert comparé à

la configuration de départ avec des valeurs respectives de 143° et 116° . Les longueurs de liaison sont significatives de liaisons de volume (1,63-1,65 Å). Durant la diffusion, la liaison Si-O la plus proche de la surface s'allonge et se brise. Une fois encore, un brin est généré dans le canal correspondant au point de col contraint du chemin diffusionnel (Figure III. 35).

La barrière énergétique est considérable et de 2,59 eV ($\langle t \rangle = 1,31 \cdot 10^{-3}$ s), comparable à la valeur obtenue par Watanabe [137]. Cette valeur suggère que ce type de diffusion par succession de sauts est encore moins probable que la diffusion via la position intermédiaire du paragraphe précédent, tout du moins à ce bas niveau de recouvrement [160, 162]. L'exploration de la seconde étape du chemin a donc été abandonnée.

Cependant, il est intéressant de relater que Watanabe obtient une valeur expérimentale de 0,3 eV au cours d'une observation d'oxydation couche par couche ! Comment expliquer cette forte disparité ? L'explication est que cette barrière énergétique dépend du recouvrement puisque, expérimentalement, pour oxyder la seconde couche, l'oxydation totale de la première couche doit être achevée. Cette différence pourrait aussi être due aux effets de tension de l'interface qui déterminent les barrières d'activation de la seconde couche. Dans nos calculs, ce n'est pas le cas. Les travaux de Lee sur la diffusion des atomes d'oxygène en chaîne appuient cette hypothèse [157].

Les diffusions pour traverser le canal ou pour atteindre des couches plus profondes semblent compromises aux premiers stades de l'oxydation, i.e. à bas taux de recouvrement. Ensuite, quand le nombre d'oxygène présent sur la surface augmente, la diffusion la plus probable est celle nécessitant un intermédiaire dans le canal comme suggéré par Yamasaki [190].

La diffusion des atomes d'oxygène dans le substrat notamment vers les couches les plus profondes est permise grâce à la présence des atomes d'oxygène déjà incorporés et à leur influence par les transferts de charge. Ces transferts de charge fragilisant les liaisons en profondeur sont à l'origine de l'oxydation couche par couche. L'oxydation de la première couche facilite alors, par transferts de charge, l'oxydation de la seconde couche.

III.2.3.3 Bilan sur les incorporations et les diffusions

Les barrières énergétiques des diffusions des atomes d'oxygène dans les plus hautes couches d'un substrat de silicium reconstruit Si(100)- $p(2 \times 2)$ sont extrêmement sensibles à la topologie locale et varient de 0,11 eV pour l'incorporation d'un atome d'oxygène dans la liaison d'un dimère Si-Si à 1,87 eV pour la diffusion dans le canal (2,59 eV pour le cas de la diffusion dans la seconde couche).

Cependant, l'atome d'oxygène unique diffuse préférentiellement dans les liaisons des dimères et les liaisons arrières, alors que d'autres incorporations ou diffusions telles que le passage par la position pontante entre deux dimères seront favorisées avec un taux de recouvrement plus important. La complexité de la compréhension de la diffusion de l'oxygène provient de la cassure et de la formation des liaisons tout du long du procédé. Un chemin de diffusion est influencé non seulement par le chemin d'énergie minimum adiabatique mais surtout par les dynamiques des sauts de diffusion et la configuration atomique locale.

Si l'on considère tous les mécanismes de surface (chimisorption, diffusion, dissociation), nos calculs révèlent que l'hypersurface de potentiel sondée par une molécule d'oxygène est étonnamment souple et exhibe de nombreuses structures équivalentes avec, pour la plupart, aucune barrière entre elles. De plus, ces calculs montrent que la configuration en brin est une structure intermédiaire dominante et essentielle à la mobilité de l'atome d'oxygène sur la

surface. Le brin est une structure clef pour la compréhension de la formation de l'oxyde sur un substrat de silicium.

III.2.4 La structure silanone

L'oxyde de silicium SiO_2 , amorphe et le réseau de silicium, cristallin, donnent naissance à une interface remarquable Si/SiO_2 , comportant très peu de défauts électroniques et structuraux. Les idées précédentes apportées par les études théoriques et expérimentales sur l'élucidation de la formation de cette interface ont toutes impliquées l'insertion des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du substrat.

La structure silanone, précédemment décrite dans les chapitres I et II de ce manuscrit, s'est avérée être un nouvel élément capital à la compréhension de l'oxydation initiale du silicium. Elle est remarquée comme un état intermédiaire métastable lors de l'exposition d'une surface propre de silicium $\text{Si}(100)$ à une atmosphère oxydante. Cette espèce $(\text{O})\text{Si}=\text{O}$, caractérisée par une double liaison $\text{Si}=\text{O}$ en surface et un atome d'oxygène inséré dans une liaison Si-Si de la première monocouche vient à l'encontre des idées habituelles : elle est la preuve que les atomes d'oxygène dissociés ne s'incorporent pas pleinement dans le réseau de silicium sur une vaste gamme de températures (80-350 K). La silanone suggère également que la molécule d'oxygène peut se dissocier au sein d'une même unité dimère. L'incorporation de l'atome d'oxygène positionné en brin est observée après un recuit à 500 K. Cependant, la plupart des résultats expérimentaux concernent des taux de recouvrement forts et ne permettent pas d'établir le chemin réactionnel menant à la structure silanone.

Dans cette partie, nous présentons notre approche théorique pour la validation des chemins réactionnels vers cette silanone $(\text{O})\text{Si}=\text{O}$ en les comparant aux résultats expérimentaux plus récents de STM à basse température et faible recouvrement.

III.2.4.1 Chemin réactionnel théorique vers la structure silanone

Comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.1.2, la configuration finale la plus fréquente suite à une adsorption consiste en deux atomes d'oxygène stabilisés en positions de brin sur un seul atome de silicium d'un dimère de la surface. Le chemin réactionnel théorique complet menant à la structure silanone est représenté sur la Figure III. 36, en partant de la position B qui est la configuration la plus probable après la chimisorption (voir Figure III. 7).

Le passage de la configuration A à B s'effectue sans barrière d'activation mais avec un gain énergétique de 2,21 eV.

Une première énergie d'activation de 0,08 eV est nécessaire pour faire diffuser des atomes d'oxygène sur le second atome de silicium constituant le dimère. A la suite de cette diffusion, la liaison dimère, brisée dans la configuration B, se reforme (structure D sur la Figure III. 36). Il est plus facile pour l'atome d'oxygène de diffuser vers des liaisons pendantes vides que de briser des liaisons Si-Si existantes. Cette première diffusion s'accompagne surtout d'un gain notable de 4,14 eV.

Au cours de l'étape suivante, le second atome d'oxygène toujours en position de brin dans la configuration D est incorporé dans la liaison arrière Si-Si. Cette deuxième diffusion met à jour la structure silanone. Ce mécanisme requiert une énergie d'activation de 0,27 eV, plus importante que la barrière dans la première diffusion, mais négligeable devant les 6,35 eV gagnés dans le processus global. De plus, cette deuxième diffusion permet au système de se stabiliser davantage avec un gain d'énergie de l'ordre de 1 eV.

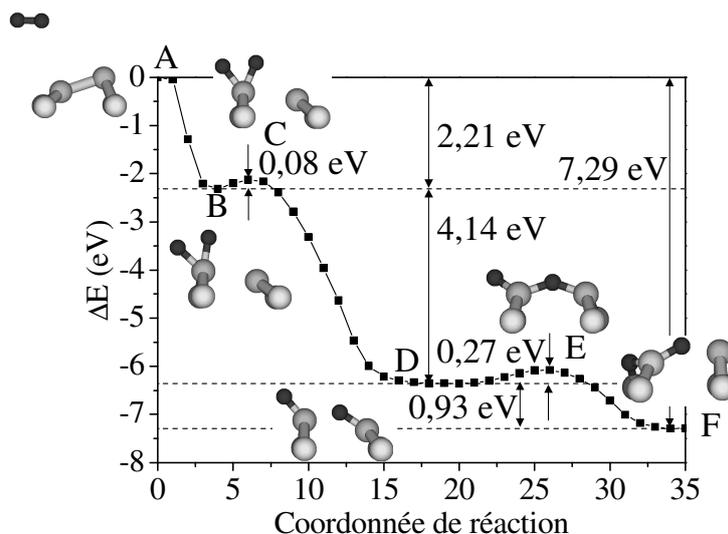


Figure III. 36 : Chemin réactionnel vers la structure silanone. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

La réaction totale est très exothermique avec un gain énergétique total de 7,29 eV et mène à une structure finale très stable. Cette structure est parfaitement identique à celle observée expérimentalement par Yves J. Chabal [117]. Il s'agit ici de mesures de spectroscopie infrarouge effectuées sur des surfaces oxydées à basse température, avec des couvertures inférieures à la monocouche atomique. Il est à noter que la structure finale résulte des mécanismes élémentaires se déroulant au sein d'une seule unité dimère.

III.2.4.2 Simulation du recuit

Ces mêmes expériences de spectroscopie ont été reprises après un recuit des couches. Ces expériences montrent que, après un recuit à 500 K, l'atome d'oxygène en position de brin s'incorpore en liaison arrière Si-Si. Nous avons tenté de déterminer le chemin réactionnel menant à la structure après recuit, proposée par Yves J. Chabal *et al* [117]. Il s'agit d'incorporer les deux atomes d'oxygène dans deux liaisons arrières du même côté du dimère. Pour des raisons que nous invoquerons plus loin dans ce paragraphe, le calcul est repris à partir du début : molécule d'oxygène en phase gazeuse, puis deux atomes d'oxygène adsorbés sur un même atome de silicium (positions A et B dans les Figures III. 36 et III. 37). Nous examinons alors l'incorporation directe d'un des deux atomes d'oxygène dans une liaison arrière. Cette incorporation s'effectue avec une barrière d'activation de 0,17 eV. Il est important de constater que cette première diffusion, caractérisée par la structure finale D sur la Figure III. 37, est une structure très proche du silanone. Cependant, le gain d'énergie n'est que de 6,5 eV, c'est-à-dire 0,8 eV de moins que pour la structure silanone la plus stable (voir paragraphe III.2.4.1). Il s'agit en fait d'un des nombreux minima secondaires autour de la structure silanone.

Dans une seconde étape, nous insérons le second atome d'oxygène dans la liaison arrière adjacente à celle déjà oxydée. Cette deuxième diffusion requiert une plus forte énergie d'activation de 0,63 eV. Cet ultime mécanisme permet au système de gagner 0,7 eV, pour un gain énergétique total de 7,14 eV.

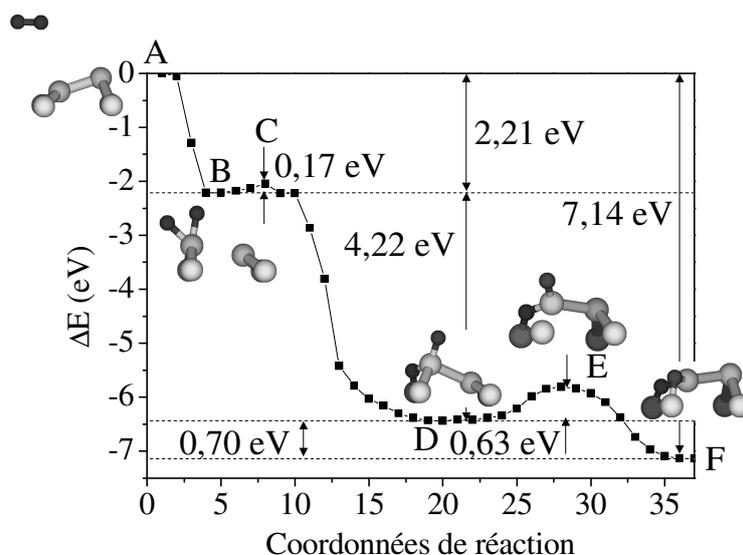


Figure III. 37 : Chemin d'énergie minimum vers la structure obtenue après recuit comportant deux atomes d'oxygène incorporés en liaison arrière. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en noir.

Il est primordial tout d'abord de constater que la configuration finale obtenue par association de ces deux diffusions successives est moins stable de 0,15 eV que la structure silanone. C'est la raison pour laquelle nous avons repris le calcul du chemin de diffusion à partir du début, au lieu de simuler le recuit de la silanone déjà obtenu en III.2.4.1. Nous remarquons de plus que, pour pouvoir atteindre cette configuration, les barrières d'activation requises sont plus élevées.

Le calcul est donc en désaccord avec les conclusions expérimentales. Notons toutefois que les mesures de spectroscopie infrarouge s'adressent à des taux de recouvrement beaucoup plus élevés, bien qu'inférieurs à la monocouche atomique. Etant donnée la faible différence d'énergie entre les deux structures, de 0,15 eV seulement, on conçoit aisément que la présence d'autres atomes d'oxygène dans le voisinage renverse l'ordre de stabilité de ces deux configurations.

III.2.4.3 La silanone : structure incontournable dans le processus d'oxydation

Même si la présence de ces atomes d'oxygène permettait de stabiliser ceux dans les liaisons arrière Si-Si, cette stabilisation ne serait pas suffisamment forte pour exclure la structure silanone.

La liaison en brin Si=O reste en réalité un élément clef dans le processus d'oxydation. La structure silanone y joue un rôle d'intermédiaire incontournable très stable à très bas taux de recouvrement. Elle est facilement atteinte à partir de nombreuses positions lors de la chimisorption de molécule d'oxygène sur une seule unité dimère de la surface de silicium. Elle précède la formation de l'oxyde tout en ne la préfigurant pas, dans le sens où la silanone demeure éloignée d'une structure de type SiO₂ où les atomes d'oxygène sont incorporés dans le silicium pour former des liaisons Si-O-Si.

C'est pour approfondir cette idée que nous avons généré différentes structures comportant deux atomes d'oxygène dans des configurations aussi variées que possibles.

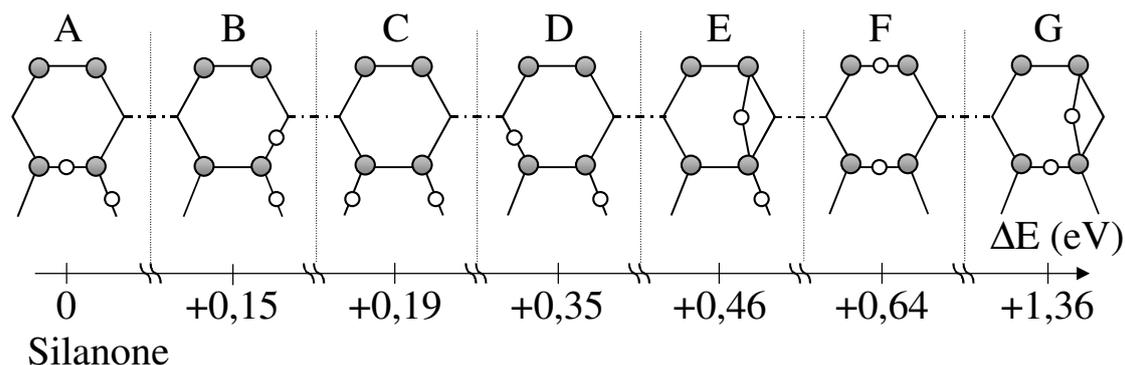


Figure III. 38 : Energies des structures comportant deux atomes d'oxygène. Le zéro de l'énergie correspond à la structure la plus stable. Les atomes d'oxygène sont en gris, les atomes d'oxygène en blanc.

Ces structures, schématisées sur la Figure III. 38, sont celles obtenues à la suite de plusieurs diffusions des deux atomes d'oxygène provenant d'une même molécule. Notre but est de comparer les énergies de toutes ces configurations. L'examen de la Figure III. 38 conforte notre hypothèse. A ce taux de recouvrement (structures B, C et D de la Figure III. 38), l'insertion des atomes d'oxygène dans les liaisons arrières est un processus défavorable par rapport à la structure silanone (Figure III. 38 A). Même la configuration F, configuration la plus stable après dissociation complète de la molécule d'oxygène, est moins stable de 0,64 eV comparée à la silanone.

Ces calculs montrent clairement la prédominance de la structure silanone lors des toutes premières étapes de l'oxydation. Pour ne laisser aucun doute sur ce point, nous avons cherché une validation expérimentale complémentaire à nos résultats de calcul et aux mesures de spectroscopie infrarouge de Yves J. Chabal [117], relatives à l'observation de la structure silanone.

III.2.4.4 Validation expérimentale par microscopie à effet tunnel

Cette validation expérimentale a été possible dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Gérald Dujardin du Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire de l'Université d'Orsay.

En fait, les résultats des études par spectroscopie infrarouge révèlent que la structure silanone est obtenue à un taux de recouvrement relativement haut. Pour reproduire le très faible taux de recouvrement décrit dans les calculs théoriques, simulant une molécule d'oxygène pour quatre unités dimères, une expérience de microscopie à effet tunnel à très bas recouvrement a été réalisée. Ces résultats ont été présentés dans le chapitre II de ce manuscrit et nous ne rapportons ici que des remarques et des conclusions supplémentaires

Le nouveau site visuellement observé lors de l'exposition du substrat de silicium à une atmosphère oxydante est caractérisé par des taches asymétriques. Il a été attribué à la structure silanone, car ces taches sont significatives de structures à deux atomes d'oxygène. Après un examen minutieux des structures de la Figure III. 38, la structure silanone est apparue comme étant la structure la plus plausible susceptible de présenter des taches asymétriques, particularité remarquable du nouveau site d/db. De plus, ces structures silanones sont localisées sur des sites isolés de la surface du substrat confirmant leur formation sur une seule unité dimère, en l'absence de tout défaut. Une structure similaire à la silanone est observée par STM sur une surface Si(111)-7x7 [126, 227]. Il est admis que la densité locale des états

(LDOS) est modifiée suivant la position des atomes d'oxygène sur la surface. Une tache noire dans les états vides est associée à un atome d'oxygène en brin alors qu'un atome en liaison arrière est associé à une tache brillante.

L'association des simulations *ab initio* avec les résultats expérimentaux de STM confirment les conclusions des expériences de spectrométrie infrarouges sur le rôle de la structure silanone comme un intermédiaire clef durant l'oxydation du silicium. La formation initiale de l'oxyde n'implique donc pas la pleine incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du substrat.

III.2.5 Les premières esquisses de la germination de l'oxyde

Les calculs réalisés jusqu'ici nous poussent à une conclusion fondamentale : il apparaît difficile de stabiliser des conformations où les atomes d'oxygène sont pleinement incorporés dans les liaisons Si-Si d'une unité dimère. En témoigne la formation énergiquement favorable de silanones. Nous avons donc envisagé des structures d'incorporations à plus fort recouvrement dans le but de générer des noyaux d'oxydes en surface.

Nous présentons ici une étude complète partant de l'adsorption d'une seconde molécule d'oxygène sur la surface de silicium préoxydée et comportant une structure silanone pour arriver à l'observation d'une première structuration de l'oxyde.

III.2.5.1 Choix de la surface préoxydée

La structure silanone $(O)Si=O$ est le résultat de la première oxydation d'une surface de silicium.

En toute logique, nous partons d'une surface comportant une structure silanone et nous étudions la dissociation d'une seconde molécule d'oxygène au-dessus de cette surface. La stratégie de simulation pour aborder de plus forts recouvrements en oxyde est tout à fait similaire à celle utilisée dans nos calculs précédents. L'objectif de cette étude est de voir l'influence énergétique et l'impact structural de ces nouveaux atomes introduits dans la surface du substrat.

III.2.5.2 Transferts de charge

La présence d'atomes d'oxygène sur une surface de silicium introduit des transferts de charge dus à la forte électronégativité et à la forte réactivité de l'oxygène. Les transferts de charge imposés par la structure silanone sont illustrés sur les Figures III. 39 et III. 40 représentant les isodensités électroniques de la première monocouche de la surface.

Sur la Figure III. 39, nous pouvons constater que sur la surface initiale non oxydée, toutes les liaisons Si-Si sont peuplées. Par contre, en présence d'atomes d'oxygène, il est aisé de voir sur la Figure III. 40 que les liaisons Si-Si environnantes sont fortement dépeuplées et fragilisées. Ce dépeuplement est en réalité causé par un déplacement de valence de l'atome de silicium lié à l'oxygène vers ce dernier.

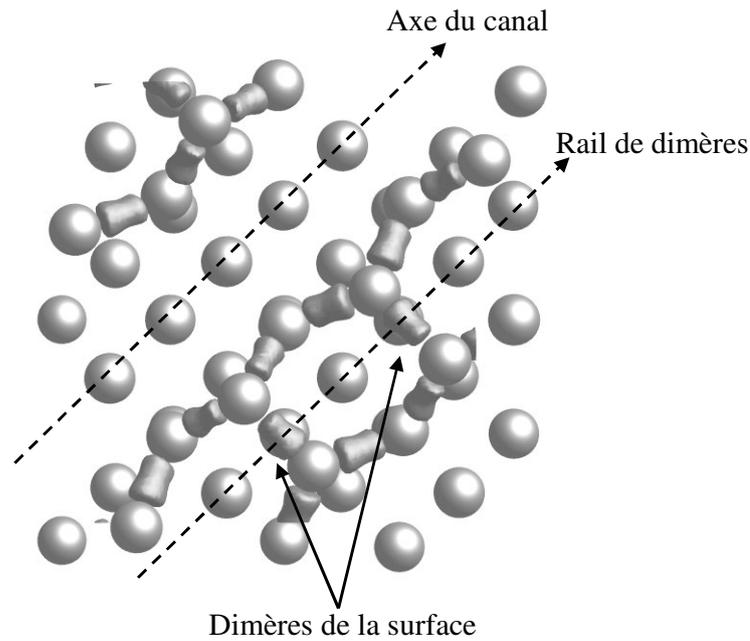


Figure III. 39 : Isodensités d'une surface propre de silicium non-oxydée. Les atomes de silicium sont représentés par des sphères grises et les isodensités sont en gris entre ces sphères.

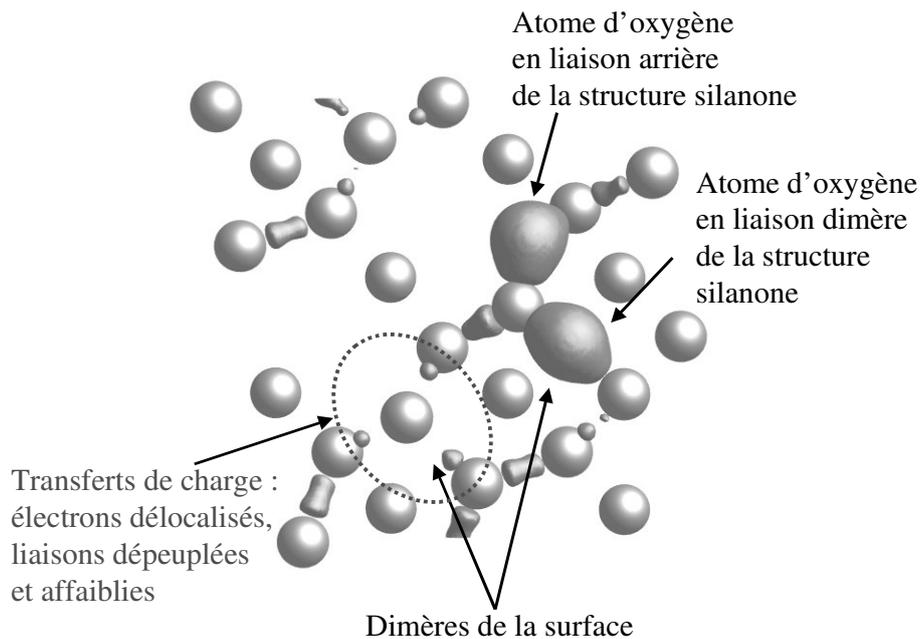


Figure III. 40 : Isodensités d'une surface de silicium comportant une structure silanone. Illustration des transferts de charge introduits par la présence de la structure silanone sur la surface. Les atomes de silicium sont représentés par des sphères grises et les isodensités sont en gris entre ces sphères.

Ce transfert concerne en particulier les liaisons Si-Si du dimère adjacent au dimère comportant la structure silanone, du côté où la liaison arrière de la structure silanone n'est pas oxydée. Ces liaisons dépeuplées seront alors plus propices à une oxydation future : on parle alors de sites activés. Ce phénomène est cumulatif dans le sens où plus le degré d'oxydation d'un atome de silicium augmente, plus les liaisons Si-Si avoisinantes seront fragilisées. Cette observation est cohérente avec la désorption de clusters de type $(SiO)_n$ dans le cas des forts degrés d'oxydation décrite dans les paragraphes Si^{3+} et Si^{4+} de la partie III.2.2.3 de ce

manuscrit. Elle est aussi cohérente avec la croissance latérale et avec la formation d'îlots avant l'oxydation des couches plus profondes.

III.2.5.3 Arrivée d'une deuxième molécule d'oxygène

Une deuxième molécule d'oxygène est amenée vers la surface en suivant le mode opératoire de l'adsorption sur une surface parfaitement propre (paragraphe III.2.1.1). Ainsi, une comparaison directe avec l'arrivée de la première molécule d'oxygène sur la surface nue est possible et permet de distinguer les changements engendrés par la présence d'atomes d'oxygène initialement incorporés sur la surface du substrat.

L'arrivée de la seconde molécule d'oxygène sur une surface de silicium préoxydée ne se fait pas de manière aléatoire, mais de préférence sur des sites adjacents au site déjà oxydé. Ces sites sont activés et cette activation facilite la germination de l'oxyde et la poursuite de la croissance de l'oxyde de silicium [248].

Pour simuler l'arrivée de la seconde molécule d'oxygène aux environs de la silanone, trois configurations de départ ont été choisies : au-dessus de la silanone parallèlement au dimère (cas 1), entre le dimère comportant la silanone et le dimère le plus dépeuplé perpendiculairement au rail de dimères (cas 2) et au-dessus de l'atome de silicium le plus dépeuplé du dimère fragilisé parallèlement au dimère (cas 3).

Ces configurations sont schématisées dans le Tableau III. 4, ainsi que les configurations résultantes après adsorption, les gains énergétiques et les barrières d'activation associées.

III.2.5.3.1 Résultats

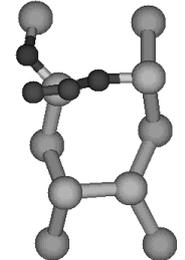
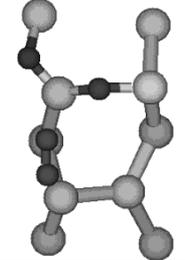
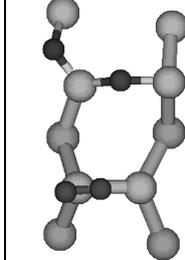
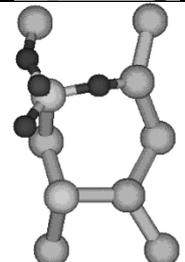
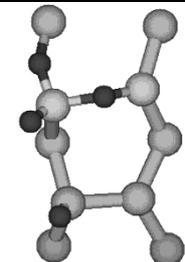
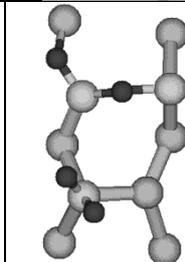
D'un point de vue structural, la conclusion majeure est que la configuration de brin est irrémédiablement observée après adsorption, comme c'était déjà le cas pour le cas d'une surface non oxydée. Nous retrouvons deux types de configurations :

- Deux atomes d'oxygène partiellement dissociés et stabilisés en position de brin sur un seul atome de silicium d'un dimère. Il s'agit des cas 1 et 3 du Tableau III. 4, similaires aux positions 6-8 et 11-15 sur la Figure III. 7.
- Deux atomes d'oxygène positionnés en brin sur deux atomes de silicium de deux dimères adjacents, significatifs d'une chimisorption totalement dissociative. Il s'agit du cas 2 du Tableau III. 4 identique à la configuration 9 de la Figure III. 7.

Ici encore, la dissociation complète et l'insertion des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si ne se fera qu'à la suite d'une première adsorption exothermique en position de brin.

Sur le plan énergétique, ces mécanismes d'adsorption ne nécessitent aucune barrière d'activation, tout comme le cas d'une surface ne comportant aucun atome d'oxygène. Les gains d'énergie sont de même ordre de grandeur, mais légèrement supérieurs. Ils allaient de 1,95 à 2,25 eV pour la première molécule d'oxygène partiellement dissociée. Ils vont de 2,16 à 2,35 eV pour une surface déjà oxydée. Dans le cas totalement dissociatif, les gains respectifs sont de 4,9 et 5,26 eV toujours plus importants pour la seconde molécule.

Tableau III. 4 : Barrières et gains énergétiques, configurations de départ et finales obtenues lors de l'arrivée d'une seconde molécule d'oxygène sur une surface préoxydée comportant une structure silanone. Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris.

	1	2	3
Barrière d'énergie (eV)	0,02	0,02	0
Gain d'énergie (eV)	2,35	5,26	2,16
Configuration de départ			
Configuration finale			

III.2.5.3.2 La conversion de spin

Une différence notable avec le cas de la première molécule d'oxygène est à signaler.

Dans le cas d'une surface préoxydée, la transition nécessaire de spin de l'état triplet vers l'état singulet est plus tardive. Cette conversion ne se produit qu'au moment de la réaction d'adsorption sur la surface et non plus au-dessus de la surface du substrat de silicium. Comme le cas de la première molécule, cette disparité pourrait être l'explication aux coefficients de collage distincts observés expérimentalement entre une surface propre et une surface oxydée.

Le coefficient de collage est plus faible dans le cas d'une surface non oxydée. L'adsorption des molécules d'oxygène se faisant à proximité de la partie oxydée pourrait être favorisée par cette transition tardive.

De plus, la barrière énergétique observée en spin triplet fixé dans le cas d'une surface non oxydée n'est plus présente dans le cas d'une surface préoxydée, comme illustré sur la Figure III. 41.

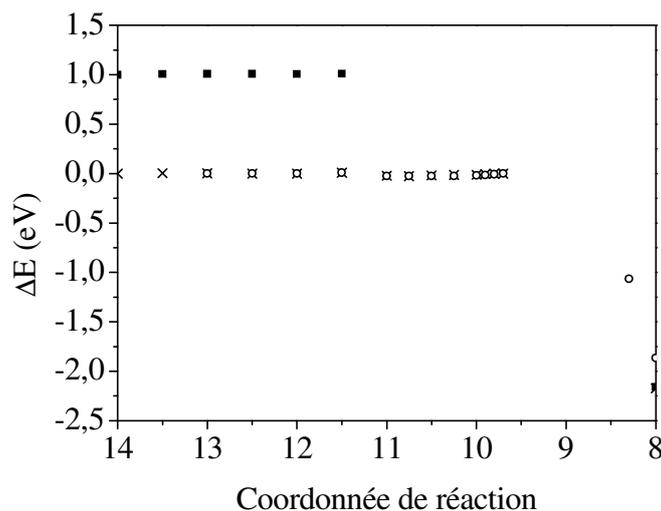


Figure III. 41 : Chemin réactionnel d'énergie minimum dans le cas d'une surface préoxydée comportant une structure silanone, pour le spin libre, et fixé en état triplet et singulet. Les croix, les ronds blancs et les carrés noirs représentent respectivement l'énergie du système pour un spin libre, pour un spin fixé en état triplet et pou un état de spin fixé en singulet.

Cette constatation est cohérente avec l'observation des transferts de charge aux abords des atomes d'oxygène incorporés dans la surface du substrat de silicium et mène alors à la conclusion de l'activation des sites à proximité de ces parties déjà oxydées.

III.2.5.3.3 Bilan

De manière générale, que ce soit sur une surface propre non oxydée ou sur une surface comportant initialement des atomes d'oxygène, la chimisorption d'une molécule d'oxygène sur le silicium est réalisée systématiquement sans barrière énergétique. Elle est partiellement ou totalement dissociative et exothermique. Cette chimisorption se déroule de préférence sur le rail de dimères et résulte en la formation d'atomes d'oxygène stabilisés et positionnés en brin, même dans le cas d'un recouvrement important.

Les arrivées de molécules d'oxygène, succédant à une première adsorption qui initie l'oxydation, sont très similaires à la première adsorption à un écart près : la transition de spin tardive en surface.

L'association de cette transition retardée et des transferts de charge présents au voisinage des atomes d'oxygène incorporés dans la surface sont les causes d'une oxydation se produisant au voisinage des portions de surface déjà oxydées.

L'oxydation ultérieure d'une surface préoxydée est nettement influencée par la présence des atomes déjà incorporés dans la surface. Cette oxydation ne se fait pas aléatoirement : les sites d'adsorption au voisinage des zones oxydées sont activés par la présence des atomes d'oxygène qui introduisent des transferts de charge, fragilisent les liaisons avoisinantes et mènent à la formation et à la croissance d'îlots d'oxygène en 2D. Une molécule d'oxygène arrivant sur ce type de surface diffuse au-dessus de celle-ci avant de se chimisorber sur un site activé. Cette remarque confirme la modification des coefficients de collage des molécules d'oxygène sur une surface oxydée, comme il a été observé lors des études sur une surface de germanium [148, 249].

Cette deuxième arrivée de molécule d'oxygène effectuée aux environs d'une portion de surface déjà oxydée, laisse sur la surface deux atomes de silicium en position de brin. Ces atomes d'oxygène diffusent alors : les premières esquisses de la germination de l'oxyde se dessinent et les premiers noyaux d'oxyde apparaissent rapidement.

III.2.5.4 La germination de l'oxyde : les diffusions vers une structure hexagonale

La structure exacte de l'interface Si/SiO₂, zone de transition entre un réseau de silicium cristallin ordonné et une phase SiO₂ connue pour être amorphe, est caractérisée comme possédant un « ordre cristallin partiel ». Diverses études ont tenté de déterminer cette zone de transition proposant tour à tour différentes phases de la silice comme par exemple le quartz, la cristobalite ou encore la tridymite. A notre tour, nous relevons le défi de la caractérisation de cette interface. Grâce à nos premiers résultats capitaux sur la silanone et la propension des atomes d'oxygène à ne pas s'incorporer pleinement dans les liaisons Si-Si de la surface, nous proposons une structure d'oxyde. Notre tentative montre aussi que des noyaux d'oxydes peuvent être obtenus dès les premiers stades de l'oxydation comme il a été observé expérimentalement par Pi [92].

Cette identification de structuration est rendue possible par une étude statique préalable influençant les diffusions réactionnelles successives des atomes d'oxygène vers la structure d'oxyde trouvée.

III.2.5.4.1 Exploration statique

Une simple étude de stabilité des structures possédant trois et quatre atomes d'oxygène répartis sur une seule ou deux unités dimère est réalisée dans le but d'orienter notre choix pour la diffusion des atomes à la suite de l'adsorption. La technique employée est informelle : elle consiste en l'incorporation des atomes d'oxygène, un à un, « à la main » sur la surface du substrat sans aucune proposition de chemin réactionnel menant à ces structures. Les structures schématisées sur les Figures III. 42 et III. 43 sont présumées et peuvent être, dans certains cas, totalement artificielles.

III.2.5.4.1.1 Structures possédant trois atomes d'oxygène

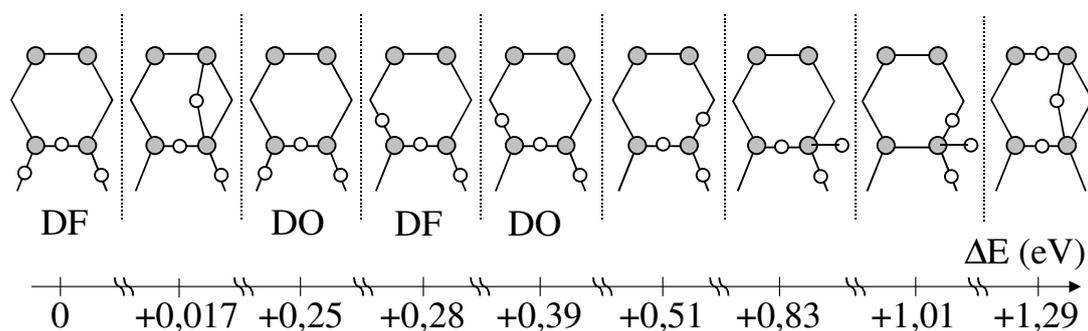


Figure III. 42 : Structures comportant trois atomes d'oxygène. Le zéro de l'énergie correspond à la structure la plus stable. Les atomes de silicium sont en gris, les atomes d'oxygène en blanc. DO et DF signifient respectivement « Dimère Ouvert » et « Dimère Fermé ».

Les atomes d'oxygène, en position pontante entre deux dimères, sont stabilisés en brin ou bien incorporés dans les liaisons arrières ou dans les liaisons dimères.

L'insertion en profondeur dans les liaisons Si-Si de la première monocouche de la surface du substrat de silicium, i.e. en liaison arrière, n'est pas l'unique ni la meilleure solution. Nous constatons tout d'abord sur la Figure III. 42 que les sept structures les plus stables comportent toutes une liaison dimère et une liaison arrière oxydée. La structure la plus stable est une conformation possédant deux atomes d'oxygène en liaison arrière, de part et d'autre de l'axe du dimère, avec en plus la liaison dimère oxydée. La seconde conformation est une structure basée sur une structure silanone avec, en plus, un troisième atome d'oxygène positionné en pont entre deux dimères adjacents fixé sur l'atome de silicium le plus oxydé. Ces deux configurations sont énergiquement équivalentes, aux erreurs de calculs près.

Une alternative à la pleine incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si se profile. La position pontante entre deux dimères, si instable pour les cas d'un seul ou deux atome(s) incorporé(s) sur la surface, se révèle ici être une candidate à la non incorporation et une opportunité à la formation de nouvelle conformation en surface.

III.2.5.4.1.2 Structures possédant quatre atomes d'oxygène

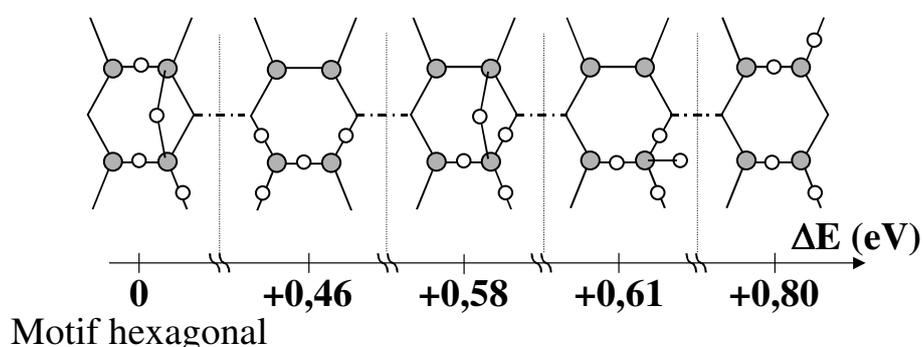


Figure III. 43 : Structures comportant quatre atomes d'oxygène. Le zéro de l'énergie correspond à la structure la plus stable. Les atomes de silicium sont en gris, les atomes d'oxygène en blanc.

La Figure III. 43 montre des structures à quatre atomes d'oxygène, basées sur la configuration silanone. La structure la moins stable est une association de deux structures, sur deux unités dimères adjacentes, sans interaction entre elles. Chacune possède un atome d'oxygène en dimère et un atome d'oxygène en liaison arrière. Cette structure pourrait être adjugée à deux structures silanone alors qu'il en est autrement. Un des deux dimères comporte une structure silanone, le second dimère possède une liaison arrière et une liaison en brin, mais pas avec le même atome de silicium.

Les configurations les plus stables sont celles qui comportent un atome d'oxygène en surface en pont reliant les deux unités dimères. Pour stabiliser le système, il ne faut pas nécessairement oxyder le plus possible les atomes de silicium (jusqu'à un degré d'oxydation +4) ni même incorporer complètement les atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si. Mais il est préférable d'oxyder le voisinage des atomes déjà oxydés tout en les liant entre eux pour créer des noyaux d'oxydes, sans avoir recours à la pleine incorporation. Des ponts en surface tels que la configuration pontante entre deux unités dimères, où l'atome d'oxygène n'est pas intégralement incorporé dans les liaisons du réseau de silicium, peuvent ainsi contribuer à la germination de l'oxyde. Cette remarque est cohérente avec les multiples degrés d'oxydation des atomes de silicium observés à l'interface.

III.2.5.4.1.3 Importance de la position pontante entre deux dimères adjacents pour le processus d'oxydation

Notre étude statique nous montre le changement total du statut de la structure comportant un pont de surface entre deux dimères. De nettement défavorable (cf. paragraphe III.2.3.1.3) et difficilement accessible dans le cas d'un atome d'oxygène isolé, elle devient la structure la plus favorable et même indispensable, à la poursuite de l'oxydation et à la structuration de l'oxyde à l'interface Si/SiO₂. Cette conclusion est en parfait accord avec l'étude de Yamasaki [190], qui aboutit à la même conclusion par l'identification de l'oxygène pontant de surface *sBO*.

Cette constatation est aussi illustrée par la Figure III. 44 qui représente les gains d'énergie de structures comportant un pont Si-O-Si entre deux dimères et de celles avec des liaisons Si-O-Si, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents sur la surface.

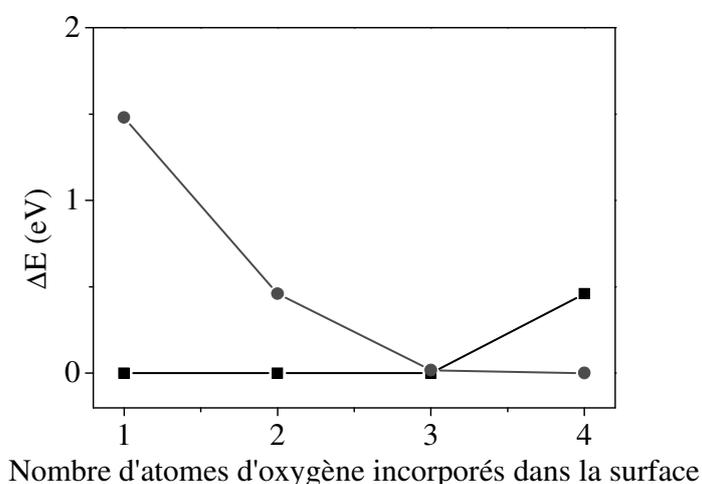


Figure III. 44 : Importance de la présence de la position pontante entre deux dimères pour la poursuite de l'oxydation. La courbe noire (les carrés) représente la stabilisation énergétique de l'incorporation dans les liaisons Si-Si, et la courbe grise (les ronds) celle de la stabilisation des structures comportant le pont Si-O-Si entre deux dimères adjacents, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents sur la surface.

Il est clair que plus le nombre d'atomes d'oxygène augmente, plus la présence de la configuration pontante entre deux dimères est favorable énergiquement. Autrement dit, plus on agglomère les atomes d'oxygène, plus la position pontante de surface entre deux dimères adjacents stabilise la structure. Le croisement se situe à trois atomes d'oxygène.

III.2.5.4.1.4 Noyaux d'oxydes identifiés

La structure pontante entre deux unités dimères qui est la plus stable avec quatre atomes d'oxygène sur une même unité dimère (cf. Figure III. 43), crée un motif hexagonal à la surface du substrat. Comme nous l'avons précédemment spécifié, dans cette configuration, les atomes de silicium sont sortis de leur position cristalline exacte, à cause de la présence de l'atome d'oxygène pontant entre les deux dimères. Les atomes de silicium de surface les plus impliqués dans la création de ce pont se sont rapprochés l'un de l'autre. On passe ainsi de dimères parfaitement alignés à des dimères clivés. Ces dimères clivés donnent alors naissance à une structuration de type hexagonal se formant à la surface du substrat de silicium.

Ce motif hexagonal est la transition logique d'un réseau cristallin qui se transforme en une structure amorphe de la silice. Ce motif pourrait être identifié à la phase tridymite illustrée sur les Figures III. 45 a et b ou encore à la phase β -cristobalite. La tridymite est une phase cristalline de la silice et son domaine de stabilité se situe entre 870°C et 1470°C, recouvrant les températures usuelles d'oxydation (800°C à 1200°C). A ces températures, elle est hexagonale, pouvant être représentée avec une maille orthorhombique. Les paramètres de cette maille sont très proches de celles du réseau à 2D constitué par une surface (100) du silicium. La cristobalite quant à elle possède un domaine de stabilité à des températures plus élevées que celles de la phase tridymite.

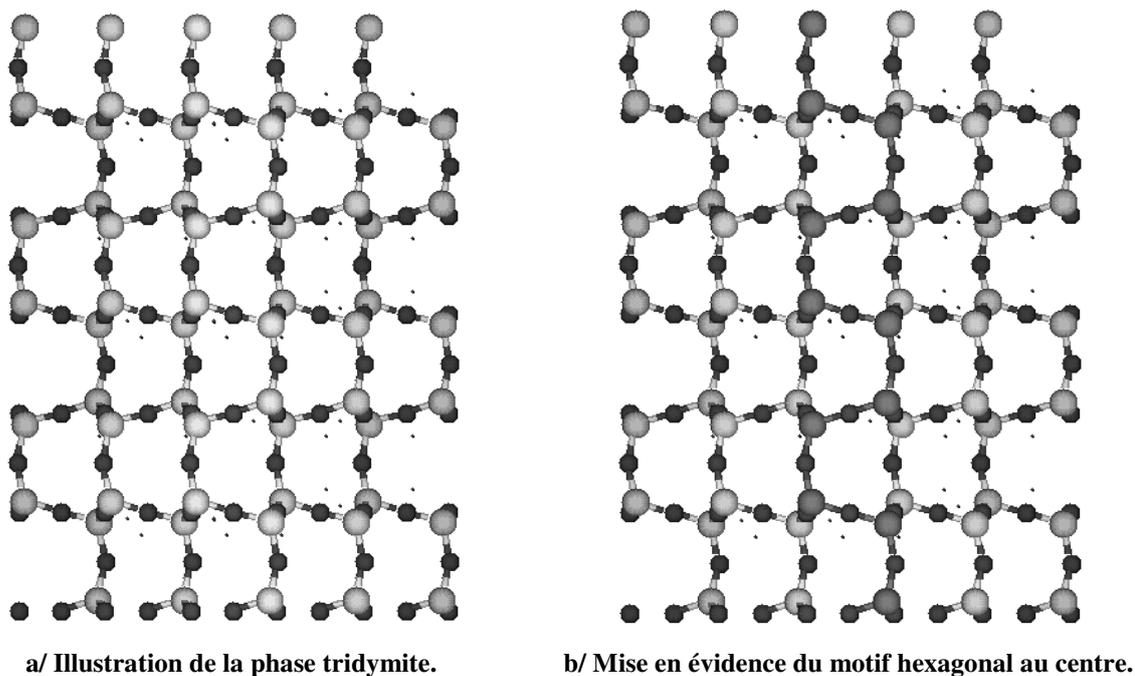


Figure III. 45 : Projection dans le plan (100) de la phase tridymite.

Certes, le motif que nous avons identifié ne constitue pas encore un cristal. Mais il est une partie du motif exact des phases ordonnées hexagonales de la silice comme la tridymite et la cristobalite notamment grâce à la présence du pont Si-O-Si entre les deux unités dimères à l'origine du caractère hexagonal. Nous qualifions notre structure de motif hexagonal.

Nos résultats montrent qu'il est possible de créer des noyaux d'oxydes sur des sites isolés de la surface du substrat à faible recouvrement. C'est le cas présent de deux molécules d'oxygène pour quatre unités dimères. Rappelons que la création de ces noyaux est influencée initialement par l'existence de la structure silanone sur la surface.

III.2.5.4.2 Aspect migratoire

Cette étude statique a permis d'identifier une structure particulière pseudo-cristalline. Il est désormais nécessaire de valider l'existence de cette structure par la détermination de son accessibilité, c'est-à-dire par la connaissance du chemin théorique réactionnel menant à ce motif hexagonal.

Les résultats relatifs à l'adsorption d'une deuxième molécule sur la surface préoxydée comportant une structure silanone servent de point de départ et l'exploration statique de ligne de conduite vers une structure finale. A partir des configurations finales présentées dans le

Tableau III. 4, les atomes d'oxygène sont incorporés dans les liaisons de la surface pour former le motif cristallin hexagonal identifié sur la Figure III. 43. Les chemins réactionnels théoriques, les barrières d'activation, les gains d'énergie et par suite la cinétique de réaction sont donnés. Seuls les cas 2 et 3 du Tableau III. 4 qui font intervenir trois atomes de silicium répartis sur deux dimères sont étudiés.

III.2.5.4.2.1 Chemin migratoire 1

Le premier chemin exploré correspond au cas 2 du Tableau III. 4. Les atomes d'oxygène résultant de la dissociation totale de la molécule sont positionnés en brin sur deux atomes de silicium de deux dimères adjacents.

Dans le but de créer le motif hexagonal de la Figure III. 43, l'atome d'oxygène en brin sur le dimère ne comportant pas la structure silanone est incorporé dans la liaison dimère Si-Si. Cette liaison est fragilisée par les transferts de charge induits par la présence de la structure silanone dans ses environs. Le second atome d'oxygène en brin sur l'atome de silicium Si^{3+} de la structure silanone est ensuite inséré dans un pont de surface Si-O-Si entre les deux dimères adjacents. La Figure III. 46 illustre le chemin réactionnel.

L'incorporation du premier atome d'oxygène dans la liaison du dimère nécessite une énergie d'activation de 0,09 eV. Cette barrière énergétique est comparable à celle de l'incorporation dans la liaison dimère dans le cas d'un seul atome d'oxygène sur la surface (chemin décrit dans le paragraphe III.2.3.1.1). Elle est accompagnée d'un gain de l'ordre de 1 eV comme dans le chemin de diffusion à un atome d'oxygène isolé.

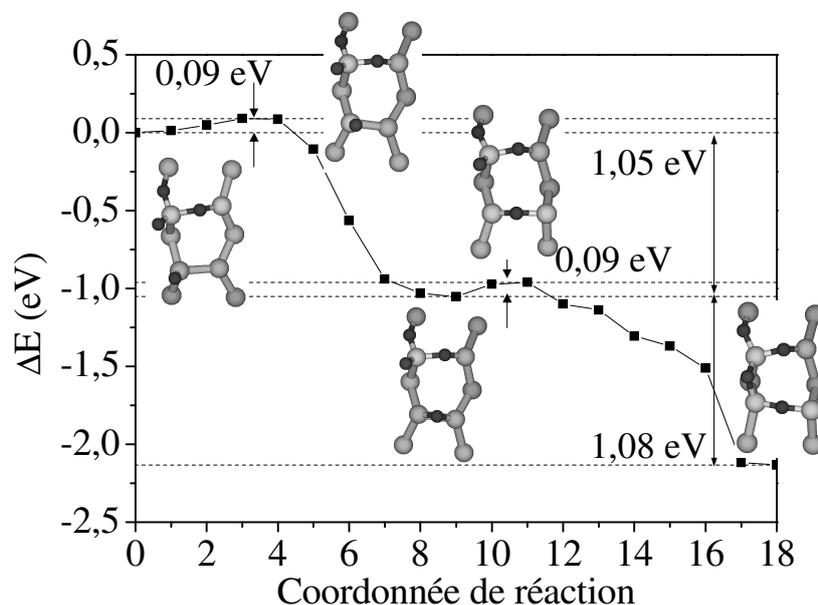


Figure III. 46 : Chemin réactionnel migratoire #1 vers le motif hexagonal. Les atomes de silicium sont en gris, les atomes d'oxygène sont en noir et la surface est vue de dessus.

L'insertion du second atome d'oxygène dans le pont de surface requiert aussi un faible apport d'énergie de 0,09 eV et permet un gain d'énergie de 1,08 eV supplémentaire. Nous noterons que les gains d'énergie et les barrières d'activation étaient jusqu'ici pratiquement indépendantes du nombre d'atomes d'oxygène. Par contre, dans ce cas particulier de l'insertion de l'atome d'oxygène dans la configuration pontante entre deux dimères, une barrière de 0,88 eV était obtenue au paragraphe III.2.3.1.3, en présence d'un seul atome

d'oxygène. Cette barrière est réduite ici à 0,09 eV en présence de quatre atomes d'oxygène. Ce résultat montre que cette barrière de diffusion est fortement dépendante de la présence ou non de l'environnement en oxygène et des transferts de charge associés [174]. Ce cas illustre parfaitement l'importance de considérer les effets de l'environnement pour évaluer les paramètres cinétiques liés à chaque mécanisme afin d'être capable de décrire correctement le processus de l'oxydation thermique. Cette considération prend tout son poids dans le cadre d'une simulation de la croissance d'oxyde par une technique de Monte Carlo cinétique.

La structure finale est le motif hexagonal désiré. La réaction globale ne nécessite que de faibles barrières d'activation de 0,09 eV, énergies faibles face aux gains antérieurs réalisés lors de l'adsorption (5,26 eV) et de la première diffusion (1,05 eV). Elle est en plus très exothermique avec 7,39 eV gagnés depuis l'adsorption jusqu'à l'obtention du motif hexagonal. Cette formation de noyaux d'oxydes est donc très probable lors du processus d'oxydation et résulte en une nette stabilisation du système.

Nous montrons ici que des structures stables et probables peuvent être obtenues sans que les atomes d'oxygène soient nécessairement incorporés dans les liaisons Si-Si du réseau cristallin de silicium. Nous comprenons et confirmons alors qu'à partir de trois atomes d'oxygène incorporés dans la surface du substrat de silicium, la position de pont de surface entre deux dimères adjacents devient une structure clef menant à la formation d'une couche d'oxyde possédant un ordre partiel introduit par le motif hexagonal identifié.

III.2.5.4.2.2 Chemin migratoire 2

Nous partons ici du cas 3 du Tableau III. 4 : les deux atomes d'oxygène sont adsorbés et positionnés en brin sur un seul atome de silicium dont la liaison dimère Si-Si est dépeuplée et brisée.

L'un des deux atomes d'oxygène est incorporé dans la liaison dimère brisée et non oxydée initialement et le second atome d'oxygène dans le pont de surface Si-O-Si créé entre deux unités dimères adjacentes, formant le motif hexagonal. Le chemin théorique réactionnel complet est décrit sur la Figure III. 47.

La liaison dimère étant brisée, l'incorporation du premier atome d'oxygène entre les deux atomes de silicium vient stabiliser nettement le système en reformant ce dimère par la création de deux liaisons Si-O. La barrière est considérée comme inexistante de (0,02 eV) et un large gain d'environ 4,52 eV est obtenu. Ce large gain est expliqué d'une part par la reconstruction du dimère mais aussi par la dissociation complète de la molécule d'oxygène à ce niveau.

Le second atome d'oxygène en brin est ensuite inséré dans le pont de surface. La barrière d'activation est faible et de 0,09 eV, valeur identique à celle observée dans le premier chemin migratoire vers la structure hexagonale (paragraphe III.2.5.4.2.1). Cette insertion est accompagnée d'un gain de 0,74 eV et révèle le motif hexagonal. Cette réaction est très exothermique (7,42 eV), comme la précédente et donc favorable au procédé d'oxydation.

Ici aussi, la barrière d'activation vers la formation de la position pontante de surface est largement réduite par la présence d'atomes d'oxygène environnants.

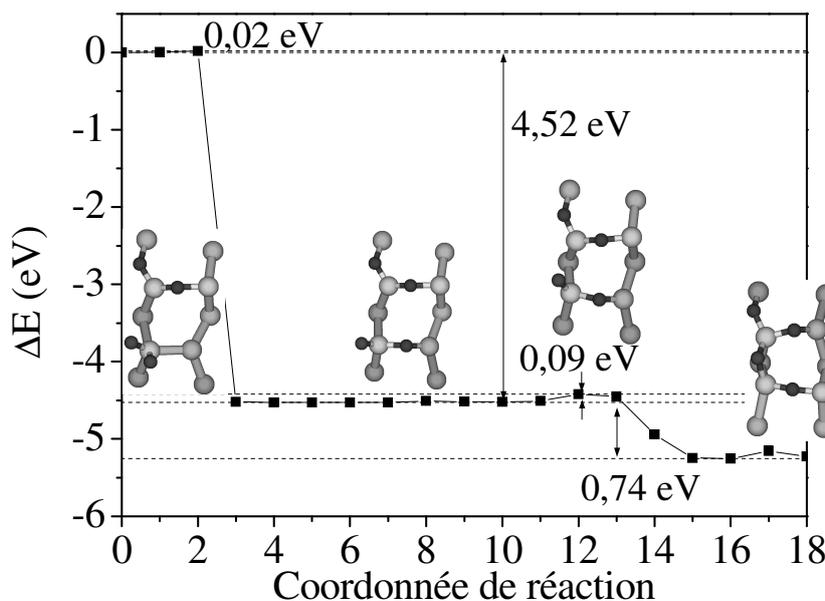


Figure III. 47 : Chemin réactionnel migratoire #2 vers le motif hexagonal. Les atomes de silicium sont en gris, les atomes d'oxygène sont en noir et la surface est vue de dessus.

Partant d'une seconde configuration de départ, obtenue après l'adsorption partiellement dissociative d'une seconde molécule d'oxygène, le motif hexagonal est tout aussi facilement atteint que dans le chemin migratoire 1 présenté ci-dessus. Ce résultat confirme alors que le motif hexagonal peut être facilement formé en présence d'une structure silanone en faisant intervenir deux unités dimères, dès les premiers stades de l'oxydation thermique.

III.2.5.5 Bilan

Par analyse statique, nous avons montré que l'insertion totale de tous les atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du substrat n'est pas systématique et n'est pas toujours la solution la plus favorable énergiquement. Par contre, la présence de brins sur la surface du substrat influence nettement l'apparition et la création de noyaux de structuration favorables à la formation de l'oxyde dès les premières étapes de l'oxydation.

Les mécanismes relatifs à la croissance de l'oxyde de silicium sont aussi influencés par les transferts des électrons des liaisons Si-Si vers les atomes d'oxygène. Ces transferts sont induits par l'électronégativité des atomes d'oxygène présents sur la surface. Ces liaisons polaires fragilisent les liaisons Si-Si à proximité et l'énergie d'activation des diffusions en est de ce fait diminuée [174]. L'ensemble de ces constatations est en accord avec le modèle de la croissance latérale de l'oxyde par la formation d'îlots d'oxydes aux premiers stades de la croissance [56]. Pour rendre compte de la réalité de la cinétique d'oxydation, il est nécessaire de prendre en considération ces transferts de charge.

Plus encore, cet oxyde a été identifié comme une structure hexagonale identifiable à la phase tridymite ou à la phase cristobalite. Cette formation n'est possible que si les ponts de surface entre deux unités dimères adjacentes, seule alternative pour relier deux dimères entre eux, se forment en surface. Ces ponts, nécessaires à l'oxydation complète de la première couche, deviennent favorables quand le recouvrement en terme de nombre de molécules d'oxygène, par dimère, introduites au-dessus du substrat est supérieur à 0,5. C'est cette position particulière qui apporte le caractère hexagonal au motif créé. Ce motif hexagonal est en réalité la transition logique entre un système ordonné cristallin cubique et un système amorphe.

La réaction totale vers la formation de ce motif hexagonal est très favorable énergiquement et cinétiquement, confirmant les noyaux d'oxydes à très faible recouvrement observés par Pi [92]. Cette réaction confirme aussi l'importance de la présence de la silanone comme structure intermédiaire et de l'intervention de la position pontante entre deux unités dimères adjacentes pour l'oxydation thermique.

III.3 Conclusions

Dans ce chapitre III, les calculs *ab initio* ont été utilisés de façon intensive pour appréhender les mécanismes réactionnels de croissance thermique de l'oxyde de silicium à l'échelle atomique. Le problème fondamental est l'élucidation de la formation de l'interface, c'est-à-dire comprendre comment se réalise la transition, le passage d'un réseau cristallin ordonné de silicium à une silice amorphe.

Les résultats liés aux premiers stades de l'oxydation thermique d'une surface de silicium Si(100)-*p*(2x2) sont présentés depuis la surface d'un substrat nue parfaitement propre non oxydée jusqu'à la germination de l'oxyde de silicium, observée dès les tous premiers stades de l'oxydation en surface du substrat. Nous nous sommes essentiellement focalisés sur les impacts structuraux et énergétiques de chacun des mécanismes.

La réaction d'adsorption, génératrice du processus d'oxydation est dissociative, tout du moins partiellement, sans barrière d'activation et exothermique. Les atomes d'oxygène résultant de cette dissociation sont très réactifs et très mobiles dans les premières monocouches du substrat. La grande mobilité des atomes d'oxygène est due à la position incontournable de brin métastable possédant de nombreux degrés de liberté. Cette configuration est observée dans tous les mécanismes réactionnels de l'oxydation thermique, que ce soit l'adsorption ou la diffusion, ... Par conséquent elle est un état inévitable à chaque étape, n'impliquant pas l'insertion directe et totale des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du substrat, favorisant la formation de noyaux d'oxydes très tôt dans le processus d'oxydation. Ce brin très mobile est à l'origine du caractère amorphe de la silice.

L'oxydation thermique alliant de nombreux processus, associant des mécanismes d'incorporations, de diffusions diverses et variées et des transferts de charge, ..., dépendants les uns des autres, est un procédé très complexe se réalisant en plusieurs étapes. La compréhension du procédé d'oxydation est étroitement liée à l'existence clef des transferts de charge, car par ce processus, les structures, les barrières d'activation de diffusions, les coefficients de collage ... s'en trouvent modifiés tout du moins localement.

La configuration silanone a été identifiée comme étant une étape inévitable dans le processus d'oxydation. Comportant deux atomes d'oxygène issus d'une unique molécule, elle est obtenue aisément après adsorption et diffusions des atomes d'oxygène à très bas recouvrement. La formation de la silanone est très exothermique et résulte en une structure très stable sur la surface. Cette structure est la preuve même de la non incorporation des atomes d'oxygène dans le réseau cristallin, même à fort recouvrement. La structure silanone est essentielle pour la compréhension de la formation de la structure d'interface vers un système amorphe. Celle-ci s'avère aussi être la première structure nécessaire à l'apparition des premiers noyaux, des centres de structuration d'oxyde sur la surface, i.e. la germination de l'oxyde de silicium.

La présence de la structure silanone sur la surface influence les arrivées successives en activant les sites adjacents, notamment les dimères voisins. La surface possède alors des portions activées, proches des parties oxydées. Les transferts de charge provoqués par les

liaisons Si-O avoisinantes sont à l'origine de cette activation. Sur ces centres, des noyaux d'oxyde s'apparentant à un motif cristallin hexagonal ont été identifiés. Ces noyaux sont favorables énergiquement et aisément accessibles sur le plan cinétique. Ce motif cristallin présente à la fois le caractère cristallin observé à l'interface et le côté amorphe de la silice. En effet, l'oxygène modifie le réseau de silicium où les dimères bien alignés se transforment en dimères clivés (Figure III. 48).

La transition vers l'état amorphe est probablement due à la conjugaison de deux effets. Tout d'abord, aucun des réseaux hexagonaux de SiO_2 n'est parfaitement adapté à la surface (100) du silicium. Ce désaccord créé des contraintes qui, en se relaxant, déforment le SiO_2 où l'angle Si-O-Si est particulièrement souple. Cette déformation, faible pour un petit noyau à cause de la relaxation en surface, devient de plus en plus importante quand les noyaux grossissent et pénètrent dans le volume. En second lieu, la croissance des noyaux et leur coalescence ultérieure donne naissance à des défauts dont la relaxation est une source de défauts et participe à l'amorphisation.

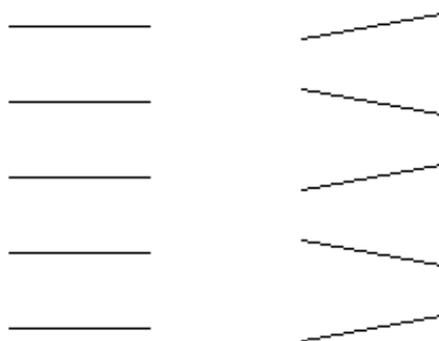


Figure III. 48 : Du réseau cubique vers la structure amorphe : passage par l'hexagonal.

Les mécanismes élémentaires liés aux premiers stades de la croissance de couches d'oxydes ont été caractérisés de façon précise grâce aux méthodes *ab initio*. Une liste non exhaustive des processus réactionnels a été dressée dans ce chapitre. Ces mécanismes réactionnels sont désormais connus précisément aussi bien en termes de structures qu'en termes de cinétique et d'occurrence.

Il s'agit désormais, à partir de ces événements locaux, de relier ces résultats à un procédé de fabrication en salle blanche. Pour cela, cette liste de mécanismes, caractérisés à l'échelle atomique, est introduite dans le simulateur Monte Carlo cinétique *Oxcad* dont une nouvelle version a été développée dans cette thèse. Le but est de simuler l'oxydation complète de la première couche du substrat, dans des conditions expérimentales réelles avec des tailles réalistes de composants. L'implémentation et les premiers résultats de ce code sont détaillés au chapitre suivant.

Chapitre IV

Simulation du procédé

L'échelle mésoscopique de notre étude multi-échelles est abordée dans ce quatrième chapitre. Le développement d'une nouvelle approche de modélisation par une méthode basée sur un algorithme Monte Carlo cinétique sur réseau gérant divers mécanismes à l'échelle atomique est décrit en détails.

Ce logiciel spécifique a été créé dans le but de simuler la croissance de couches minces d'oxydes de grille de silicium sur des durées et sur des tailles de substrats réalistes soumis à des conditions de pression et de températures comparables à celles utilisées dans le procédé d'oxydation thermique et dans les expériences.

Dans ce chapitre, nous justifions le choix de l'utilisation d'une technique Monte Carlo cinétique dans une approche multi-échelles. La dynamique temporelle utilisée dans cet algorithme est présentée car c'est elle, qui par ses lois, gouverne l'évolution de la configuration de notre système dans nos simulations. La représentation des deux types d'atomes simulés est également décrite : cette modélisation est nécessaire pour une description atomique du réseau systématique et fiable pour prendre en compte tous les aspects physico-chimiques de l'oxydation. La liste complète des mécanismes réactionnels élémentaires est présentée succinctement. Ces mécanismes sont choisis parmi les mécanismes locaux décrits dans le chapitre III de ce manuscrit : ils sont tous issus de l'étude DFT, recoupés avec les données expérimentales. Avant de présenter les résultats produits par les simulations, l'architecture du logiciel est décrite.

Ce chapitre se termine par la validation du logiciel. La comparaison avec les résultats expérimentaux et les données de la littérature est incontournable pour tester la fiabilité du code. Nous discutons ensuite de la nécessité ou non d'introduire de nouveaux mécanismes, car ils peuvent être sources de blocage dans la croissance. La génération de défauts de surface est également abordée.

Sommaire

IV.1 Monte Carlo cinétique en temps continu : motivations et choix	131
IV.1.1 Les motivations.....	131
IV.1.2 Le choix de l'approche Monte Carlo cinétique	132
IV.2 Aspects théoriques d'une technique Monte Carlo cinétique	133
IV.2.1 Définitions préalables	133
IV.2.2 Procédure de simulation.....	133
IV.3 Cristallographie : modélisation de la configuration atomique	137
IV.3.1 Les configurations atomiques	137
IV.3.2 Gestion du voisinage.....	139
IV.3.3 Le traitement de la configuration : la définition des brins.....	141
IV.3.4 Optimisation algorithmique : les sites à probabilité modifiés	142
IV.4 Mécanismes introduits	144
IV.4.1 Illustration et inventaire	144
IV.4.2 L'événement arrivée : interaction molécule d'oxygène / surface de silicium	145
IV.4.3 Les événements d'incorporations, de diffusions ou dits « de retour » : interaction atome d'oxygène / réseau de silicium.....	146
IV.4.4 Bilan.....	147
IV.5 Architecture logicielle.....	148
IV.5.1 Généralités	148
IV.5.2 Fichier d'entrée	148
IV.5.3 Fichiers de sortie	148
IV.5.4 Vue d'ensemble : présentation détaillée du logiciel Monte Carlo cinétique	150
IV.6 Résultats	152
IV.6.1 Validation par comparaison avec les données expérimentales	153
IV.6.2 Exploitation : simulation du procédé	157
IV.7 Conclusion	167

IV.1 Monte Carlo cinétique en temps continu : motivations et choix

Ce chapitre est dédié à la présentation générale et à la description formelle du logiciel « Oxcad » (Oxidation Computer Aided Design) basé sur une technique Monte Carlo et développé dans le cadre de notre étude multi-échelles. Il simule l'oxydation thermique d'un substrat de silicium en ambiance sèche. Oxcad est un logiciel existant déjà sous deux autres versions : la première version traite une diffusion macroscopique [250] et la seconde gère une diffusion semi-atomique [251]. La nouvelle approche développée dans cette thèse est basée sur une diffusion atomique afin de connaître la place précise et le rôle de chacun des atomes structurant l'interface. Un logiciel similaire basé sur une technique de type Monte Carlo cinétique nommé « Hikad » est capable de reproduire le dépôt d'oxyde high-K sur un substrat de silicium suivant le procédé industriel d'Atomic Layer Deposition [252].

Dans un premier temps, les motivations et le choix d'utilisation d'une technique Monte Carlo cinétique dans cette approche sont précisés.

IV.1.1 Les motivations

Le but est de comprendre l'oxydation thermique du silicium en simulant pas à pas l'évolution macroscopique du système, en tenant compte des conditions expérimentales d'élaboration. Cette démarche permet de faire face aux ruptures technologiques du futur, mais aussi d'orienter les essais en salle blanche et de limiter leur nombre. Pour atteindre ce but, nous avons créé un simulateur prédictif pour l'oxydation du silicium. Cette entreprise a été rendue possible grâce à l'intégration dans ce simulateur de mécanismes à l'échelle microscopique, parfaitement connus par des calculs DFT pour certains, ou non connus mais présents pour d'autres. Le développement de ce type de modèles macroscopiques prédictifs a aussi pour but de permettre aux industriels, à plus ou moins long terme, de maîtriser les procédés de fabrication et de réduire les coûts.

Notre code permettra de prédire par exemple l'influence des conditions du procédé sur l'interface et de décrire les couches d'oxydes obtenues dans ces conditions. Un grand nombre de données expérimentales ainsi que de nombreux résultats *ab initio* sont aujourd'hui disponibles, comme nous l'avons vu dans la partie I.3 du chapitre I et dans le chapitre III : ceux-ci apportent une connaissance importante sur les mécanismes microscopiques. C'est ce caractère multi-échelles qui fait la force de ce simulateur.

L'utilisation de ce type de méthode liant l'échelle atomique et l'échelle macroscopique permet de suggérer des mécanismes souvent oubliés par des techniques moins précises, ou hors de portée des méthodes de caractérisations expérimentales. Une fois ces mécanismes mis en évidence par les simulations Monte Carlo, ils pourront être caractérisés plus précisément. Le code Monte Carlo est ainsi obligé d'évoluer constamment grâce à l'intégration de nouvelles réactions qui améliorent l'accord avec les expériences.

L'emploi d'une méthode Monte Carlo dans notre étude est également motivé par la taille réduite des modèles disponibles à l'échelle atomique. Les calculs *ab initio* sont pour l'instant dans l'incapacité de décrire et de représenter l'interface réelle Si/SiO₂. Construire un modèle plus grand comme les modèles basés sur une technique Monte Carlo est donc devenu une nécessité [57]. Ainsi, les limitations des calculs *ab initio* en taille et en temps de calculs peuvent être contournées par l'utilisation d'outils virtuels, permettant de suivre l'évolution d'un système pas à pas.

IV.1.2 Le choix de l'approche Monte Carlo cinétique

La caractérisation de la croissance de couches d'oxydes de silicium est le but du logiciel *Oxcad*. Le logiciel est basé sur la cinétique chimique pour observer les cinétiques de croissance et la structure de la couche d'oxyde de silicium simulée. Les modèles de type Monte Carlo existants sont des modèles reposant majoritairement sur des techniques de minimisation en énergie [167, 189].

Il n'est pas question dans notre logiciel de lancer des simulations *ab initio* couplées à une simulation Monte Carlo. Par contre, les énergies et les structures calculées en *ab initio* sont utilisées comme base de données en entrée du simulateur Monte Carlo.

L'approche Monte Carlo employée dans notre étude est une technique *Monte Carlo cinétique en temps continu* où :

- *Monte Carlo* : L'échantillonnage aléatoire, caractéristique majeure d'une technique Monte Carlo, introduit un aspect stochastique à la simulation afin de la rendre plus proche de la réalité. Toutes les topologies possibles du système sont testées et sont toutes considérées comme possibles grâce à cet échantillonnage aléatoire.
- *Cinétique* : Les paramètres cinétiques thermodynamiques, en plus des caractéristiques structurales, sont nécessaires pour la bonne compréhension des mécanismes de la croissance du film mince d'oxyde de silicium.
Le choix du Monte Carlo cinétique est influencé par notre approche multi-échelles, qui permet de connaître précisément les paramètres thermodynamiques par la détermination de l'énergie d'activation de chaque mécanisme, ainsi que celle des structures grâce aux calculs *ab initio*.
- *En temps continu* : Chaque événement est associé à une probabilité et à un temps d'occurrence. Le temps d'occurrence correspond à la durée d'attente pour qu'une réaction chimique se produise. Ce temps apporte une durée réelle à la simulation et établit un lien direct avec le temps expérimental.

L'avantage de ce type de simulation est que chaque itération simulée mène à une configuration physique grâce à des lois régies par des considérations cinétiques.

Pour la réalisation de ce type de code Monte Carlo, il faut connaître par avance les réactions physico-chimiques élémentaires, car le principe de la méthode Monte Carlo est de simuler un grand nombre de fois le processus d'oxydation en associant et mélangeant tous ces mécanismes élémentaires réactionnels connus.

La connaissance des mécanismes participant à l'évolution du système est la principale difficulté de ce type de code. Les calculs *ab initio* permettent de recueillir les données nécessaires pour créer cette liste de mécanismes à implémenter dans le logiciel. Ces données sont utilisées en tant que paramètres d'entrée. L'intérêt d'une telle modélisation macroscopique est de se situer à un niveau de simplification plus important comparé aux calculs *ab initio* de l'échelle atomique, tout en conservant au maximum les données et les paramètres suffisants pour atteindre les objectifs de prédiction et nécessaires à la fiabilité du simulateur. De plus, l'aspect cinétique du Monte Carlo garantit la fiabilité et la pertinence du logiciel, par l'introduction des caractéristiques, des paramètres thermodynamiques de chacun des mécanismes élémentaires connus et précisément caractérisés.

IV.2 Aspects théoriques d'une technique Monte Carlo cinétique

Nous présentons dans ce paragraphe l'algorithme du logiciel Oxcad ainsi que la procédure de calculs. La mise en équations des résultats ab initio par la connaissance des configurations locales, de leurs énergies d'activation est expliquée. Ces données servent de paramètres d'entrée et régissent les conditions d'évolution du système.

IV.2.1 Définitions préalables

Dans un souci d'éviter toutes confusions, nous définissons d'abord les termes « mécanisme » et « événement » employés dans la suite.

Un mécanisme correspond à une réaction chimique élémentaire dans le sens générique du terme, caractérisée par une énergie d'activation entre deux configurations dans notre simulateur, alors qu'un événement est considéré comme un mécanisme qui se produit sur un site à un temps précis.

Dans un simulateur de type Monte Carlo cinétique, l'oxydation se produit donc par succession d'événements locaux.

IV.2.2 Procédure de simulation

Notre modèle est fondé sur la technique Monte Carlo cinétique. C'est une nouvelle approche dans le domaine de la modélisation de l'oxydation du silicium à l'échelle atomique par l'intermédiaire de laquelle il est possible de gérer des mécanismes physico-chimiques plus ou moins complexes de l'oxydation.

La procédure de simulation se déroule en trois étapes :

IV.2.2.1 Configuration initiale

Partant d'une configuration définie, tous les mécanismes à l'échelle atomique possibles sur chacun des sites de la surface, i.e. les atomes de silicium de la surface, sont dans un premier temps répertoriés. Chaque événement listé dans l'inventaire est testé suivant la configuration locale du site et suivant le calendrier des événements définis dans le code.

Il s'agit d'identifier des événements individuels et précis définis par des conditions requises indispensables sur un site bien spécifié et non pas de mécanismes génériques sans lieu d'occurrence précis. La configuration locale est effectivement déterminante et particulière à chacun des mécanismes.

A titre d'exemple, l'arrivée d'un atome d'oxygène sur un brin de la surface sera possible uniquement si ce brin est vide.

IV.2.2.2 Dynamique temporelle

IV.2.2.2.1 Acceptance, la probabilité d'occurrence par unité de temps

Une fois l'inventaire effectué, le simulateur Monte Carlo cinétique attribue une probabilité d'occurrence par unité de temps, appelée acceptance, à chacun des événements possibles. Cette acceptance donne un ordre de priorité à travers un poids statistique à l'événement qui est autorisé à se produire.

La détermination de ces probabilités est possible grâce à la liste dressée en amont lors de l'étude, par des calculs *ab initio*, des mécanismes connus à la fois par leurs structures et par leurs barrières d'activation. Ces barrières sont effectivement prises en compte dans le simulateur par l'utilisation d'équations spécifiques.

IV.2.2.2.1.1 Les arrivées

Il est admis suite aux études menées sur l'adsorption de molécules d'oxygène sur un substrat de silicium (cf. III.2.1) que cette réaction ne nécessite aucune barrière énergétique.

La phase gazeuse simulée dans l'oxydation est gouvernée par les paramètres thermodynamiques qui amènent les molécules vers le substrat. La théorie cinétique des gaz est appliquée pour calculer le flux F de molécules d'oxygène en fonction de la température du substrat T et de la pression partielle en oxygène P .

$$F = \frac{PN_a}{\sqrt{2\pi M_{1,2}RT}} \quad \text{IV. 1}$$

La probabilité d'occurrence λ_m associée à tous les mécanismes d'arrivée est alors déterminée suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann et se formule :

$$\lambda_m = C \frac{PS}{\sqrt{M_{1,2}T}} \quad \text{IV. 2}$$

Avec : C une constante avec $C = \sqrt{\frac{N_a}{2\pi k_B}}$

S la surface de la cellule élémentaire

$M_{1,2}$ la masse molaire des espèces en présence

N_a le nombre d'Avogadro

k_B la constante de Boltzmann

IV.2.2.2.1.2 Les autres mécanismes

Pour tous les mécanismes autres que les arrivées, tels que les diffusions ou les incorporations des atomes d'oxygène dans les liaisons du substrat, la loi d'Arrhenius est appliquée pour déterminer la probabilité d'occurrence par unité de temps selon l'expression :

$$\lambda_m = \nu \exp\left(\frac{-\Delta E_m}{k_B T}\right) \quad \text{IV. 3}$$

Avec : ν la fréquence de tentative associée à la fréquence de vibration atomique du cristal solide ($\nu = 10^{14} \text{ Hz}$)

ΔE_m la barrière d'énergie nécessaire pour exécuter l'événement lié au mécanisme m

T la température du système

Par conséquent, les énergies d'activation jouent un rôle capital au niveau de la probabilité d'occurrence d'une réaction car suivant la valeur de ΔE_m , la réaction aura plus ou moins de chance de se produire : plus ΔE_m est élevée, moins l'événement a de chance de se produire.

Le modèle de silice créé par le logiciel *Oxcad* est donc généré par la présence de l'oxygène sous deux formes : au-dessus de la surface, l'oxygène est sous sa forme moléculaire et dans le substrat, les déplacements des atomes d'oxygène sont réalisés de manière atomique, atome par atome.

IV.2.2.2.2 Temps d'occurrence

Les acceptances déterminent dans un premier temps la probabilité de l'événement autorisé. Si on se limitait à ce genre de calcul unique, le code mènerait irrémédiablement à des simulations identiques les unes aux autres et certainement peu réalistes. Le modèle serait ainsi défaillant. En conséquence, il est nécessaire de soumettre chaque événement possible à un tirage aléatoire, pour rendre les simulations plus proches de la réalité qui, elle, est aléatoire. Ainsi un tirage stochastique associé à chaque événement permet à chacun d'entre eux, même les moins probables, d'avoir la chance de se produire. Cette génération de nombre aléatoire est utile aussi pour éviter toute sorte de compétition sur la valeur de la probabilité entre deux événements équiprobables. Ce tirage issu du « hasard » permet ainsi l'exploration complète de l'espace des configurations pour décrire au mieux l'évolution globale du système en mouvement.

Les événements sont considérés indépendants les uns des autres avec des probabilités d'occurrence λ_m par unité de temps obéissant à une loi binomiale de probabilité dans sa formulation de Poisson. A chaque probabilité calculée, un temps d'occurrence est associé. Un temps d'occurrence $t_{i,m}$ d'un événement m se produisant sur le site i associé à la probabilité de l'événement λ_m est calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$t_{i,m} = -\frac{\ln(Z)}{\lambda_m} \quad \text{IV. 4}$$

Avec : Z une variable aléatoire comprise entre 0 et 1

λ_m la probabilité d'occurrence de l'événement calculée à l'aide des équations IV. 2 et IV. 3.

Ce temps est le temps que l'événement considéré prend typiquement pour se réaliser dès qu'il devient possible. La durée de chacun des mécanismes est obtenue par l'estimation, ou la détermination, de l'énergie d'activation relative à la transition d'une configuration à l'autre. C'est le calendrier qui gère le déroulement des événements individuels et qui détermine l'évolution temporelle du système global étudié.

IV.2.2.3 Changement de configuration

Le temps minimum parmi tous les temps calculés sur tous les sites est alors recherché et l'événement correspondant à ce temps minimum est réalisé. Ce temps minimum est ajouté au temps total de la simulation. Après la réalisation de cet événement, une nouvelle

configuration est obtenue et le calendrier des événements est modifié. La procédure reprend à partir de cette nouvelle configuration initiale.

IV.2.2.4 Cycle Monte Carlo

Le bon fonctionnement d'un code de Monte Carlo cinétique respecte les étapes suivantes :

- 1- Lecture de tous les sites de la configuration de la surface donnée : tous les critères pour qu'un événement soit susceptible d'avoir lieu sont vérifiés. S'ils le sont, l'événement est perçu comme « possible », dans le cas inverse, il est « interdit ».
- 2- Un calendrier d'événements possibles sur chaque site testé est créé. L'attribution d'une probabilité d'occurrence par unité de temps et d'un temps d'occurrence à chaque événement réalisable sur chaque site est effectuée.
- 3- Détermination du temps minimum et par suite de l'événement qui va avoir lieu.
- 4- Réalisation de l'événement correspondant et mise à jour des sites.
- 5- Répétition des étapes 1 à 4.

Le cycle Monte Carlo cinétique est illustré sur la Figure IV. 1.

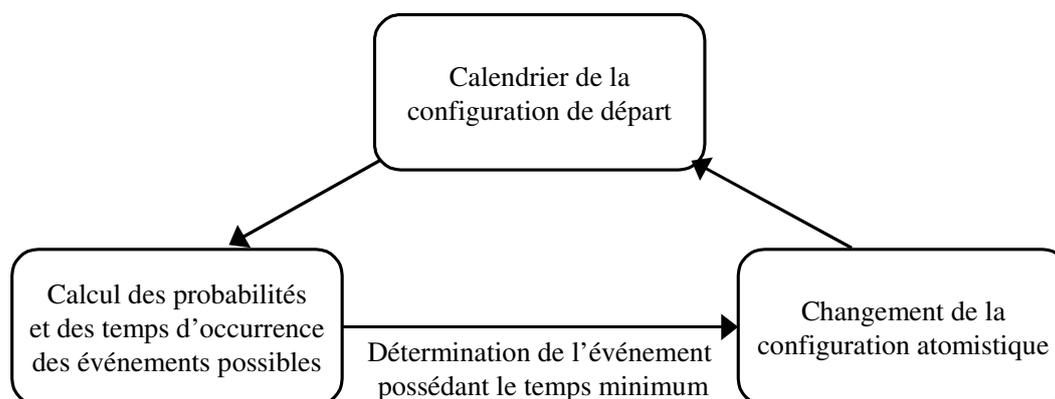


Figure IV. 1 : Cycle Monte Carlo cinétique.

L'évolution du système est déterminée par des probabilités de transition entre les configurations, caractérisées par les barrières d'activation et pour chaque mécanisme, pondérées par des nombres aléatoires pour chaque événement. L'évolution de ce système dépend ensuite des conditions expérimentales d'oxydation, comme la pression et la température.

Même si chaque saut possède sa propre probabilité déterminée par son énergie d'activation, celui-ci dépend aussi des configurations locales de départ. C'est l'interrogation systématique de la configuration atomique locale et de son environnement qui trie initialement si un événement est réalisable ou non.

Les événements sont alors traités comme des sauts discrets d'atomes de site prédéfini en site prédéfini utilisant un modèle basé sur un réseau et géré par un échantillonnage aléatoire.

IV.3 Cristallographie : modélisation de la configuration atomique

Les précédentes versions du logiciel Oxcad sont dédiées à l'oxydation du silicium sur plusieurs couches atomiques et sous haute pression. Le traitement de l'oxygène dans la version macroscopique est géré suivant la concentration par couche et la réaction d'oxydation est ensuite pondérée par cette concentration. Dans la version semi-atomique, cette concentration est convertie en nombre de molécules d'oxygène, que l'on affecte à des sites explicites au sein de la couche.

*Cette version atomique du simulateur Oxcad est développée dans le but de représenter les premiers instants de l'oxydation, avec des couvertures allant jusqu'à la monocouche atomique. Son intérêt réside dans sa possibilité de valider un ensemble de mécanismes atomiques déjà caractérisés par des calculs *ab initio*, en les confrontant aux résultats expérimentaux. Ce concept est original par rapport aux versions précédentes qui utilisaient les données expérimentales macroscopiques pour paramétrer le logiciel.*

IV.3.1 Les configurations atomiques

IV.3.1.1 Repérage des atomes

La localisation des atomes est systématique dans un simulateur Monte Carlo. Elle est indispensable pour la construction d'un modèle et constitue une méthode fiable pour la représentation des atomes.

Dans notre cas, ce repérage des atomes est basé sur les considérations suivantes :

- L'existence de deux espèces distinctes, ayant une coordinence de 4 pour les atomes de silicium et de 2 pour les atomes d'oxygène.
- Les mécanismes implémentés sont ceux relatifs à la première monocouche et sont essentiellement des mécanismes de diffusion.

Le choix d'utiliser un maillage de sites pour représenter les atomes de silicium, suivant un réseau d'indices s'est alors avéré naturel et sensé, comparé à l'utilisation de coordonnées continues des atomes réels.

Le cristal de silicium qui nous sert de base pour représenter les atomes, a une structure cubique à faces centrées (CFC) de type diamant. Le substrat est représenté par une surface (100) de silicium avec une reconstruction (2x1). Cette reconstruction laisse une liaison pendante par atome de silicium sur la surface. Des conditions aux limites périodiques dans les deux directions latérales sont appliquées au substrat.

La phase cubique est géométriquement facile à décrire : les positions atomiques des atomes de silicium sont alors désignées par des sites cristallins définis par un indice l et une couche k .

Placé sur un site, nous connaissons donc le numéro de tous les sites voisins (Figure IV. 2), plus ou moins proches, grâce à l'utilisation des variables de voisinage et des conditions aux limites.

		Site $l+BORNE$		
	Site $l-1$	Site l	Site $l+1$	
		Site $l-BORNE$		

Figure IV. 2 : Repérage des sites indicés sur une même couche k pris en compte dans le simulateur pour le repérage des atomes.

A ces positions cristallines des atomes de silicium sont associés les déplacements des atomes d'oxygène. Cependant, ces derniers ne sont pas explicitement repérés dans l'espace, mais sont implicitement associés aux atomes de silicium. Les différentes configurations spatiales possibles, en termes du nombre et de l'emplacement des atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium, sont représentées par des numéros différents qui désignent l'état d'occupation du site.

Ajoutons que les liaisons créées par ce simulateur sont des liaisons de type Si-O-Si uniquement – des liaisons de type peroxy telles Si-O-O-Si ne sont pas considérées actuellement car les ponts Si-O-O-Si sont métastables et l'incorporation des atomes d'oxygène dans le substrat se réalise de manière atomique [184]. Une fois répertoriés de façon implicite, les atomes d'oxygène se déplacent dans ce réseau par sauts entre les sites définis des atomes de silicium.

Nous limitons notre étude aux premiers stades de la croissance de l'oxyde de silicium opérant sur la première monocouche d'un substrat de silicium. Nous ne parlerons donc pas ici d'adaptation du réseau cristallin avec l'une des phases de la silice, ni du caractère amorphe possible de la silice. L'unique prise en compte du réseau cristallin CFC de silicium est suffisante dans notre cas.

Les déformations structurales du réseau, provenant de l'insertion des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si, sont prises en compte à travers les variations des barrières d'activation suivant les configurations locales, déterminées par les calculs *ab initio*. Il est donc implicite que les atomes de silicium et d'oxygène se trouvent au voisinage des positions définies par les sites et non pas aux emplacements exacts de ces sites.

Par souci de clarté des figures et de pédagogie de compréhension, ces déformations ne sont pas représentées sur les graphiques.

IV.3.1.2 Cellule élémentaire

La projection des atomes de silicium formant le réseau CFC, sur le plan (100) est représentée sur la Figure IV. 3. Les \otimes représentent les atomes de silicium situés sur la couche k , les \triangle ceux de la couche $k-1$ (ou $k+3$), les \circ ceux localisés sur la couche $k-2$ (ou $k+2$) et les \square sont typiques des atomes de silicium de la couche $k-3$ (ou $k+1$). Grâce à cette projection sur le plan (100), le réseau met en évidence la répétition d'une seule et même cellule :

La cellule bidimensionnelle obtenue par la projection schématisée sur la Figure IV. 3 par la zone grisée et choisie dans notre modèle, est définie pour une épaisseur de quatre couches. Cette cellule n'est pas la maille primitive du cristal mais elle comporte le motif cristallin à quatre atomes de silicium définis pour la structure diamant. Les atomes de silicium de cette cellule forment une hélice.

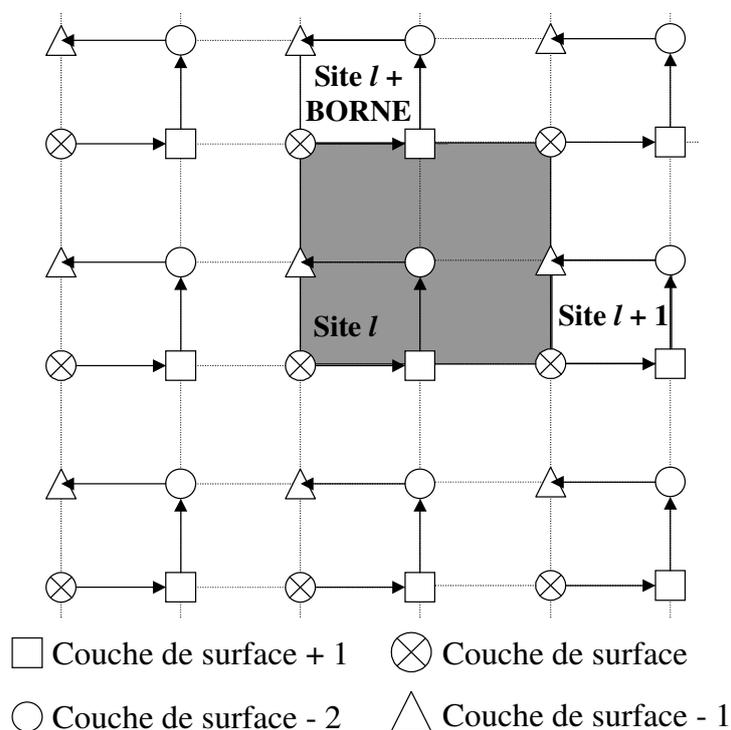


Figure IV. 3 : Schématisation du repérage des atomes utilisé dans *Oxcad* et représentation de la cellule élémentaire (zone grisée).

Chaque cellule élémentaire correspond à un site et chaque atome est défini par un site et numéro de couche.

IV.3.2 Gestion du voisinage

Le simulateur observe les sites un à un et pour chacun, il étudie les voisins directs afin de déterminer si un mécanisme peut se produire ou non sur ce site. Par observation de toutes ces configurations de liaisons et d'environnement, il vérifie alors que toutes les conditions requises sont présentes.

L'interrogation des configurations locales du site associées à celles de ses voisins, plus ou moins distants, est une nécessité. Effectivement, l'importance des voisins a été évoquée précédemment à travers les transferts de charge observés dans les calculs *ab initio*

(cf. III.2.5.2). L'implication de ces voisins dans les mécanismes qui suivent un événement est significative. Ils seront imagés et leur implémentation sera précisée dans la suite (IV.4.3).

A chaque site du système cristallin cubique à faces centrées correspond au moins quatre premiers voisins représentés par des sites indicés au réseau, nommés Voisin Bas Gauche, Voisin Bas Droit, Voisin Haut Gauche, Voisin Haut Droit et codés respectivement VBG, VBH, VHG et VHD. Les VBG et VBD se trouvent sur la couche immédiatement inférieure à celle du site l et les VHG et VHD se situent sur la couche immédiatement supérieure à celle comportant le site.

La convention adoptée pour la gestion du voisinage est fondée sur un repère tournant : une couche est identique à une autre en considérant que si l'on passe à une couche supérieure, il faut exercer une rotation de 90° vers la gauche autour de l'axe normal au plan de la couche. Cette rotation est illustrée sur la Figure IV. 4.

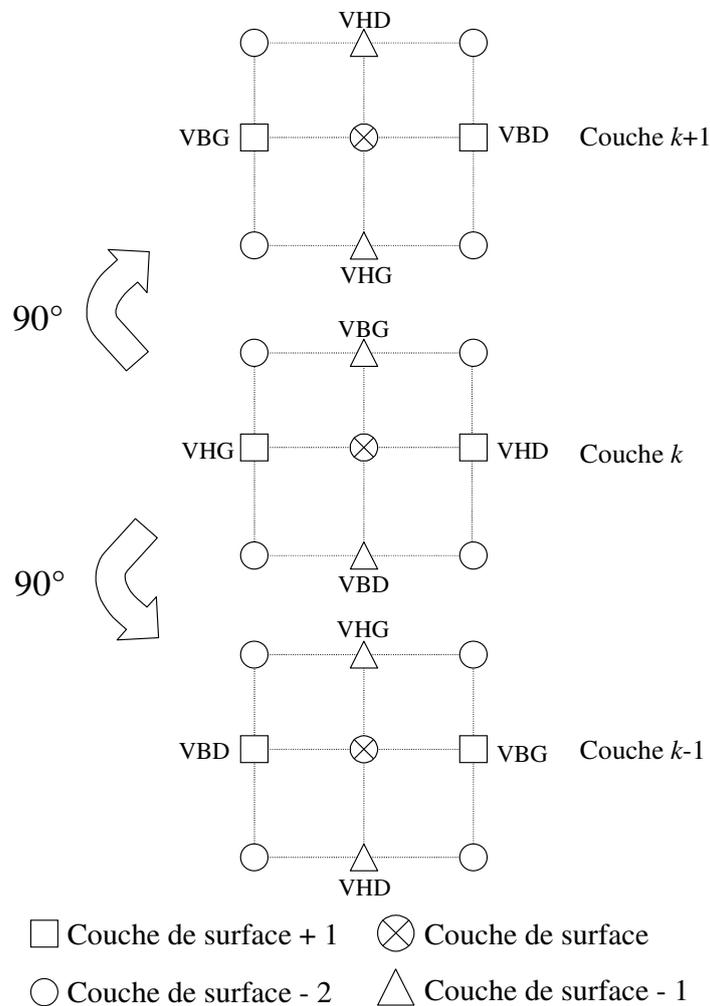


Figure IV. 4 : Définition des voisins VBG, VBD, VHG et VHD sur la couche de la surface k , sur la couche $k + 1$ et sur la couche $k - 1$.

Dans notre modèle, il est nécessaire de prendre en considération et donc de définir les voisins d'un site jusqu'aux sixièmes. La justification de ce choix est illustrée lors de l'optimisation du logiciel décrite plus loin dans ce manuscrit (cf. paragraphe IV.3.4).

Pour déterminer les réactions chimiques possibles, il est important de connaître quel est le voisin mais également quel est le type, la nature de la liaison entre deux sites voisins.

IV.3.3 Le traitement de la configuration : la définition des brins

L'écriture de la configuration fait le lien entre la localisation des atomes et la nature chimique des liaisons entre les atomes. C'est le codage de cette liaison qui exprime comment les atomes de silicium sont reliés à leurs quatre premiers voisins.

Les quatre premiers voisins d'un atome de silicium d'un site l sont reliés à cet atome par des liaisons covalentes. Dans notre simulateur Monte Carlo cinétique, ces liaisons sont appelées *brin*. Le codage attribué à chacun de ces brins détermine alors la configuration atomique locale d'un site. Il existe par conséquent quatre brins par site l , notés BRIN1, BRIN2, BRIN3 et BRIN4.

Suivant la conformation de l'atome d'oxygène dans le réseau de silicium : inséré dans une liaison dimère, inséré dans une liaison arrière, de type brin, ou encore en pont de surface entre deux dimères, le code de la liaison aura une valeur précise et distincte. De même, une liaison Si-Si du volume, ou une liaison Si-Si représentant un dimère de la surface aura une valeur déterminée, tout comme un brin vide.

Les quatre brins sont à associer aux premiers voisins de la façon suivante : le BRIN1 correspond au VBD, le BRIN2 à VBG, le BRIN3 à VHG et BRIN4 à VHD comme décrits sur la Figure IV. 5.

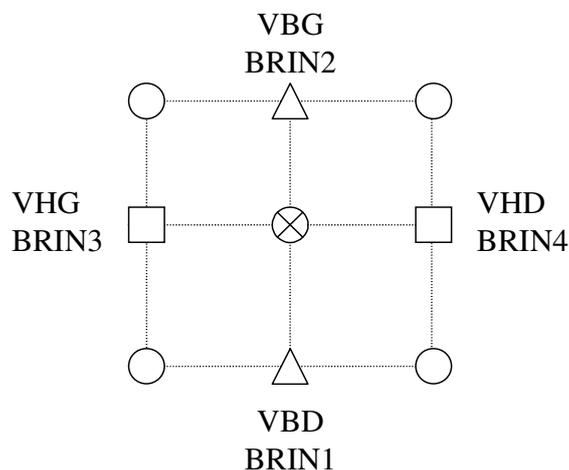


Figure IV. 5 : Définition des brins.

C'est la gestion convenable et rigoureuse de ce codage de brin, étape par étape, qui détermine la configuration atomique d'un site et par suite la configuration finale du système. L'information sur la configuration atomique locale, par simple lecture de l'ensemble des brins d'un atome de silicium sur un site l , est à tout moment accessible par lecture directe de la nature chimique de chacune des liaisons covalentes de cet atome.

Ces brins codés figurant le système dans son état à un temps t , jouent un rôle déterminant dans la possibilité qu'a un événement de se réaliser.

Dès qu'un site et la conformation de ses brins sont connus, tous les mécanismes liés aux réactions des atomes d'oxygène le sont aussi en termes de faisabilité.

IV.3.4 Optimisation algorithmique : les sites à probabilité modifiés

L'algorithme général a été exposé dans la partie précédente. Si l'on se limite au Cycle Monte Carlo tel qu'il est décrit par application de l'algorithme cinétique sur le réseau, la procédure de simulation risque d'être gourmande en temps de calculs. Effectivement, un filtrage intégral de tous les sites de la surface réalisé de manière systématique ralentit inutilement le logiciel. Nous avons donc implanté un filtrage géométrique plus restreint, limité à une zone centrée sur le lieu de réaction ou de migration.

Le concept de site à probabilité modifié découle de cette implémentation. Ces sites notés *SPM* correspondent aux modifications engendrées par l'événement qui vient d'avoir lieu et qui sont susceptibles d'influencer l'événement suivant. Ce concept permet ainsi un filtrage des événements par une redéfinition locale des sites : de ce fait, seuls les sites locaux à proximité de la zone de réaction sont testés selon les étapes 1 à 3 du cycle Monte Carlo. Les probabilités et le temps d'occurrence des événements autorisés sur les autres sites, non impactés par cette réaction, sont gardés en mémoire et les événements interdits sur ces sites le restent.

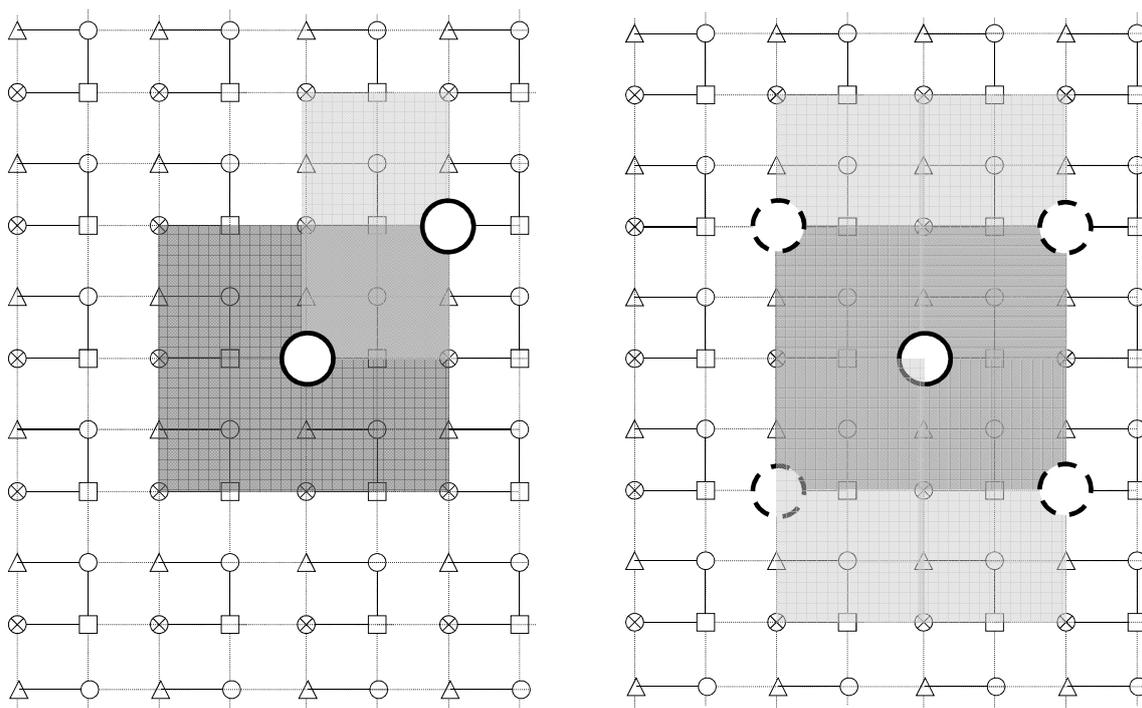
Par contre, sur ces SPM, une probabilité et un temps d'occurrence sont redéfinis à l'aide des critères de configurations. Les nouveaux temps sont comparés à ceux calculés lors des cycles précédents et gardés en mémoire, pour la détermination du temps minimum. A l'aide de ce filtrage, nous ne recalculons pas l'intégralité des événements à chaque itération. Cette méthode permet tout de même de n'oublier aucun événement.

Ces SPM doivent être convenablement définis car ils répertorient les nouveaux sites changés thermodynamiquement et structurellement.

La connaissance précise des critères nécessaires à la réalisation d'un événement, a servi à définir le rayon d'action sur la surface touchée par l'événement. Par l'étude *ab initio* (cf. III.2.1.2), la réaction produisant des modifications à longue portée, est la réaction d'adsorption sur un dimère adjacent, par une dissociation en diagonale sur les deux dimères. Le rayon d'action s'étend alors à ce que nous avons désigné comme les sixièmes voisins (Figure IV. 6 a).

Ces SPM, dans la version atomique de notre modèle, sont au nombre de 27 (15 sites de couche de surface k et 12 de couche $k-1$). Ces 27 sites sont les mêmes pour tous les événements de la surface (Figure IV. 6 b). La redéfinition des SPM aurait pu être spécifique après chaque type de mécanisme. Cependant, ceci est inutile ici, car les mécanismes implémentés restent locaux et n'ont pas d'impact à trop longue portée. Nous avons donc opté pour une méthode à mi-chemin en ne créant qu'une seule et même procédure commune à chaque mécanisme.

Le cycle Monte Carlo cinétique modifié par l'identification des SPM est schématisé sur la Figure IV. 7. Ce cycle est valable si l'on garde en mémoire que, au démarrage du logiciel, tous les sites de la surface sont des Sites à Probabilité Modifiés.



a/ Zone d'impact définie suite à une arrivée dissociative sur un dimère adjacent d'un dimère de surface. En gris foncé, la zone couverte par les arrivées possibles sur le site élu. En gris clair, la zone à redéfinir pour le second atome d'oxygène positionné sur le site associé à l'adsorption.

b/ Zone d'impact sur l'ensemble des arrivées dissociatives susceptibles de se produire à partir d'un dimère de la surface en tenant compte des deux orientations possibles de la reconstruction. En gris clair la zone à redéfinir pour l'ensemble des atomes d'oxygène positionnés sur les sites associés à l'adsorption.

Figure IV. 6 : Représentation de la zone d'impact lors du mécanisme d'adsorption sur un site de la surface de silicium. Les cercles blancs en gras représentent les atomes d'oxygène, les autres symboles représentent les positions cristallines des sites du réseau de silicium.

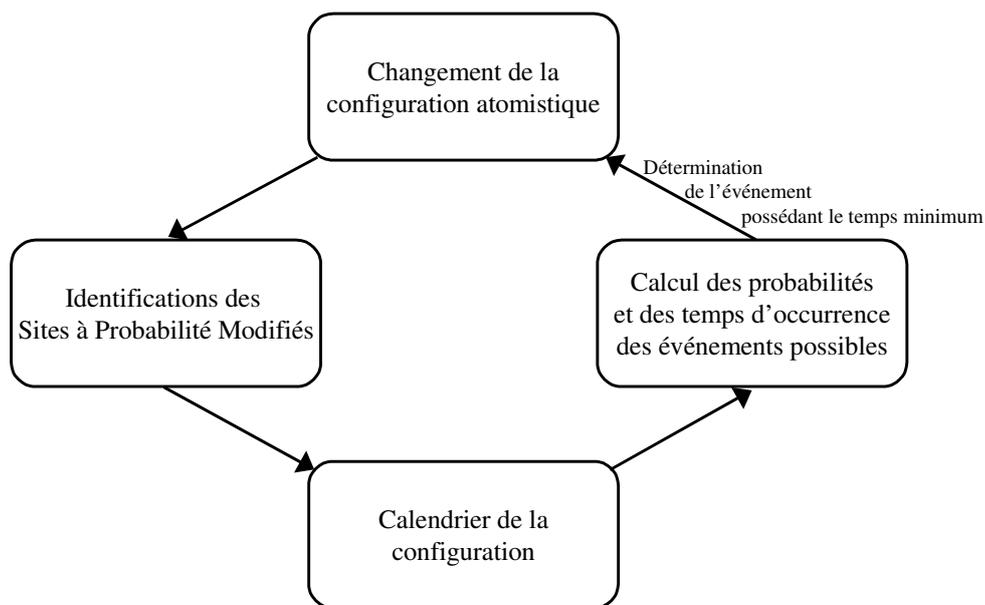


Figure IV. 7 : Cycle Monte Carlo prenant en compte la définition des SPM.

Par l'intervention d'un repérage systématique, la fiabilité de notre modèle est assurée : en plus de la fiabilité des mécanismes par l'utilisation de données *ab initio* et expérimentales et celle « événementielle » par la mise en équation de la dynamique temporelle, la fiabilité « cristallographique » est assurée ici pour gérer des systèmes de grande taille. Il reste maintenant à dresser la liste des mécanismes régissant la croissance dans ce réseau à implanter dans le logiciel.

IV.4 Mécanismes introduits

Le point clef dans un modèle de type Monte Carlo cinétique est la définition complète et précise des mécanismes participant à l'évolution du système. La probabilité d'occurrence de ces réactions chimiques est alors le paramètre principal. Au travers celui-ci, il est possible de tenir compte à la fois de l'environnement chimique local, des transferts de charge environnants, ...

Les différents mécanismes réactionnels pour modéliser l'oxydation thermique caractérisés dans le chapitre III permettent de dresser une première liste de réactions. Ces mécanismes doivent désormais être sélectionnés suivant leur intérêt et ensuite mis en forme pour être introduits dans Oxcad.

*Nous décrivons ici succinctement les mécanismes qui sont apparus comme les plus pertinents. On donne alors leurs énergies d'activation et les structures initiales et finales. La liste complète des données *ab initio* permet de dresser une description statistique des propriétés topologiques et énergétiques. Notre étude se limitant à la caractérisation des premières étapes de la croissance de l'oxyde de silicium sur substrat de silicium, les mécanismes implémentés dans Oxcad sont uniquement ceux relatifs à l'adsorption de molécule d'oxygène sur le substrat de silicium et ceux liés à la diffusion des atomes d'oxygène dans la première monocouche du substrat.*

Les mécanismes de désorption de molécules SiO ou de clusters (SiO)_n ne sont pas décrits dans Oxcad car à l'interface l'extraction est plus lente que la diffusion (cf. parties III.2.2 et III.2.3).

IV.4.1 Illustration et inventaire

Les mécanismes implémentés dans le logiciel Monte Carlo peuvent être classés suivant quatre grands types :

- les « arrivées » : la réaction d'adsorption.
- les « incorporations » : les atomes d'oxygène positionnés en brin sont incorporés dans les liaisons Si-Si de la première monocouche du substrat.
- les « diffusions » : les atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si diffusent de liaison Si-Si en liaison Si-Si.
- les « réactions-retour » : cette réaction représente la possibilité d'un atome d'oxygène à s'extraire des liaisons Si-Si pour revenir à sa position initiale de brin.

Au stade actuel de son développement, le logiciel comporte 16 énergies d'activation. Ces barrières d'activation comprennent aussi l'influence des transferts de charge, dans le sens où

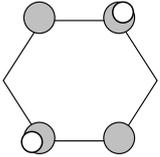
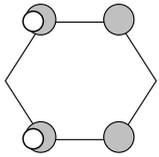
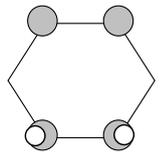
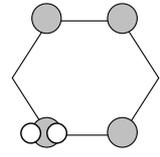
suivant le taux de recouvrement en oxygène, la valeur de l'énergie implémentée dans le code est différente (cf. 1 → 2 et 5 → 6 dans le Tableau IV. 2). Pour plus détails sur les événements, il est conseillé de se référer aux résultats *ab initio* présentés et détaillés dans le chapitre III de ce manuscrit.

IV.4.2 L'événement arrivée : interaction molécule d'oxygène / surface de silicium

Partant d'un substrat nu de silicium, l'oxydation thermique est amorcée par l'adsorption de molécule d'oxygène sur la surface du substrat. Par les calculs *ab initio*, l'adsorption est perçue comme étant partiellement dissociative au sein d'un même dimère de la surface ou sur un seul atome de silicium d'un dimère de la surface, ou bien totalement dissociative sur deux dimères adjacents de la surface de silicium. Chaque type de dissociation résulte en la formation d'atomes d'oxygène positionnés en brin sur un seul ou sur deux atomes de silicium des dimères de surface. Il est à spécifier que cette adsorption est spontanée et se fait sans barrière énergétique.

Les arrivées implémentées dans le simulateur se réalisent donc suivant quatre configurations finales. Ces configurations sont présentées dans le Tableau IV. 1. Nous n'avons pas pour le moment considéré que la réaction d'adsorption menant à une incorporation directe des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du réseau était probable, ni même la réaction d'adsorption dans le canal. Ces deux types de réactions possèdent de faibles probabilités d'occurrence à cause des canaux étroits liés aux positions particulières très symétriques.

Tableau IV. 1 : Schématisation des arrivées prises en considération associées à leur probabilité d'occurrence dans le simulateur : les atomes d'oxygène dissociés après adsorption se positionnent en brin sur deux dimères adjacents, sur un seul dimère de la surface ou sur un seul atome de silicium d'un dimère de la surface. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène sont en blanc.

Configurations obtenues après l'événement de type « arrivée »				
Occurrence (%)	8	8	23	61

Les conditions nécessaires pour qu'un événement de type arrivée se produise se limitent donc à la présence de deux brins vides, c'est-à-dire de deux brins ne comportant aucun atome d'oxygène. Dans le cas des mécanismes d'arrivée, un événement est associé à deux atomes d'oxygène.

L'acceptance de chacune de ces arrivées provient de la statistique de Maxwell-Boltzmann pondérée par une fréquence d'essai, définissant les probabilités d'occurrence pour chacune des réactions d'adsorption. L'introduction de cette fréquence permet de reproduire les statistiques réactionnelles des sites préférentiels observées à la suite des calculs théoriques.

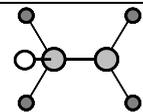
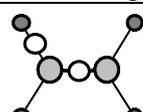
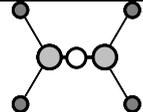
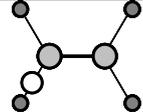
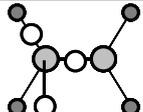
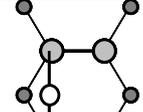
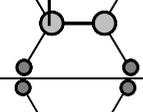
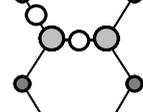
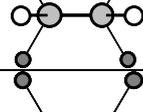
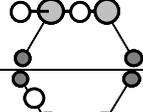
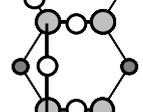
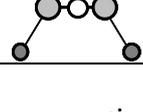
Le coefficient de collage des molécules d'oxygène pour tous les sites réactionnels d'adsorption présents sur la surface du substrat est fixé à 1.

IV.4.3 Les événements d'incorporations, de diffusions ou dits « de retour » : interaction atome d'oxygène / réseau de silicium

L'atome d'oxygène diffuse dans la première monocouche du substrat : suite à la chimisorption dissociative, l'atome d'oxygène en brin possédant de nombreux degrés de liberté peut s'incorporer dans les liaisons Si-Si du substrat, pour ensuite diffuser de liaison en liaison.

Diverses possibilités de diffusion sont implémentées dans le simulateur Monte Carlo cinétique suivant le cas de figure envisagé : la prise en considération des configurations voisines, i.e. des atomes d'oxygène aux alentours. Ces multiples cas sont présentés dans le Tableau IV. 2. Ici, un événement est associé à un unique atome d'oxygène.

Tableau IV. 2 : Schématisation des mécanismes de diffusions implémentés dans *Oxcad*. Les structures de départ et finales relatives à chacune des diffusions ainsi que les énergies d'activation associées sont détaillées. Les atomes de silicium sont en gris et les atomes d'oxygène en blanc.

Configurations		Diffusion	E_{ac} (eV)	Diffusion	E_{ac} (eV)	Configurations	
1		1→2	0,11	2→1	1,11		8
2		1→3	0,38	3→1	1,34		
3		1→4	0,88	4→1	0,58		9
4		3→4	1,86	4→3	0,57		
		5→6	0,08	6→5	4,22		10
5		6→7	0,27	7→5	1,20		
6		8→9	0,40	9→8	0,83		11
7		10→11	0,09	11→10	0,40		

Les trois incorporations de base après l'adsorption en position de brin sont implémentées : l'incorporation en liaison dimère, en liaison arrière et en position de pont de surface entre deux dimères. Ces incorporations sont implémentées différemment dans le simulateur suivant le taux de recouvrement, déterminé par la présence d'atomes d'oxygène avoisinants. Chaque événement possède ses propres caractéristiques structurales et énergétiques comme il l'est illustré dans le Tableau IV. 2.

Le fait de considérer l'ensemble des barrières énergétiques, calculées par le calcul *ab initio* et relatives aux diffusions suivant le taux de recouvrement, permet de tenir compte des transferts

de charges dans les simulations Monte Carlo. La présence des atomes d'oxygène incorporés sur la surface du substrat influe de façon non négligeable sur les mécanismes survenant aux alentours. Cet aspect mécanique est primordial pour obtenir un processus convenable d'oxydation. En effet, ces transferts de charge entraînent une diminution des barrières d'activation des mécanismes peu probables à faible recouvrement. Ces événements deviennent alors communs quand le nombre d'atomes d'oxygène sur la surface augmente. Par conséquent, ils ne peuvent pas être occultés dans un modèle de simulation.

Il est à noter que les réactions inverses, caractérisées comme des réactions-retour sont également introduites dans le code. Ce sont les réactions pour passer par exemple d'une position pleinement incorporée en liaison dimère ou arrière, à une position de brin.

La principale condition pour qu'un de ces événements soit effectué, est que la liaison Si-Si vers laquelle l'atome d'oxygène peut migrer, soit non oxydée. L'acceptance est dans ce cas déterminée par la loi d'Arrhenius dépendante, entre autres, de l'énergie d'activation du mécanisme.

IV.4.4 Bilan

Dans le simulateur, un réservoir thermodynamique de molécules d'oxygène est créé. L'oxygène est introduit molécule par molécule sur le silicium cristallin à un rythme gouverné par la théorie cinétique des gaz. Puis, après adsorption dissociative des molécules d'oxygène sur la surface de silicium, les atomes d'oxygène se déplacent, suivant la barrière énergétique à franchir, pour passer d'une configuration à l'autre. Ces diffusions sont gérées par la loi d'Arrhenius.

Le simulateur est ainsi capable de :

- Considérer une large gamme de configurations possibles à l'échelle atomique, plus ou moins probables, chacune définie par des conditions de réalisation précises.
- Choisir un seul chemin de façon aléatoire parmi tous ceux possibles.

Ainsi, l'accès à un comportement de type macroscopique est réalisé en définissant des processus réactionnels élémentaires au niveau microscopique et en les faisant agir sur l'échelle macroscopique.

La pertinence et la fiabilité de la croissance simulée par une technique Monte Carlo est due à la liste des événements pris en compte dans le modèle généré. La liste dressée ici n'est bien évidemment pas exhaustive et peut être à tout moment complétée. Le simulateur développé dans cette étude est un logiciel ouvert tout à fait prêt pour accepter de nouveaux mécanismes ou pour adapter les énergies d'activation en fonction des situations et des environnements locaux. C'est ainsi qu'il pourra être amélioré au fur et à mesure de son exploitation.

Confronter les couches de films d'oxydes de silicium obtenues à travers ces simulations Monte Carlo avec des résultats expérimentaux est ensuite la meilleure façon de valider ce code.

IV.5 Architecture logicielle

Nous entrons ici dans le cœur du logiciel.

IV.5.1 Généralités

Le langage de programmation utilisé ici est le Fortran 90. Le logiciel *Oxcad* tourne sous station Linux et utilise un logiciel de visualisation graphique atomique gratuit nommé « AtomEye » [253].

Oxcad contient plus de 3100 lignes codées constituant le corps du programme. Les lignes de code propres au Monte Carlo cinétique ne sont en fait qu'en faible proportion, mais l'écriture et le développement de ce code a nécessité l'appel à de nombreuses sous procédures pour initialiser les paramètres, les structures, les configurations, pour gérer les événements et les conformations, ou encore la gestion du module graphique et d'analyse. Près de 500 lignes représentent ces périphériques de sortie.

IV.5.2 Fichier d'entrée

Datafile contient tous les paramètres nécessaires à la réalisation d'une simulation avec *Oxcad* comme les paramètres structuraux, d'autres relatifs à la gestion et aux limites du Monte Carlo, toutes les énergies ...

Seul ce fichier est à modifier avant de démarrer une simulation, il contient les « input » de simulation. Un exemple est donné sur la Figure IV. 8.

IV.5.3 Fichiers de sortie

Les fichiers graphiques sont lus par le logiciel AtomEye [253] (*.cfg), nécessitant la création et l'emploi de fichiers temporaires (*.tmp.cfg). Ce logiciel graphique est capable de gérer plusieurs millions d'atomes aisément. D'autres fichiers (de type *.xyz) sont générés lors des simulations pour être lus par d'autres programmes de visualisation.

Un fichier « History » contient l'historique de la simulation et en particulier l'évolution du système. Il révèle la liste de tous les événements réalisés au cours de la simulation, en précisant le temps total de la simulation, le numéro de l'événement, le site sur lequel il s'est produit et enfin le type d'événement avec sa durée. Un exemple du fichier « History » généré au cours d'une simulation est présenté ci-après sur la Figure IV. 9.

```

***** OXCAD DATA FILE *****
***** STRUCTURAL PARAMETERS *****
b.1   Total number of layers
15
b.2   Number of the surface layer
9
b.3   Total number of columns per layer
10
b.4   Total number of rows per layer
10
***** INITIAL CONFIGURATION PARAMETERS *****
c.1   2x1 Reconstruction?
YES
***** MONTE CARLO PARAMETERS *****
d.1.1 Oxidation duration (mn)
200
d.2.1 System Temperature (Kelvin)
500
d.3   Partial pressure of dry oxygen (Pascal)
0.10
***** LIMITING PARAMETERS *****
e.1   maximum total number of events !280000
2000
e.2   Nombre de generation des aleatoires
1
e.3   Attempt Frequency (cristal vibration frequency)
1.0000e+14
***** CHOICE OF THE DIFFUSION MODEL *****
f.1   MACROSCOPIC DIFFUSION
NO
      f.2   HALF-ATOMIC DIFFUSION
NO
      f.3   ATOMIC DIFFUSION
YES
      f.3.1 ENERGY : DIMER INCORPORATION (O in strand)
0.11
      f.3.2 ENERGY : BB INCORPORATION (O in strand)
0.38
      f.3.3 ENERGY : BB INCORPORATION (O in strand & O in DimerBond)
0.27
      f.3.4 ENERGY : DIMER INCORPORATION (O in strand & O in BB)
0.11
      f.3.5 ENERGY : BB INCORPORATION (O in strand & O in BB)
0.63
      f.3.6 ENERGY : BB INCORPORATION (O in strand & O in BB & O in DimerBond)
0.63
      f.3.7 ENERGY : DIMER INCORPORATION (O in strand & 2 O in BB)
0.11
      f.3.8 ENERGY : DIMER INCORPORATION (2 O in strand)
0.08
      f.3.9-1ENERGY : SURFACE BRIDGE INCORPORATION (O in strand)
0.88
      f.3.9-2ENERGY : SURFACE BRIDGE INCORPORATION (medium coverage)
0.40
      f.3.9-3ENERGY : SURFACE BRIDGE INCORPORATION (toward Hexagonal)
0.09
      f.3.10 ENERGY : BACK REACTION TO THE STRAND FROM DIMERBOND
1.11
      f.3.11 ENERGY : BACK REACTION TO THE STRAND FROM BB
1.34
      f.3.12 ENERGY : BACK REACTION TO THE STRAND FROM SURFACE BRIDGE
0.58
      f.3.13 ENERGY : BACK REACTION TO THE STRAND FROM SURFACE BRIDGE (Hexagonal)
0.4
***** DATA OUTPUT *****
x.1   Graphic files
YES
x.3   Number of events done between each graphic files
1

```

Figure IV. 8 : Exemple de fichier d'entrée du simulateur *Oxcad*.

time (min)	event	site	event description	occurrence time (min)
0.03919536946575553904	44	58	incorporation dimere 928	0.0000000000035223491837766
0.03928259874787480566	45	58	incorporation BB 921	0.0000872292821192690280303
0.04523058117820401985	46	117	arrivee 911	0.0059479824303292133311216
0.04523058118109678227	47	117	incorporation dimere 928	0.0000000000028927628642620
0.04523118361620795391	48	117	incorporation surfbrid 924	0.0000006024351111744542043
0.05129685776764831423	49	361	arrivee 911	0.0060656741514403594503491
0.05129685776791419877	50	361	incorporation dimere 928	0.0000000000002658850538322
0.05267483889624105520	51	361	incorporation BB 922	0.0013779811283268529609192
0.05895187295372583680	52	81	arrivee 911	0.0062770340574847798692515
0.05895187296974607749	53	81	incorporation dimere 928	0.0000000000160202372442630
0.05898619425826834295	54	81	incorporation BB 921	0.0000343212885222688059280
0.05929916136691991413	55	41	arrivee 901	0.0003129671086515722097481
0.05929916195691209424	56	41	incorporation dimere 920	0.0000000005899921770227352
0.05979125527291695441	57	42	incorporation BB 922	0.0004920933160048581106807
0.06339965790625039233	58	122	arrivee 906	0.003608402633334439859413
0.06339965792448486182	59	121	incorporation dimere 920	0.0000000000182344628502458
0.06339965794361067386	60	122	incorporation surfbrid 923	0.0000000000191258116213509

Figure IV. 9 : Exemple du fichier « History » généré lors de simulation avec *Oxcad*.

IV.5.4 Vue d'ensemble : présentation détaillée du logiciel Monte Carlo cinétique

Deux organigrammes sont présentés ci-après sur le principe de fonctionnement de la procédure Monte Carlo et la hiérarchie, la vue d'ensemble des programmes, des sous procédures, des fichiers créés lors d'une simulation (Figures IV. 10 et IV. 11).

A partir du fichier de données (*datafile*), le programme *source* est initialisé. Toutes les initialisations (*INIT_PARAM*, *INIT_STRUCT*, ...) nécessaires au démarrage de la simulation sont effectuées par l'intermédiaire de ce fichier de données contenant tous les paramètres et grâce à l'utilisation du fichier contenant la déclaration de toutes les variables du logiciel (*OX_VAR*). Les paramètres structuraux sont le nombre de couches du substrat (*NCT*), le nombre d'atomes par couche (ligne (*LIGNE*) et colonne (*BORNE*)). Le fichier de données contient aussi les conditions d'arrêt du cycle Monte Carlo : la durée totale de l'oxydation (*TOX* déterminant *TMANIP*) et le nombre d'événements maximum (*NEVTF*). Il possède également toutes les informations « cinétiques », c'est-à-dire toutes les énergies d'activation de chacun des mécanismes pris en compte dans le logiciel (*EincorpD*, *EretourD*, ...) ou d'autres paramètres comme la température du système (*TEMP*) et la pression partielle en oxygène (*PRESO2*). L'introduction du caractère aléatoire du Monte Carlo est gérée par le logiciel lui-même par la création d'un nombre aléatoire. Le choix de la version de diffusion du simulateur est effectué : dans notre cas, la diffusion de type atomique (*DA*) est considérée.

Dans un second temps, nous entrons dans le cycle Monte Carlo lui-même : le balayage de la surface est réalisé pour déterminer quels événements sont autorisés et interdits, à travers la lecture du calendrier connu (*CAL* fait appel aux *EVE*). Le temps minimum est déterminé et une nouvelle configuration est obtenue (*CONF*). Sur cette nouvelle configuration modifiée en surface, les sites à probabilité modifiés sont identifiés (*INIT_NSPMSURF*) et le cycle Monte Carlo recommence.

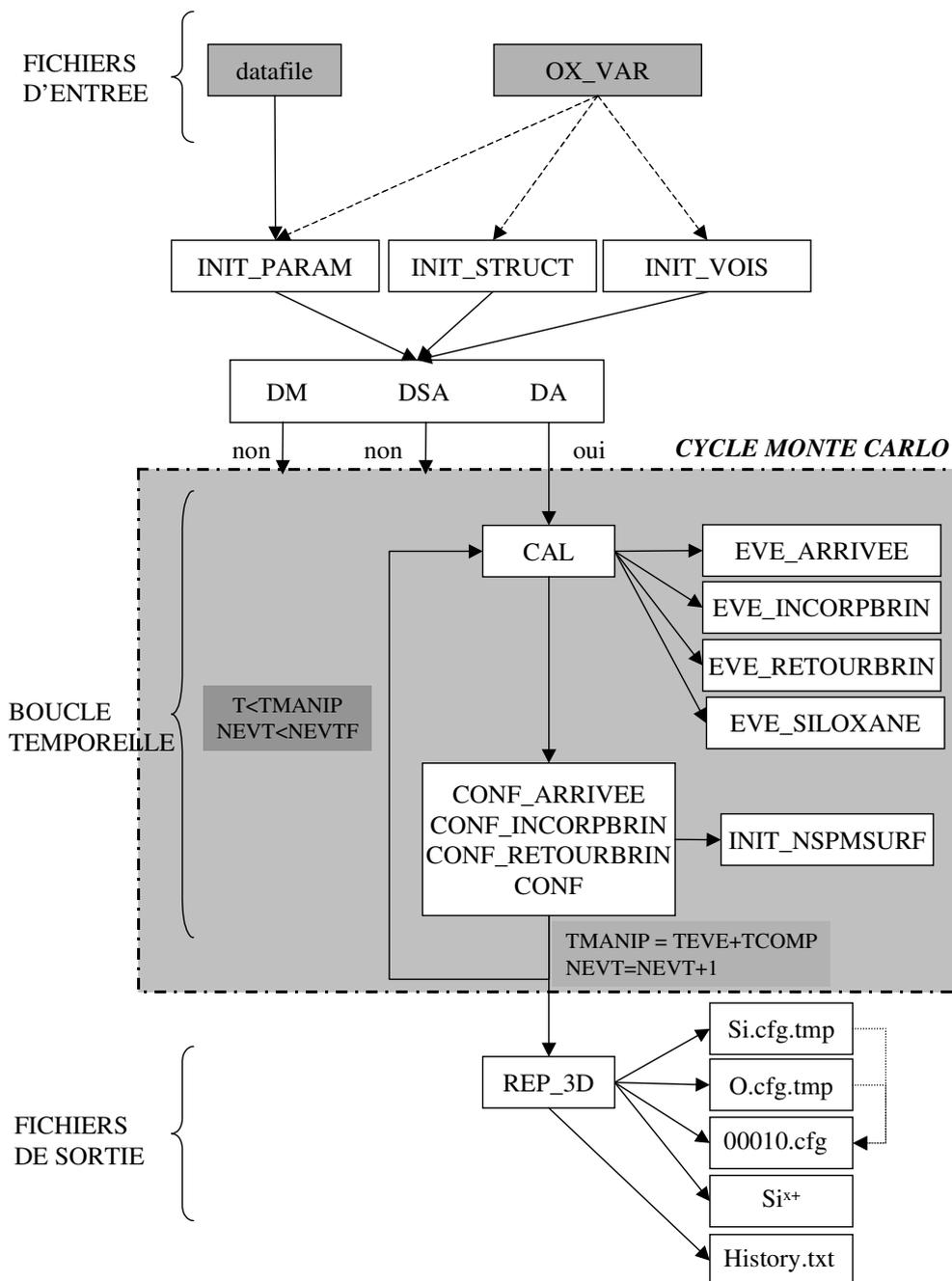


Figure IV. 10 : Organigramme de fonctionnement du logiciel Oxcad dans le cas de la diffusion atomique.

A chaque fois qu'un événement est réalisé, le nombre d'événement est incrémenté par pas de 1 et le temps de simulation l'est aussi par addition du temps de réaction chimique à celui de temps de simulation globale.

La simulation se termine quand le temps total d'expérience est atteint ou quand le nombre total d'événements déterminé dans le fichier de données est atteint.

A chaque boucle effectuée par le cycle Monte Carlo cinétique, les fichiers de sortie peuvent être obtenus ou non suivant le choix de l'utilisateur. Ce choix pour générer les fichiers graphiques et d'analyse peut se faire tous les événements, ou bien tous les N événements.

Le cycle Monte Carlo se déroule plus précisément suivant la procédure décrite sur la Figure IV. 11 :

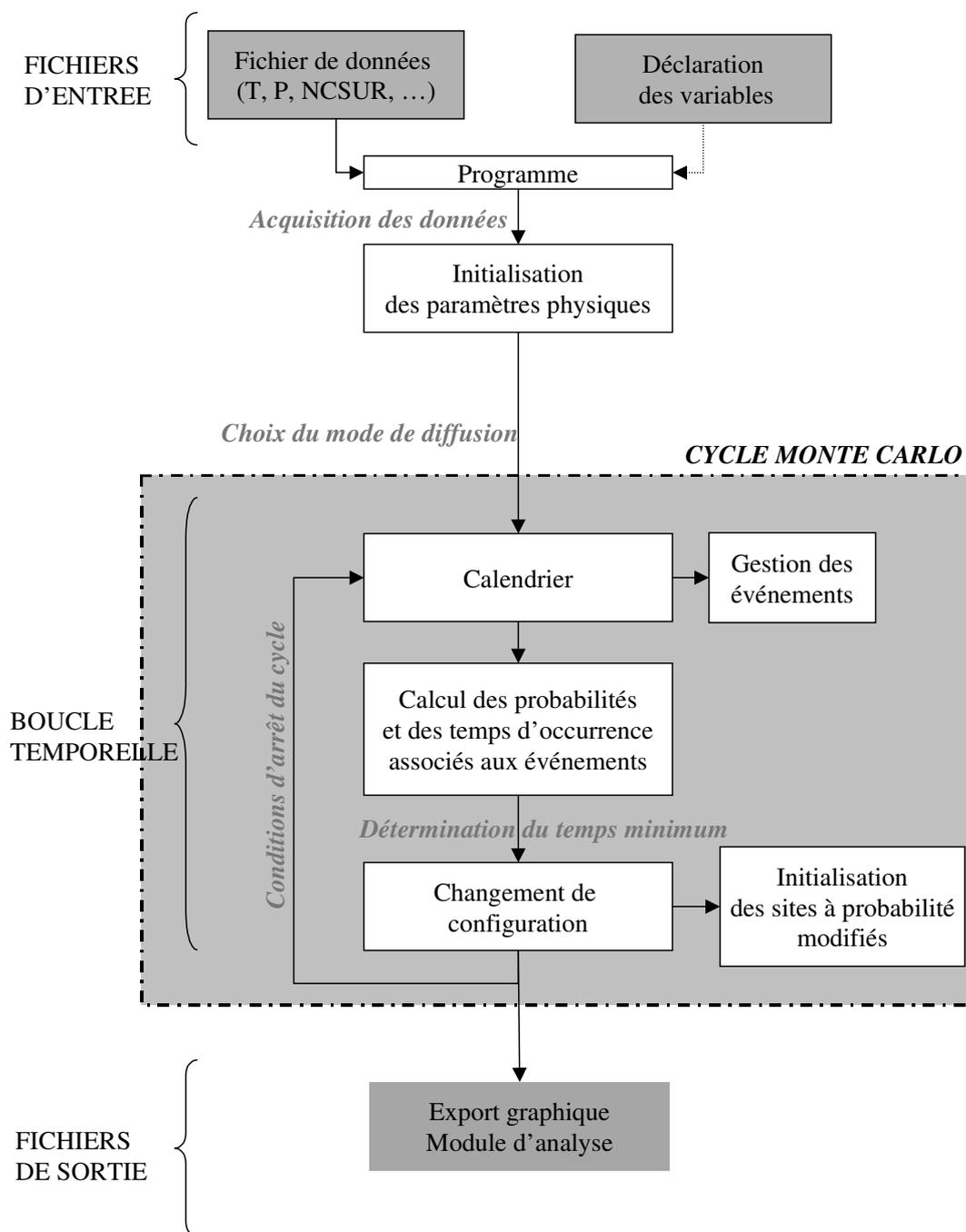


Figure IV. 11 : Schéma de principe du fonctionnement du cycle Monte Carlo pour le simulateur Oxcad.

IV.6 Résultats

Nous présentons dans cette partie les simulations à l'échelle atomique obtenues par la technique Monte Carlo cinétique décrite ci-dessus pour tester la liste de mécanismes élémentaires de l'oxydation thermique que nous avons caractérisés par calculs *ab initio*. Nous allons tenter maintenant de dépasser les premiers stades de l'oxydation en réalisant

l'oxydation complète de la première monocouche de la surface d'un substrat de silicium. Nous détaillons la formation et la structuration de la première couche d'oxyde d'interface Si/SiO₂ en fonction des conditions d'élaboration et nous tentons de comprendre la formation des défauts structuraux à l'interface pendant le procédé technologique. Le substrat utilisé est constitué de neuf monocouches de silicium avec une surface (100) reconstruite (2x1). Chaque couche contient 400 atomes de silicium : ce sont des couches carrées de 20x20 atomes de silicium. La durée des simulations est de l'ordre de quelques secondes à quelques heures suivant le nombre d'événements réalisés.

Il est à rappeler que les figures représentées ci-dessous ne sont que schématiques dans le sens où elles ne figurent pas les positions exactes des atomes, mais les sites cristallins qui leurs sont les plus proches. Les transformations du réseau cristallin ne sont par conséquent pas visibles. Comme notre étude est consacrée à l'oxydation de la première monocouche de surface du substrat de silicium et par souci de clarté, les figures ne seront que des vues de dessus de la surface.

IV.6.1 Validation par comparaison avec les données expérimentales

Nous débutons notre phase de validation du code *Oxcad*. Nos simulations sont confrontées et comparées aux expériences menées dans le cadre de nos collaborations avec Yves J. Chabal à la Rutgers University aux Etats-Unis et avec l'équipe du LPPM de l'université d'Orsay.

Lors de cette validation, nous reproduisons les conditions expérimentales. L'idée première est de valider la formation des structures silanone à faible recouvrement et à très basse température comme il a été observé par microscopie à effet Tunnel (cf. les parties II.3 et III.2.4) où la silanone a été mise en évidence.

Les premières simulations sont réalisées à 30 K et à 0,1 Langmuir.

Les Figures IV. 12 a et b représentent les variations de la quantité de silanones obtenues sur la surface respectivement en fonction du temps de simulation mais aussi en fonction du nombre d'arrivées. Plusieurs courbes sont tracées pour évaluer l'influence de la température.

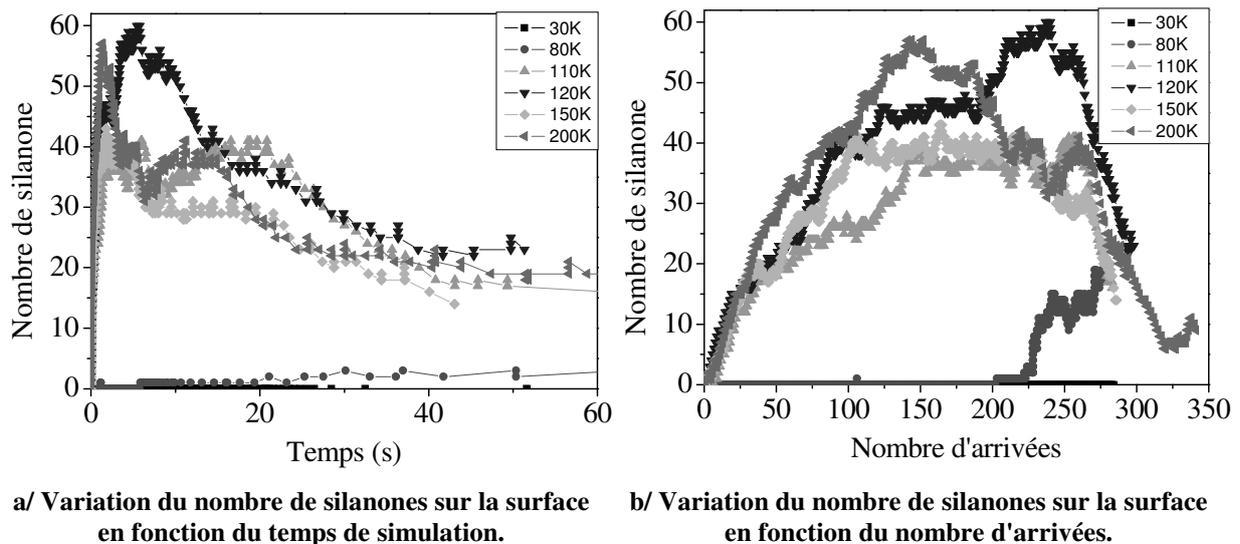


Figure IV. 12 : Evolution du nombre de structures silanones présentes en surface en fonction des variations de température dans des conditions de basse pression.

Sous les conditions expérimentales de STM, à très bas taux de recouvrement et à très basse température 30 K, nous voyons que notre simulateur ne permet pas de reproduire exactement les résultats issus de la STM. Effectivement, aucune structure silanone n'est formée sur la surface du substrat (courbe noire à 30 K sur les Figures IV. 12 a et b).

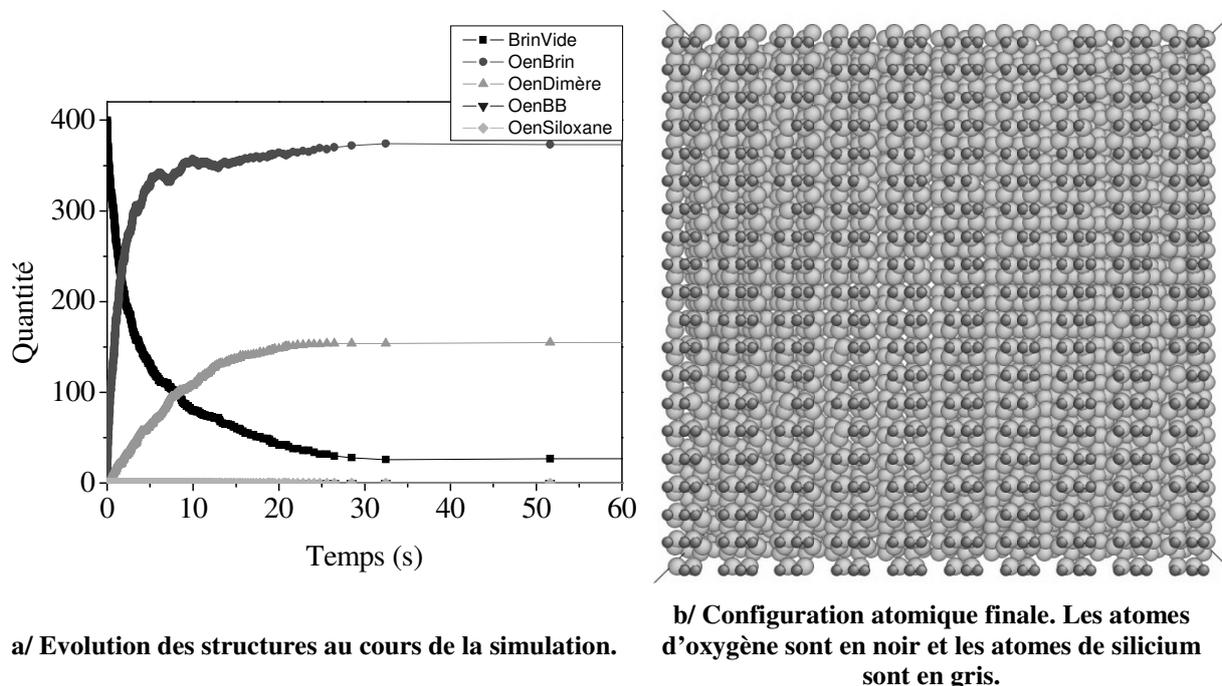


Figure IV. 13 : Simulation effectuée à basse pression et à 30 K.

En étudiant la configuration atomique de la Figure IV. 13 b et l'évolution des différentes structures, représentées sur la Figure IV. 13 a, nous remarquons qu'aucune liaison arrière n'est oxydée, alors que, en contre partie, toutes les liaisons dimère le sont, ainsi que la quasi totalité des liaisons pendantes initialement vides. Les courbes relatives aux atomes d'oxygène incorporés dans les liaisons dimères (courbe O en Dimere) et ceux positionnés en brin (courbe O en Brin) saturent rapidement au détriment des liaisons pendantes (courbe Brin Vide), alors qu'aucun atome d'oxygène ne s'incorpore dans les liaisons arrières (courbe O en BB).

L'obtention de structures de type silanones sur des sites bien isolés sur la surface n'est pas possible dans ces conditions. Effectivement à cette température, l'incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons arrières est un processus trop difficile à réaliser : seuls les événements de type « arrivées » et de type « incorporations dans la liaison dimère Si-Si » se produisent. La non oxydation des liaisons arrières est donc un facteur freinant le procédé d'oxydation thermique, qu'il est par conséquent nécessaire de prendre en considération dans une modélisation.

Cette simulation montre qu'il faut sans doute considérer un échauffement local au sein des dimères permettant l'incorporation des atomes dans les liaisons arrières même à très basses températures. Cet échauffement provient de l'adsorption et de la première incorporation qui sont tous les deux des mécanismes élémentaires exothermiques restituant de 3 à 6 eV.

La configuration atomique représentée sur la Figure IV. 13 b montre aussi que les structures silanones sont nécessaires à la poursuite de l'oxydation, car elles seules permettent l'oxydation des liaisons arrières. De plus, à ces faibles températures, seuls les degrés d'oxydation de type Si^{1+} et Si^{2+} sont observés, alors que d'autres données expérimentales

notamment celles de spectroscopie (XPS) prouvent la présence de tous les degrés d'oxydation [67-70].

Une première limitation de notre simulateur apparaît alors : il ne tient pas compte de cet échauffement local et échoue peut être dans la reproduction des résultats expérimentaux de la STM.

Partant de cette constatation et avec l'intention d'obtenir l'oxydation des liaisons arrières, la température est augmentée jusqu'à 80 K. Des structures silanones sont susceptibles d'être formées (courbe à 80 K sur les Figures IV. 12 a et b), mais elles n'apparaissent pas sur des dimères isolés de la surface.

Pour observer les silanones en tant que structures de surface isolées, il faut que celles-ci se créent dès les premiers instants de la simulation. La formation de silanones est alors notable à partir de 110 K (sur les Figures IV. 12 a et b). A 120 K et pour des températures plus hautes, le profil cinétique du procédé d'oxydation thermique se dessine selon sa forme définitive. A 110 K, il est alors possible d'obtenir sept configurations silanones avec dix-sept molécules d'oxygène introduites dans le simulateur. A 120 K, sept structures silanone sont obtenues avec seulement huit molécules d'oxygène.

La Figure IV. 14 a de la configuration atomique montre qu'avec dix molécules d'oxygène, neuf structures silanones sont obtenues. Ces structures sont le résultat des migrations provenant de l'adsorption des atomes d'oxygène sur une seule unité dimère (sur un seul atome de silicium ou sur deux atomes de silicium).

Il est visible sur les courbes de la Figure IV. 14 b, que dès qu'un événement de type « arrivée » est réalisé, une structure de type silanone est obtenue. Cette tendance, traduisant l'obtention quasi-systématique de structures silanones, est effectivement observée au début de la simulation, entre 0 et 50 arrivées (ou encore entre 0 et 150 s). La formation de noyaux d'oxydes est rapidement observée dans la simulation (Figure IV. 14 b) : avec uniquement douze molécules d'oxygène, donc très tôt dans la simulation, un motif hexagonal, est obtenu (cf. la partie III.2.5.4 et notamment la Figure III. 42).

Nous voyons sur la Figure IV. 14 c que dès qu'une germination est amorcée, rapidement des noyaux d'oxydes plus gros peuvent être formés à partir des premiers noyaux et des silanones précédemment générés sur la surface (Figures IV. 14 c et d).

Les liaisons arrières sont oxydées avant l'apparition des premières liaisons formant un pont entre deux dimères de la surface. L'oxydation des liaisons arrières et la formation des silanones sont alors nécessaires pour permettre rapidement la germination de l'oxyde.

Les structures présentes en surface permettent alors d'obtenir des degrés d'oxydation de type Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} comme on peut l'observer expérimentalement par XPS. A la fin de la simulation tous les atomes de silicium de la surface sont oxydés et possèdent au moins un atome d'oxygène dans une de ces liaisons environnantes.

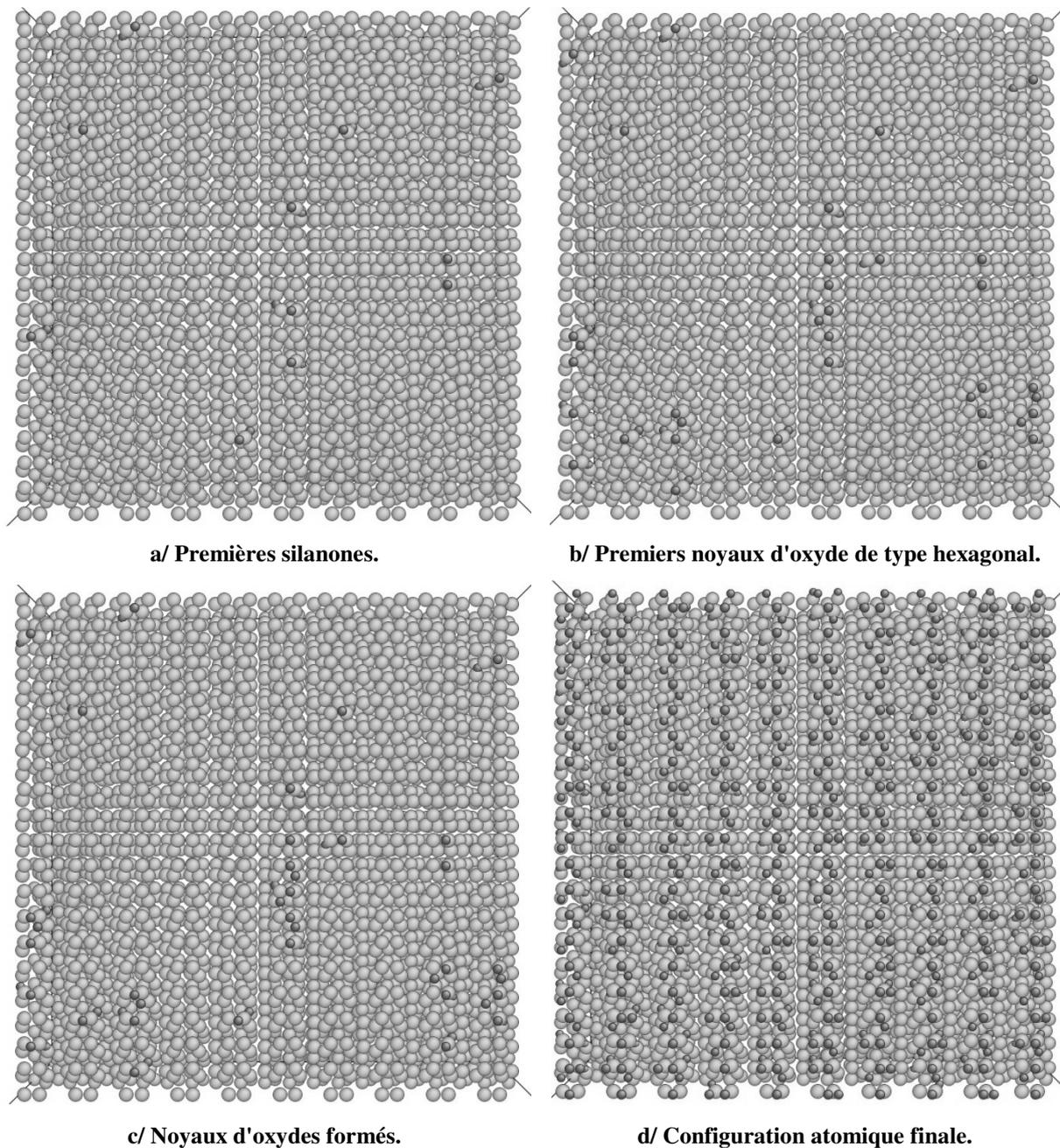


Figure IV. 14 : Configurations obtenues lors de l'oxydation d'un substrat de silicium à 120 K. Quatre images chronologiques sont présentées à différents temps de simulation. Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris.

Aux basses températures, notre modèle permet la reproduction des données expérimentales si l'on considère une température supérieure à celle mesurée par STM qui représente la température globale de l'échantillon. Ces premières simulations ont mis en évidence l'échauffement local au sein des unités dimères lors d'une réaction se produisant sur celles-ci. Nous avons prouvé par les calculs *ab initio* que cet échauffement existe, dans le sens où nous avons constaté que la plupart des mécanismes élémentaires réactionnels sont exothermiques. Au stade actuel du développement du code Oxcad, cet échauffement n'est pas implémenté. Dans les futures versions, il serait pertinent de remédier à cette lacune, afin de pouvoir tenir compte de cet apport d'énergie relatif à chacun des mécanismes. Par exemple, une réaction vient de se produire sur un site i . Pour le prochain événement, toutes les énergies d'activation des mécanismes dépendants de cette réaction pourraient être pondérées d'un coefficient qui baisserait temporairement leur barrière, alors que pour tous les autres mécanismes, les valeurs énergétiques resteraient inchangées.

Nous avons constaté aussi que la formation des silanones permet l'oxydation des liaisons arrières des dimères de la surface et de reproduire ainsi les degrés d'oxydation observés expérimentalement à l'interface. Les structures de type silanone sont obtenues en grand nombre aux toutes premières étapes de l'oxydation thermique d'un substrat de silicium. Les noyaux d'oxydes que nous avons observés au cours de la simulation, sont effectivement créés à partir de ces silanones présentes en surface. Les structures silanones sont alors à l'origine de la germination des centres d'oxydes.

IV.6.2 Exploitation : simulation du procédé

Le but initial du simulateur *Oxcad* à l'échelle atomique est de faire le lien entre le procédé de fabrication et la structuration de l'interface. Désormais, c'est un véritable enjeu technologique. L'objectif consiste à déterminer et à décrire de manière prédictive la structure des oxydes minces en fonction de leur réalisation technologique. Les simulations suivantes aideront à déterminer quelle est la structure de l'oxyde à l'interface mais aussi à identifier la formation des défauts d'interface qui affectent les propriétés des dispositifs. Ces simulations permettront d'obtenir la quantité, la distribution et la localisation des états d'oxydation intermédiaires.

Les simulations présentées dans la suite se situent sur une gamme de températures plus élevées que les simulations précédentes. Les températures sont celles liées à l'oxydation thermique en ambiance sèche, de 800 °C à 1200 °C à une pression de 2 Pa. Les simulations sont réalisées jusqu'à l'obtention d'une première couche d'oxyde SiO₂.

IV.6.2.1 Mécanismes de formation des noyaux d'oxyde

Nous présentons d'abord deux graphiques obtenus lors d'une seule simulation à 900 °C.

L'étude de l'évolution de la structure à l'interface est menée par :

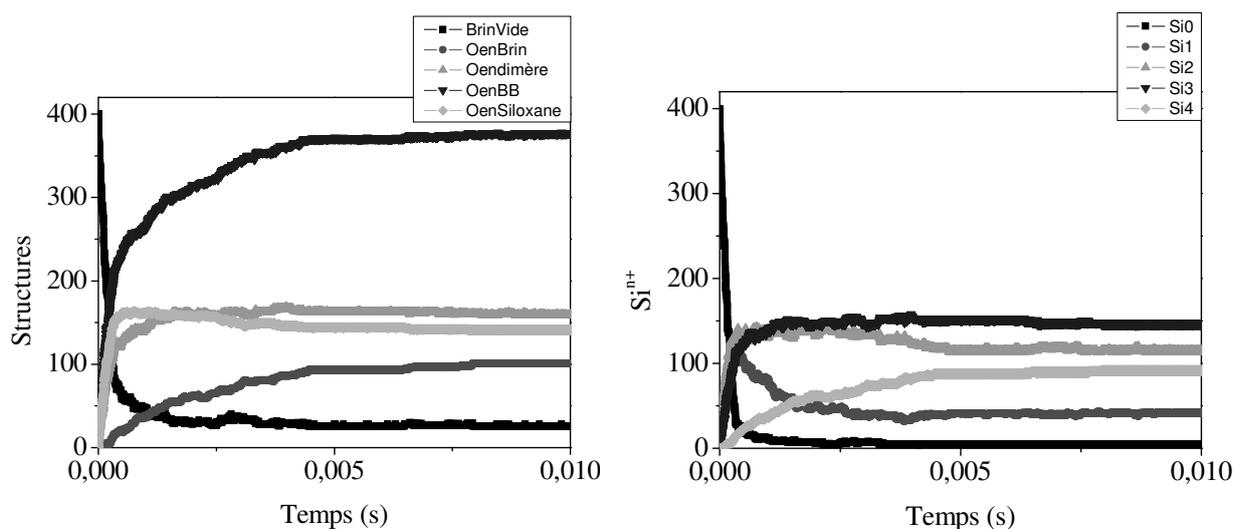
- La place des atomes dans les liaisons Si-Si de la première monocouche du substrat,
- L'observation des degrés d'oxydation à cette interface.

L'évolution des structures et de la conformation des liaisons de la première monocouche à la surface du substrat de silicium montrent que très rapidement, dans le procédé d'oxydation, les liaisons pendantes initialement vides sont oxydées (courbe Brin Vide sur la Figure IV. 15 a), pour accueillir un atome d'oxygène (courbe O en Brin). Cet atome d'oxygène est ensuite

instantanément incorporé dans les liaisons des dimères (courbe O en Dimère). Effectivement, près de la totalité des liaisons formant les dimères sont oxydées en quelques dixièmes de millisecondes : 170 dimères sont oxydés sur un total de 200 dimères initialement présents sur la surface. De plus, nous pouvons constater, que les liaisons arrières (courbe O en BB) s'oxydent en même temps que les liaisons Si-Si des dimères, confirmant la présence de silanones.

Ce fait est aussi exprimé sur le graphique de l'évolution des degrés d'oxydation des atomes de silicium (Figure IV. 15 b). Outre le fait que les Si^0 disparaissent presque immédiatement au début de l'oxydation, la courbe des Si^{1+} possède un pic révélant l'arrivée en position de brin sur les liaisons pendantes et l'incorporation successive des atomes d'oxygène alors positionnés en brin dans les liaisons Si-Si du substrat, pour former entre autres les silanones. Effectivement, au début de la simulation, le degré d'oxydation Si^{2+} est majoritaire.

Après 1 ms, le degré d'oxydation Si^{3+} (Figure IV. 15 b) deviennent majoritaire. Cette constatation est en parfait accord avec le fait que des structures de type silanone sont créées d'abord sur la surface et qu'ensuite, des noyaux d'oxyde sont créés à partir de celles-ci, impliquant naturellement l'augmentation des degrés d'oxydation et le formation des Si^{3+} . Ainsi, des liaisons de type « pont de surface Si-O-Si entre deux unités dimères adjacentes » sont formées très tôt pour créer des motifs hexagonaux, c'est-à-dire des noyaux d'oxydes à l'interface (Figure IV. 15 a). Près de 150 motifs hexagonaux sont observés à la fin de la simulation, sur 200 ponts susceptibles de se créer.



a/ Evolution des liaisons comportant un atome d'oxygène dans la première monocouche de surface.

b/ Evolution des degrés d'oxydation des atomes de silicium formant la couche de surface.

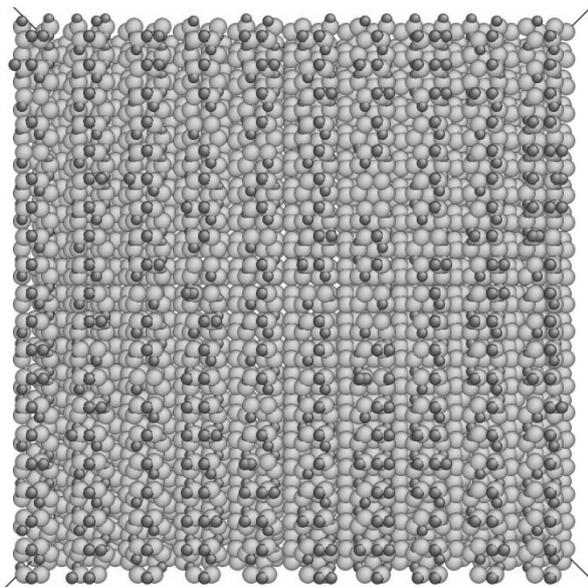
Figure IV. 15 : Simulation réalisée à 900 °C.

Nous obtenons alors une structure d'interface ordonnée comportant tous les degrés d'oxydation des atomes de silicium de Si^{1+} à Si^{4+} , avec une plus grande proportion pour Si^{2+} et Si^{3+} , en bon accord avec les observations expérimentales de XPS.

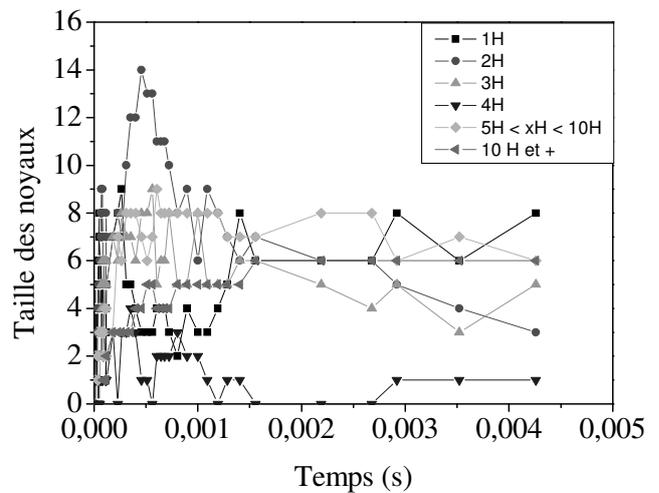
Si l'on poursuit l'oxydation thermique pendant quelques millisecondes supplémentaires (au-delà de 1 ms), nous voyons alors que chacune des courbes sur les deux graphiques de la Figure IV. 15, a atteint son maximum. La première monocouche est alors totalement oxydée et notre simulateur ne peut reproduire la suite du procédé d'oxydation thermique, puisque les mécanismes n'y sont pas encore introduits.

C'est pourquoi, la courbe relative aux atomes d'oxygène positionnés en brin continue d'augmenter après que les autres courbes ont atteint leur saturation. Seuls des mécanismes d'arrivées se produisent à ce moment, résultant en la formation d'atome d'oxygène stabilisés en brins sur la surface. Ces nouveaux atomes d'oxygène ne peuvent alors plus s'incorporer dans les dimères saturés, ce qui entraîne logiquement l'augmentation du nombre d'atomes de silicium avec des degrés d'oxydation Si^{4+} . L'oxydation complète de la première monocouche d'un substrat de silicium est alors réalisée en 6 ms.

La Figure IV. 16 a présente la configuration atomique finale de la surface du substrat de silicium pour la simulation réalisée à 900 °C. Sur cette figure, nous constatons que des rails entiers comportant des motifs hexagonaux sont présents.



a/ Configuration atomique finale.



b/ Evolution de la taille des noyaux d'oxydes. Le H signifie le motif Hexagonal formant la structure d'oxyde.

Figure IV. 16 : Etude de la croissance des noyaux d'oxyde formés pour une simulation réalisée à 900°C.

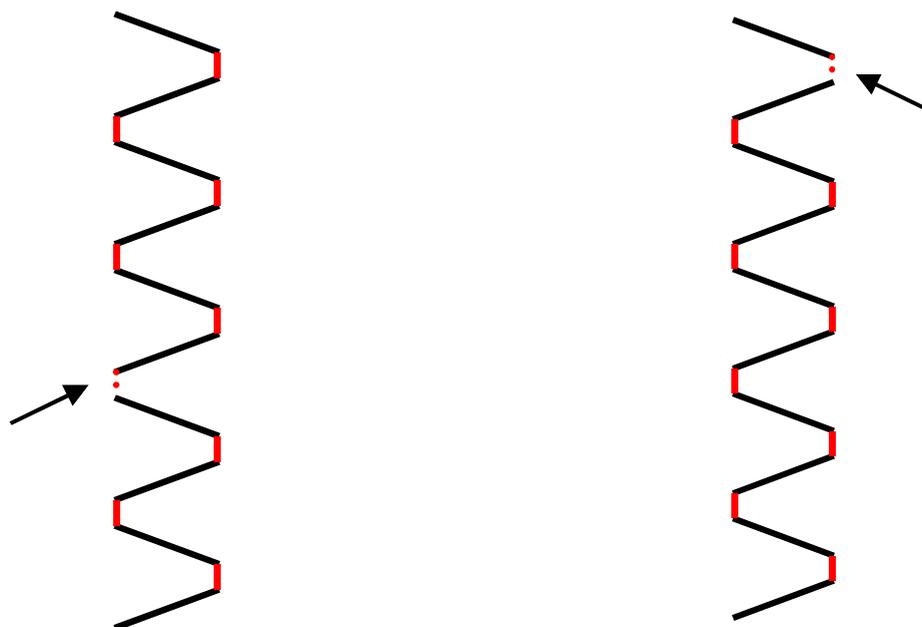
Ces rails d'oxyde sont formés à partir de noyaux d'oxyde plus petits. Comme il est possible de le vérifier sur la Figure IV. 16 b, les plus gros noyaux se créent au cours de la simulation : les courbes pour des noyaux comportant plus de 5 motifs hexagonaux (> 5H) sont majoritaires et ne cessent de croître à la fin de la simulation alors que les petits noyaux disparaissent.

Ces gros noyaux sont générés soit par :

- Coalescence de noyaux existants grâce à une nouvelle position pontante entre deux dimères adjacents permettant de relier les deux motifs,
- Extension de noyaux existants grâce à la formation d'un motif hexagonal supplémentaire.

Ces deux mécanismes sont respectivement schématisés sur les Figures IV. 17 a et b. Notons que la coalescence des noyaux peut entraîner :

- La recristallisation de deux petits noyaux en un gros, si les motifs terminaux sont bien adaptés,
- La création de « joints de macles » sur la surface, si les motifs terminaux ne sont pas adaptés pour la jonction. Ce sera discuté plus loin (cf. paragraphe IV.6.2.3.1).



a/ Jonction ou coalescence entre un noyau d'oxyde comportant cinq motifs hexagonaux et un autre comportant trois motifs hexagonaux. Le noyau final comporte alors neuf motifs hexagonaux.

b/ Ajout d'un motif hexagonal à un noyau d'oxyde existant comportant huit ponts de surface entre deux dimères et formant ainsi un noyau d'oxyde comportant neuf motifs hexagonaux.

Figure IV. 17 : Schématisation de la croissance des noyaux d'oxyde. Les atomes d'oxygène formant un pont entre deux dimères de la surface caractéristiques du motif hexagonal sont en gris et les nouveaux ponts créés sont en gris pointillé. Les traits noirs représentent les dimères clivés.

Notre simulateur confirme alors le passage de dimère parfaitement alignés à des dimères clivés par alternance de ponts de surface entre deux unités dimères adjacentes de chaque côté du rail de dimères.

L'alternance de ces ponts Si-O-Si sur la surface, introduit alors une caractéristique hexagonale. Cette structure hexagonale constitue la meilleure transition pour passer d'un réseau cubique ordonné de silicium à une structure d'oxyde amorphe.

IV.6.2.2 Influence de la température

Dans ce paragraphe, nous simulons l'influence de la température imposée au système, que nous varions entre 800 °C et 1200 °C, sur la structure à l'interface entre la première couche d'oxyde la surface du substrat de silicium.

Deux séries de courbes sont présentées sur la Figure IV. 18 de a à e et sur la Figure IV. 19 de a à e. Ces courbes représentent respectivement les variations des degrés d'oxydation Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} et l'évolution des conformations adoptées par l'atome d'oxygène dans les liaisons Si-Si de la première monocouche de surface. Pour les conformations, nous distinguons les cas où l'atome d'oxygène est situé dans une liaison dimère, inséré en liaison arrière ou en position pontante entre deux dimères. Les atomes d'oxygène positionnés en brin et les liaisons pendantes sont aussi répertoriés.

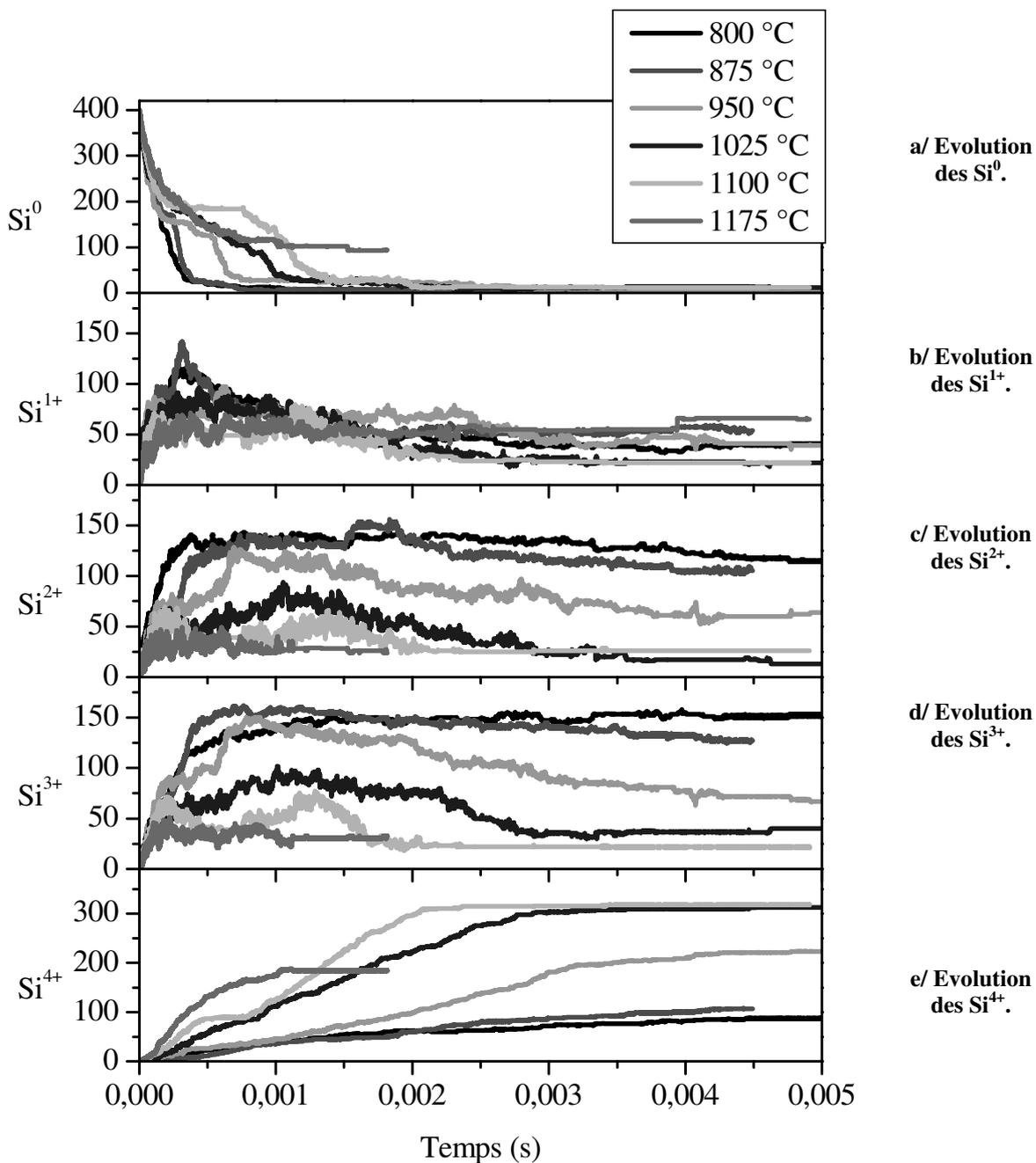


Figure IV. 18 : Evolution des degrés d'oxydation Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+} des atomes de silicium à la surface du substrat de silicium au cours du procédé d'oxydation thermique en fonction de la température.

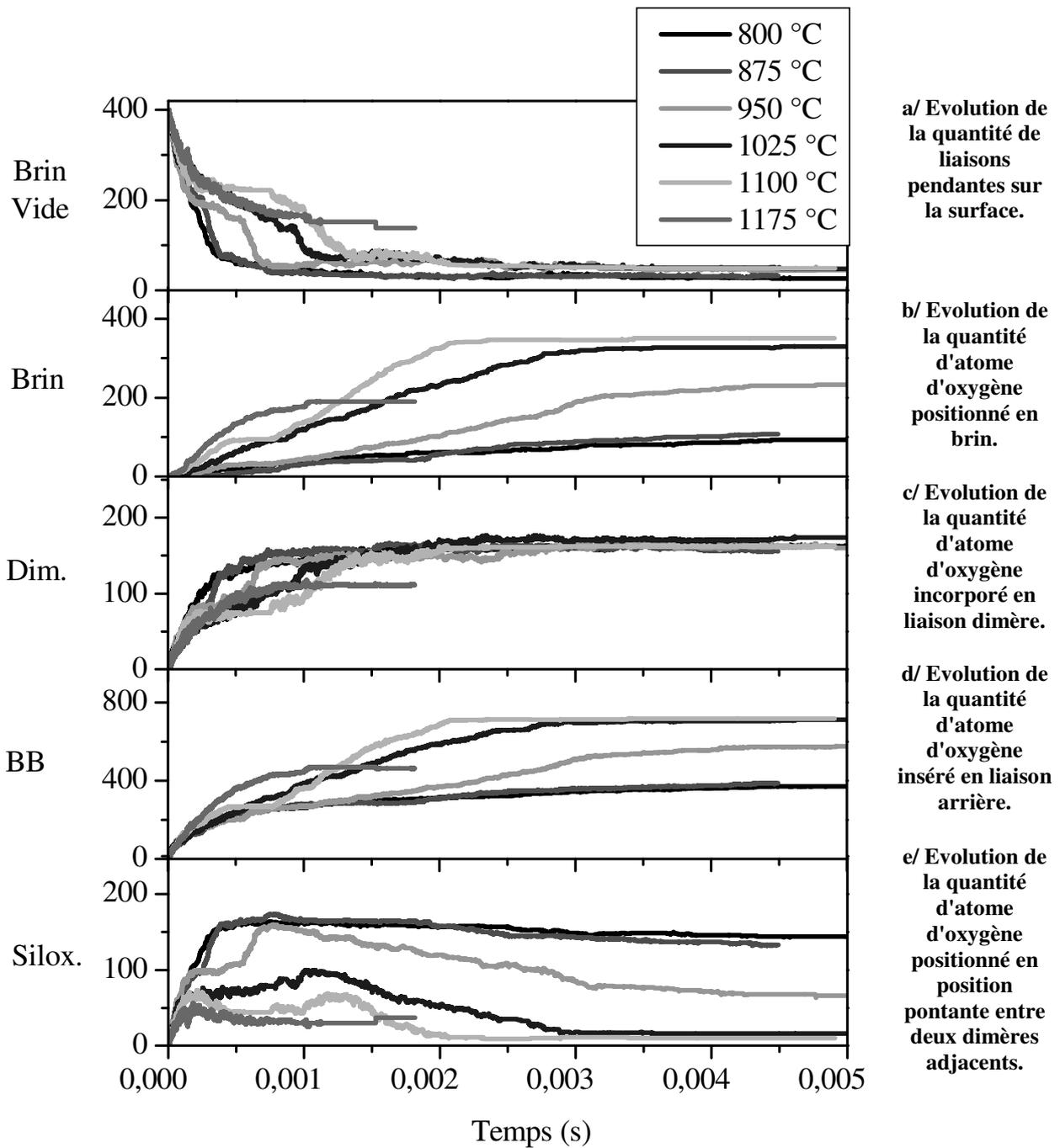


Figure IV. 19 : Evolution des conformations des atomes de silicium à la surface du substrat de silicium au cours du procédé d'oxydation thermique en fonction de la température pour une pression de 2 Pa.

Si on s'intéresse à la Figure IV. 18 a qui montre l'évolution des degrés d'oxydation des atomes de silicium à l'interface, les Si^0 disparaissent en 0,3 ms pour une température de 800 °C alors qu'ils diminuent moins rapidement quand la température augmente. Logiquement, les brins vides disparaissent rapidement dans le cas de températures faibles, car les arrivées sont plus nombreuses sur une gamme de temps plus petite (cf. Figure IV. 19 a). En parallèle, les Si^{1+} sont en plus grand nombre quand la température est inférieure à 950 °C, car pour des températures plus élevées les atomes d'oxygène positionnés en brin sont immédiatement incorporés dans les liaisons Si-Si de la surface du substrat.

La Figure IV. 18 c révèle que pour des températures inférieures à 950 °C, une très grande quantité de Si^{2+} est obtenue dès les premiers instants de l'oxydation. Le nombre de Si^{2+} augmente rapidement et atteint la saturation. Ceci s'explique par la création rapide de silanones sur la surface dès les premières étapes de l'oxydation. Ces Si^{2+} sont en plus grande quantité quand la température est faible. Effectivement, l'incorporation en liaisons arrières devient équiprobable à une incorporation dans une liaison dimère sous l'effet de la température. De la même manière, les liaisons dimères sont très rapidement oxydées, plus vite pour les températures les plus basses (Figure IV. 19 c) car la barrière énergétique est moins grande alors que les liaisons arrières sont plus rapidement oxydées quand la température augmente.

L'augmentation de la température dans le procédé d'oxydation résulte en la création d'atomes de silicium plus fortement oxydés, c'est-à-dire entourés par plus d'atomes d'oxygène comme il est possible de le constater notamment sur l'évolution des Si^{4+} . Ceci est expliqué par une incorporation dans les liaisons arrières qui est favorisée quand la température augmente (cf. Figure IV. 19 d) et qui permet ainsi l'apparition des degrés Si^{4+} à hautes températures usuelles (950-1200°C). Cependant, cette constatation traduit la divergence avec les observations expérimentales concernant les Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} . En effet, dans nos simulations, les Si^{4+} augmentent alors que les degrés d'oxydation Si^{2+} et Si^{3+} diminuent. De plus, cette observation des hauts degrés d'oxydation Si^{4+} se fait aussi au détriment des configurations pontantes entre deux dimères qui diminuent alors que la température croît (Figure IV. 19 e). Par conséquent nous obtenons un sous oxyde d'interface moins ordonné.

L'ordre du sous oxyde peut aussi être traité par l'observation de l'évolution des liaisons formant un pont entre deux dimères adjacents en surface. Leur quantité est plus importante aux basses températures. La formation de pont de surface entre deux dimères est plus favorable que l'incorporation dans les liaisons arrières à fort recouvrement. La formation du pont de surface entre deux dimères s'opère à partir de la configuration silanone. Ceci explique la difficulté d'oxyder les liaisons arrières à des températures inférieures à 950 °C. Les degrés d'oxydation Si^{2+} et Si^{3+} sont alors logiquement majoritaires et les Si^{4+} sont en quantité inférieure. Au contraire, les Si^{4+} sont en plus forte quantité quand la température augmente, avec une plus grande proportion de liaisons arrières oxydées.

Nous pouvons alors penser que pour observer un ordre partiel plus fort, il est nécessaire de se placer à des températures moyennes proches de 800-900 °C plutôt qu'à hautes températures proches de 1200°C.

Nous voyons ici, les difficultés de *Oxcad* à reproduire les hautes températures (supérieures à 950 °C). Ces constatations peuvent être attribuées aux limitations de notre simulateur, puisque celui-ci ne modélise que l'oxydation de la première couche du substrat, sans permettre l'oxydation des couches plus profondes. Les mécanismes relatifs par exemple à une oxydation couche par couche, probables à hautes températures, favoriseraient l'incorporation des atomes

d'oxygène dans les liaisons de la seconde monocouche. Effectivement, si l'on regarde la courbe de l'évolution de la quantité d'atome d'oxygène positionné en brin (Figure IV. 19), les brins sont en plus grande quantité quand la température augmente et sont la cause de la non structuration de l'oxyde.

Ainsi dans notre simulateur, pour une température inférieure à 950 °C, un ordre partiel d'interface sera correctement observé, avec des degrés d'oxydation Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} en proportions similaires à celle observées expérimentalement.

IV.6.2.3 Identification des défauts d'interface

La compréhension de la formation des défauts sur la surface pendant la croissance est aussi un des objectifs de ce code. En étudiant l'impact des mécanismes sur la formation des différents types d'oxyde le simulateur permet de suivre les variations structurales de la formation de la couche transitionnelle sous stœchiométrique. Par conséquent, l'identification de la formation des défauts à l'interface dans le sous oxyde au cours du procédé d'oxydation thermique est possible.

IV.6.2.3.1 Les joints de macles

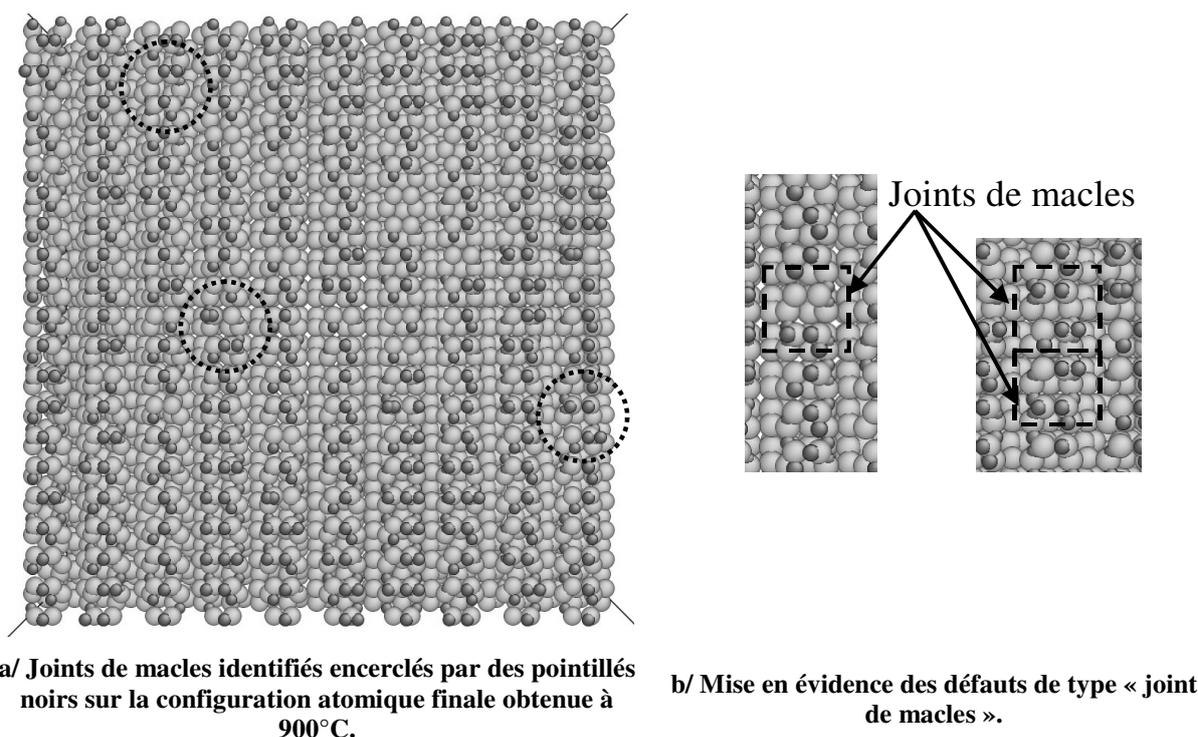


Figure IV. 20 : Les défauts de type « joint de macles ». Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris.

La possibilité de la jonction entre deux noyaux d'oxyde sur la surface a déjà été abordée ci-dessus et schématisée sur la Figure IV. 17 a.

Comme nous l'avons déjà indiqué, cette coalescence peut, dans certains cas, aboutir à la création de défauts d'interface de type « joints de macles » visibles sur les configurations atomiques des Figures IV. 20 a et b. Une schématisation des joints de macles est présentée sur la Figure IV. 21.

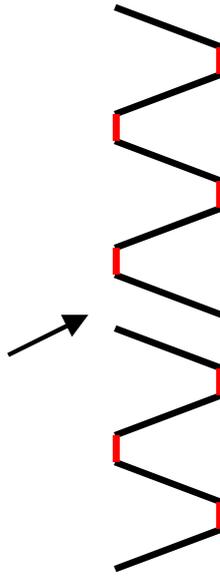


Figure IV. 21 : Schématisation du défaut de type « joint de macles ». Les ponts Si-O-Si entre deux dimères caractéristiques du motif hexagonal sont en traits gris verticaux. Les traits noirs représentent les dimères clivés.

Ces joints de macles sont en fait un décalage entre deux cristaux voisins présentant deux orientations différentes. En fait, une des deux liaisons pendantes de chaque unité dimère est déjà engagée dans la création d'une configuration pontante avec un second dimère qui lui est adjacent. Ces ponts Si-O-Si déjà formés, non premiers voisins, sont positionnés de manière à ce qu'aucun autre pont de surface Si-O-Si entre deux dimères ne puisse être créé entre eux.

Aux températures élevées, ces joints de macles sont présents en grand nombre dans les procédés d'oxydation. Ils contribuent à la perte d'ordre partiel observé, caractérisé par le motif cristallin hexagonal. Les joints de macles ne permettant pas de créer ce motif hexagonal sur certaines portions de la surface, l'ordre à l'interface s'en trouve diminué.

Aux basses températures, le taux de création de germes est relativement faible. Chaque germe a le temps de croître avant coalescence. Par contre, aux plus hautes températures, le taux de création de germes d'oxyde étant plus élevé, nous observons des joints de macles en plus grand nombre, mais de plus petites tailles. Une grande partie de ces germes ne sont pas cohérents entre eux. Leur coalescence aboutit à la formation de joints de macles. Le résultat est que le nombre de joints de macles est plus important et l'ordre partiel plus faible.

IV.6.2.3.2 Autres défauts : les atomes d'oxygène en brin, les liaisons pendantes vides et les dimères non oxydés

A l'interface, on remarque la présence d'atomes d'oxygène positionnés en brin, car ne l'oublions pas, c'est ce brin qui est à l'origine du passage d'un réseau cristallin ordonné du silicium à une structure amorphe de l'oxyde de silicium.

Ces liaisons pendantes oxydées avec un atome d'oxygène peuvent être situées notamment au niveau de joint de macles (Figure IV. 22 a). Ainsi, de nombreux brins oxydés sont présents à l'interface et notre surface finale comporte très peu de liaisons pendantes vides (Figure IV. 22 b). Cette constatation est en accord avec les connaissances acquises sur la structure de l'interface Si/SiO₂, concernant la présence de très peu de liaisons vides à l'interface [63].

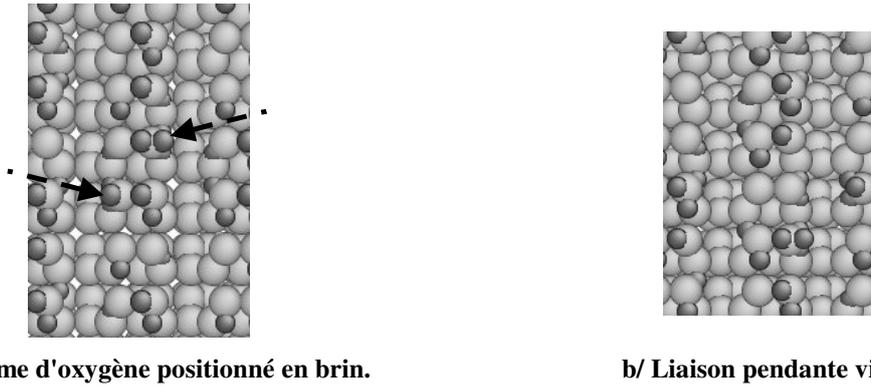


Figure IV. 22 : Défauts d'interface de type atome d'oxygène en brin et liaison pendante vide. Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris.

Les atomes d'oxygène en brin sont très présents sur une interface obtenue à haute température. Cette remarque est en accord avec l'augmentation du nombre de joints de macles avec la température, associé à la diminution de l'ordre à l'interface.

Nous constatons ici un mécanisme bloquant de notre simulateur. L'atome d'oxygène en position de brin est dans un état métastable et est susceptible de bouger sur la surface. Il serait alors intéressant, en perspectives de ce travail, de voir où et comment cet atome d'oxygène peut se déplacer. Par ailleurs, l'étude de la diffusion des atomes d'oxygène vers les couches les plus profondes, nous a montré que les atomes d'oxygène insérés dans les liaisons arrières de la première monocouche peuvent migrer vers la deuxième monocouche du substrat. L'atome d'oxygène positionné en brin pourrait dans ce cas être incorporé dans le substrat. Cette version du logiciel *Oxcad* ne traitant que l'oxydation de la première couche, ne permet donc pas de prendre ces mécanismes en compte.

A l'interface, il existe un autre type de structure assimilée à un défaut d'interface. Il s'agit de liaisons dimères Si-Si qui ne comportent pas d'atome d'oxygène (Figure IV. 23).

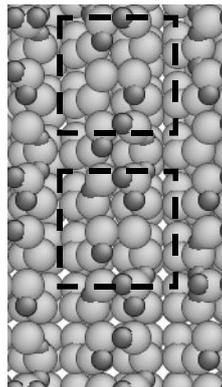


Figure IV. 23 : Deux défauts de type « liaison dimère non oxydée ». Les atomes d'oxygène sont en noir et les atomes de silicium sont en gris.

Ce type de défaut est observé à la suite de la création de noyaux d'oxyde. Effectivement, chacune des liaisons pendantes initialement présentes sur chaque atome de silicium participe à la formation des ponts de surface Si-O-Si entre deux dimères adjacents et ne peut par conséquent pas accueillir un nouvel atome d'oxygène provenant de la phase gazeuse. Or, dans

l'état actuel de notre logiciel, les atomes d'oxygène positionnés en brin sont les seules solutions pour oxyder un dimère. De fait, l'oxydation des dimères est inhibée.

Une solution non implémentée pour le moment dans le code *Oxcad* serait une adsorption directe de molécules d'oxygène sur le dimère, comme il a été observé pour les positions très particulières et symétriques dans les calculs présentés au chapitre III. Dans ce cas, l'oxydation directe dans les liaisons du canal devrait également être considérée.

IV.7 Conclusion

La méthode de Monte Carlo mélange les mécanismes élémentaires dans un système soumis à des conditions thermodynamiques particulières. Elle permet de traiter des systèmes de taille importante sur des durées d'expériences longues et dans des conditions expérimentales, de températures et de pressions.

Une méthode de type Monte Carlo appliquée à la croissance de film rencontre deux difficultés, si l'on veut caractériser correctement l'interface Si/SiO₂ : la connaissance des mécanismes réactionnels à l'échelle atomique de l'oxydation et la disparité entre les deux structures (Si cristallin et SiO₂ amorphe) présentes à l'interface. Le premier point est résolu par les calculs *ab initio* intensifs menés en amont. Pour le second, nous avons montré, par une étude cristallographique, que seule la structure cubique de silicium suffisait à décrire les premiers stades de l'oxydation.

Dans notre étude, la fonction du simulateur est de prédire la croissance de l'oxyde en fonction du temps afin de tenter de reproduire les résultats expérimentaux et de décrire les aspects structuraux de la zone de transition à l'interface Si/SiO₂. La fiabilité de notre simulateur est assurée par la combinaison des données expérimentales et des résultats *ab initio*.

Ainsi, après avoir exposé le détail de la conception de notre simulateur reposant sur un algorithme cinétique en temps continu, les simulations effectuées ont permis de valider ce modèle grâce à des expériences de STM. Ces simulations ont mis en évidence un échauffement local au sein d'une seule unité dimère lors de l'adsorption des atomes d'oxygène sur la surface ou même de l'incorporation de ces atomes dans les liaisons Si-Si. Cet échauffement n'est pas reproduit dans notre simulateur à son stade actuel de développement.

L'avantage de ce type de modèle est de permettre d'observer les configurations précises et l'état du système à un moment donné de la simulation et de voir le rôle de chaque mécanisme dans les différentes étapes de l'oxydation sur un ensemble d'espèces interagissant. Nous avons alors mis en évidence la dépendance entre la qualité de l'interface et le procédé de fabrication, grâce à la bonne connaissance des cinétiques et des structures atomiques. De même, nous avons montré que les couches amorphes de SiO₂ se forment à partir d'un substrat de silicium cristallin, par l'intermédiaire d'une structure hexagonale que l'on peut associer aux phases de la silice telles que la tridymite ou la cristobalite. En plus de cet ordre partiel, observé à la surface du substrat lors de l'oxydation de la première monocouche, notre simulateur reproduit correctement et efficacement toutes les variétés du sous oxyde. Les différents degrés d'oxydation des atomes d'oxygène ont été observés et notamment les Si²⁺ et Si³⁺ en plus grande quantité que les Si¹⁺ et les Si⁴⁺ comme montré dans les études expérimentales.

La compréhension de la formation des défauts à l'interface pendant le procédé technologique a également été possible grâce à ce simulateur. Nous avons conclu alors que les premières

étapes d'oxydation génèrent plusieurs sortes de défauts en surface, comme les joints de macles qui sont alors un frein à la formation d'un oxyde ordonné. C'est ce défaut ainsi que les autres défauts d'interface (par exemple, les liaisons pendantes ou les atomes d'oxygène positionnés en brin), qui conduisent à une amorphisation de l'oxyde.

Notre simulateur possède la particularité d'être dépendant des aspects cinétiques et se démarque ainsi par ce caractère original de gérer les événements selon des lois thermodynamiques et non pas uniquement par de simples optimisations d'énergie. En effet, dans de nombreux modèles, l'oxydation est étudiée à partir d'un substrat oxydé. Celui-ci est préparé de manière arbitraire par l'introduction de liaisons Si-O-Si sur des liaisons dimères, avant même que la simulation de la croissance n'ait démarrée [155, 180]. A ce titre, notre simulateur pourrait être utilisé en complément à ce type de modèles : pour leur démarrage et la préparation de leur substrat.

Un autre point attractif de notre code apportant une autre innovation dans la modélisation de croissance de films est l'apport de matière. Ainsi, le simulateur *Oxcad* ne se contente pas de bouger des atomes dans un système donné mais il est capable d'introduire de nouveaux atomes dans le système par un apport continu à partir d'un réservoir. Notre simulateur permet ainsi la description de l'oxydation de la première monocouche de surface à partir d'un substrat nu de silicium.

Aujourd'hui, le simulateur Monte Carlo cinétique *Oxcad* est opérationnel pour simuler l'oxydation de la première monocouche d'un substrat de silicium, alors que plusieurs méthodes échouent à cause des limitations cinétiques. De plus, ce type de simulateur est modifiable à tout moment et peut accepter de nouveaux mécanismes en permanence. Le développement à venir pour notre code *Oxcad* est l'oxydation des couches plus profondes dans le substrat de silicium, afin de mieux identifier les mécanismes qui bloquent la poursuite de la croissance du film d'oxyde de silicium.

Conclusion générale

Le silicium est l'élément clef de l'industrie semi-conducteur depuis plusieurs décennies grâce aux propriétés particulièrement avantageuses de son oxyde. Le choix de cet oxyde s'est donc imposé de lui-même pour les industriels comme oxyde de grille. Dans le contexte de miniaturisation défini par la feuille de route de la microélectronique, des épaisseurs d'oxydes de l'ordre de quelques liaisons atomiques vont devenir nécessaires. De plus, l'oxyde de silicium, à cause entre autres de sa faible constante diélectrique, ne pourra pas suivre le rythme de cette feuille de route. On parle alors de le remplacer par un oxyde de grille à forte constante diélectrique du type oxyde d'hafnium. Même dans ce cas, la présence de couche très fine d'oxyde de silice à l'interface entre le silicium et le dioxyde d'hafnium est encore observée. Il est donc plus que jamais important de comprendre et de maîtriser les premiers stades de la croissance de l'oxyde et de pouvoir caractériser sa structure. La simulation numérique peut apporter un nouveau regard sur la croissance des couches d'oxyde de silicium en étant utilisée comme un microscope virtuel servant à compléter et à aider les expériences de caractérisations fines.

Par le passé, le traitement par la simulation de la croissance de l'oxyde de silicium avait été rendu compliqué par le caractère amorphe de la silice. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi l'approche la plus fondamentale en simulant la structure de l'interface Si/SiO₂ à partir de sa croissance sur le substrat de silicium. Afin de réaliser cet objectif, l'utilisation et la construction d'une méthode de simulation multi-échelles, même si elle nécessite un effort important nous est apparue incontournable pour répondre à des questions posées par les expérimentateurs réalisant la caractérisation de surface et d'interface.

L'objectif de ce travail de thèse était donc de comprendre la croissance de la couche d'oxyde de silicium se formant en surface d'un substrat de silicium suivant le procédé industriel d'oxydation thermique à l'aide de méthodes numériques. C'est pourquoi, nous avons tenté d'identifier et de caractériser les réactions, les processus élémentaires se déroulant sur le substrat nu jusqu'à l'obtention d'une première monocouche de silicium complètement oxydée.

Dans cette étude, la démarche multi-échelles a scruté de l'échelle la plus fine, grâce à l'utilisation de calculs *ab initio*, jusqu'à une échelle plus large par le développement d'un

simulateur basé sur une technique de modélisation de type Monte Carlo cinétique en temps continu. Cette stratégie combinant plusieurs méthodes de simulation à différentes échelles permet une comparaison directe avec les procédés industriels. Cette approche permet aux diverses méthodes de se compléter entre elles et garantit une bonne fiabilité et une bonne pertinence à chacune d'elles.

Les calculs *ab initio* se situant à un niveau quantique permettent d'identifier et de caractériser précisément les mécanismes locaux élémentaires de l'oxydation structurellement et énergiquement. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité nous a semblé être la technique la plus efficace pour simuler un substrat assez grand pour ne pas engendrer d'artefacts de calculs. Les méthodes Monte Carlo permettent de simuler l'oxydation sur des systèmes plus larges et des durées de simulations plus longues dans le but d'obtenir des informations quant à la structuration et la composition de l'oxyde de silicium notamment à l'interface entre le substrat de silicium et l'oxyde formé. Les techniques Monte Carlo constituent une maille incontournable de la modélisation prédictive car elles permettent une comparaison directe aux procédés de fabrication et aux données expérimentales. Les résultats issus de ces méthodologies atomiques sont comparés et validés par des données expérimentales à l'échelle atomique, en particulier la spectroscopie infrarouge et la microscopie à effet tunnel. Des expériences couplées au travail de simulation au travers d'une collaboration et d'un dialogue théoricien-expérimentateur sont en effet déterminantes à la réussite du projet.

Dans un premier temps, par les calculs *ab initio*, nous avons mis en évidence les sites réactionnels présents sur la surface et les positions adoptées par l'oxygène atomique et moléculaire lors du processus d'adsorption. Cette réaction est partiellement ou totalement dissociative, mais surtout exothermique [254, 255]. Nous avons alors particulièrement observé l'importance capitale de la non incorporation directe de l'atome d'oxygène dans les liaisons Si-Si du réseau de silicium et de la propension des atomes d'oxygène à se stabiliser en position de brin au-dessus de la surface du substrat de silicium. Cette structure est nécessaire à la compréhension de la croissance d'oxyde de silicium et de son amorphisation [255].

L'oxydation active a été étudiée et les calculs ont corroboré les observations expérimentales de la seule désorption possible de molécules volatiles SiO . Nous avons prouvé que cette désorption de molécule SiO se fait à partir des bas degrés d'oxydation des atomes de silicium présents à la surface du substrat de silicium. Effectivement, pour les hauts degrés d'oxydation tels que Si^{3+} et Si^{4+} , les molécules désorbées sont des clusters de type $(SiO)_n$ nécessitant de fortes énergies d'extraction [256].

Nous avons aussi observé la mobilité des atomes d'oxygène dans la première monocouche de la surface du substrat de silicium. Nous avons montré que la réaction de la molécule sur la surface d'un substrat de silicium se fait suivant un procédé indirect créé par l'association de deux mécanismes : la dissociation de la molécule d'oxygène sur la surface menant à deux atomes d'oxygène positionnés en brin puis l'incorporation et la diffusion de ces atomes dans le réseau, i.e. dans les liaisons Si-Si du substrat [257].

La structure silanone observée initialement par Yves J. Chabal par spectroscopie infrarouge a été validée à la fois par nos calculs *ab initio* et par les expériences de microscopie à effet tunnel réalisées par le Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire de l'Université d'Orsay. Cette structure remarquable, observée sur des sites isolés de la surface du substrat de silicium, comportant deux atomes d'oxygène, très stable et inévitable au cours du procédé d'oxydation,

met l'accent sur l'implication dramatique de la non incorporation des atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si du réseau de silicium. Cette observation va effectivement à l'encontre des idées reçues où les atomes d'oxygène sont pleinement insérés dans ces liaisons Si-Si. La silanone s'avère être une structure clef nécessaire à une structuration d'interface à plus fort recouvrement, tout en initiant l'amorphisation de l'oxyde de silicium sans la préfigurer [255].

A l'aide de cette structure silanone, nous avons pu proposer une structure d'oxyde à l'interface Si/SiO₂ [258]. Les transferts de charge à proximité de cette conformation sont forts et contribuent à la diminution des barrières d'activation de mécanismes défavorables à faible recouvrement, mais nécessaires à la germination de noyaux d'oxyde sur la surface dès les premières étapes du procédé d'oxydation thermique. Des liaisons Si-O-Si créées entre deux dimères voisins, appelées « positions pontantes entre deux dimères » permettent cette structuration. Ces ponts de surface entre deux dimères adjacents donnent surtout naissance à des motifs hexagonaux, modifiant localement le parallélisme des dimères entre eux. Ces ponts sont la caractéristique de l'ordre observé expérimentalement dans le sous oxyde. Ce motif hexagonal pourrait être assimilé à différentes phases ordonnées de la silice SiO₂ comme la tridymite et la β -cristobalite. Une structure d'oxyde ou tout du moins un motif pour l'oxyde permettant de caractériser l'ordre partiel observé à l'interface a été le fruit final de l'ensemble de nos calculs.

Finalement, nous proposons un scénario à l'oxydation thermique : l'oxydation d'un substrat de silicium est initiée par l'adsorption dissociative d'une première molécule d'oxygène résultant en deux atomes d'oxygène en position de brin sur la surface ; celle-ci se produit de manière aléatoire. Par diffusion, les atomes d'oxygène s'incorporent dans le réseau de silicium en formant majoritairement des structures de type silanones. Ces premiers sites oxydés induisent des transferts de charge qui activent les dimères environnants. La molécule d'oxygène arrivant ensuite au-dessus de la surface ne s'adsorbe pas sur un site quelconque mais diffuse au-dessus de la surface puis est adsorbée sur ces sites activés. La formation de noyau d'oxyde est alors possible. La disparité des coefficients de collage observés entre une surface non oxydée et une surface oxydée est ainsi élucidée. Un site activé en surface par la présence d'autres atomes d'oxygène dans le voisinage de ce site influence en conséquence les cinétiques de réaction du procédé d'oxydation.

La nécessité d'une approche cinétique de chacun des mécanismes réactionnels élémentaires participant à la croissance de film d'oxyde s'est avérée être ainsi un point judicieux et capital. Cette caractéristique cinétique associée à la présence et à la prise en considération des transferts de charge induits par les atomes d'oxygène incorporés dans le substrat sont les clefs de la structuration de l'oxyde.

L'ensemble des résultats obtenus par ces simulations *ab initio* a permis de dresser une liste certes non exhaustive, de mécanismes réactionnels caractérisés structuralement, énergiquement et cinétiquement. Ces mécanismes élémentaires alors connus, sont destinés à être introduits en tant que paramètres d'entrée d'un autre type de la modélisation à l'échelle atomique sur de plus grands systèmes. Ces mécanismes sont gérés par notre procédure Monte Carlo cinétique. Par cette implémentation, il est possible de traiter des procédés technologiques complexes.

Le développement de notre simulateur de type « Monte Carlo cinétique en temps continu basé sur réseau » nommé *Oxcad* a été présenté en détail. Ce développement passe tout d'abord par

des considérations préalables en termes de cristallographie, de représentations des diverses espèces en présence, de gestion du voisinage, ainsi que la dynamique temporelle dans le cas d'*Oxcad*.

Par la création d'un réseau unique de sites repérés à l'aide de la structure cubique à faces centrées de type diamant, nous figurons l'ensemble des atomes de silicium à la fois dans le substrat et dans la couche d'oxyde formée. Entre chacun de ces sites, nous connaissons alors la position des atomes d'oxygène suivant leur configuration. Une approche judicieuse consistant à limiter le calcul des temps d'occurrence uniquement à une zone impactée par la réalisation d'un événement permet un filtrage et un allègement du temps de simulation. Ces sites touchés ont été appelés des « sites à probabilité modifiés ».

Ensuite, c'est la dynamique temporelle qui permet la sélection d'un événement parmi la liste proposée. Ce choix se fait suivant la configuration locale et il est aussi dépendant de l'énergie d'activation déterminée par les calculs *ab initio*. Les événements sont alors traités un par un. Il est ainsi possible de voir l'impact d'un seul événement sur un grand système. A chacun des mécanismes réalisés est associé un temps réaliste conférant une durée réelle à nos simulations.

Oxcad est capable de représenter la structure d'interface entre le substrat de silicium et la première monocouche d'oxyde de silicium : les espèces présentes caractéristiques du sous oxyde ont été identifiées, les degrés d'oxydation divers ont été observés, les cinétiques de croissance ont été étudiées sans oublier l'identification des défauts d'interface, tels que les joints de macles et les liaisons pendantes, ainsi que leur origine. *Oxcad* a également permis de reproduire les données expérimentales disponibles, notamment celles de STM, par la mise en évidence de l'intérêt de la structure silanone. Effectivement, sans cette structure, les liaisons arrières ne sont pas oxydées et les simulations ne permettent pas de reproduire les résultats expérimentaux, ni les procédés technologiques. Nous validons également avec *Oxcad* la formation de la structure amorphe de l'oxyde de silicium à partir d'un substrat cubique ordonné au travers un motif hexagonal.

Notre simulateur utilisant une technique Monte Carlo cinétique est à notre connaissance une méthode unique se détachant des méthodes proposées jusque là suivant deux axes : ce simulateur est basé sur des paramètres cinétiques et non plus sur une relaxation énergétique et en plus il possède l'avantage de pouvoir accueillir et gérer l'apport de matière dans le sens où les molécules d'oxygène sont introduites et ajoutées une à une au système.

Il est impossible aujourd'hui de simuler la croissance de films fins à l'aide d'un unique outil de simulations et d'obtenir des caractéristiques à la fois précises et générales sur le comportement de ce film en cours de croissance. Ainsi, nous mettons en avant ici un autre objectif méthodologique voulu dans cette thèse. Cet aspect pratique est la mise en évidence de la nécessité et de l'utilité d'utiliser plusieurs méthodes couvrant plusieurs échelles de temps et de taille. Notre approche suivant une stratégie dite multi-échelles est donc un bon compromis et un outil prometteur adapté à l'étude de la croissance de couche fine d'oxyde.

Notre compréhension de la structure de transition de l'interface Si/SiO₂ a pu être acquise et accrue par la combinaison de diverses méthodes. Désormais, nous sommes capables d'offrir la totalité de la gamme d'outils, de l'échelle nanométrique à l'échelle microscopique, pour une application à la simulation des premiers stades de l'oxydation du silicium.

Plusieurs perspectives sont à prévoir à partir de ce travail : au niveau Monte Carlo cinétique, le problème limitant actuellement le simulateur aux basses températures et lié à

l'échauffement local lors de la réaction de l'oxygène moléculaire ou atomique pourrait être révisé. La continuation directe de ce travail serait la caractérisation au niveau *ab initio* de nouveaux mécanismes et l'implémentation de ces nouveaux résultats dans *Oxcad*. Un exemple concernerait l'oxydation des couches profondes à travers l'étude de la diffusion des atomes d'oxygène vers les couches les plus basses. Ces nouvelles pistes permettront notamment à notre simulateur *Oxcad* de pouvoir simuler la croissance couche par couche de films d'oxyde de silicium par l'intégration de nouveaux mécanismes et ainsi de simuler complètement le matériau en cours de croissance. A long terme, ce code *Oxcad* pourrait être adapté aux différentes versions de *Oxcad* existantes, ou encore au simulateur *Hikad* qui nécessite la préparation de la surface du substrat de silicium avant le lancement du procédé d'ALD.

Bibliographie

- [1] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve and E. Garfunkel, *Journal of Applied Physics* **909**, 2057 (2001), *Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and its physical and electrical limits.*
- [2] C. J. Sofield and A. M. Stoneham, *Semiconductor Science Technology* **10**, 215 (1995), *Oxidation of silicon: the VLSI gate dielectric?*
- [3] Intel, <<http://www.intel.com>>.
- [4] B. E. Deal and A. S. Grove, *Journal of Applied Physics* **36**, 3770 (1965), *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon.*
- [5] S. M. Sze, *VLSI Technology*, edited by S. M. Sze, (McGraw-Hill, New York, 1983).
- [6] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H.-N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc, *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **9**, 256 (1974), *Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions.*
- [7] G. E. Moore, *Electronics* **38**, (1965), *Cramming more components onto integrated circuits.*
- [8] M. Shulz, *Nature* **399**, 729 (June 1999), *The end of the road for silicon?*
- [9] ITRS, Semiconductor Industry Association <<http://www.itrs.net/ntrs/publntrs.nsf>>.
- [10] J. Girard, Dossier REE N°8, (Septembre 2005), *Silicium: le bout de la route.*
- [11] D. A. Muller, T. Sorsch, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (June 1999), *The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides.*
- [12] P. S. Peercy, *Nature* **406**, 1023 (2000), *The drive to miniaturization.*
- [13] C. J. Först, C. R. Ashman, k. Schwarz and P. E. Blöchl, *Nature* **427**, 53 (January 2004), *The interface between silicon and a high-k oxide.*
- [14] R. A. McKee, F. J. Walker and M. F. Chisholm, *Physical Review Letters* **81**, 3014 (1998), *Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers.*
- [15] G. D. Wilk and R. M. Wallace, *Applied Physics Letters* **74**, 2854 (1999), *Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon.*
- [16] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, *Journal of Applied Physics* **87**, 484 (2000), *Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics.*
- [17] M. Kundu, N. Miyata and M. Ichikawa, *Applied Physics Letters* **78**, 1517 (2001), *Study of Al₂O₃/Si(001) interfaces by using scanning reflection electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy.*

- [18] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, *Journal of Applied Physics* **89**, 5243 (2001), *High-k gate dielectrics: Current status and materials properties calculations.*
- [19] M. T. Bohr, R. S. Chau, T. Ghani and K. Mistry, *IEEE Spectrum* **October 2007**, 29 (2007), *The High-k solution.*
- [20] A. Delabie, R. L. Puurunen, B. Brijs, M. Caymax, T. Conard, B. Onsia, O. Richard, W. Vandervorst, C. Zhao, M. M. Heyns, M. Meuris, M. M. Viitanen, H. B. Brongersma, M. de Ridder, L. V. Goncharova, E. Garfunkel, T. Gustafsson and W. Tsai, *Journal of Applied Physics* **97**, 064104 (2005), *Atomic layer deposition of hafnium oxide on germanium substrates.*
- [21] M. Meuris, A. Delabie, S. Van Elshocht, S. Kubicek, P. Verheyen, B. De Jaeger, J. Van Steenberghe, G. Winderickx, E. Van Moorhem, R. L. Puurunen, M. Caymax, T. Conard, O. Richard, W. Vandervorst, C. Zhao, S. De Gendt, T. Schram, T. Chiarella, B. Onsia, I. Teerlinck, M. Houssa, P. W. Mertens, G. Raskin, P. Mijlemans, S. Bresemans and M. M. Heyns, *Materials Science in Semiconductor Processing* **8**, 203 (2005), *The future of High-K on pure germanium and its importance for Ge CMOS.*
- [22] V. V. Afanas'ev and A. Stesmans, *Applied Physics Letters* **80**, 1261 (2002), *Hole trapping in ultrathin Al₂O₃ and ZrO₂ insulators on silicon.*
- [23] M. Houssa, V. V. Afanas'ev, A. Stesmans and M. M. Heyns, *Applied Physics Letters* **79**, 3134 (2001), *Polarity dependence of defect generation in ultrathin SiO₂/ZrO₂ gate dielectric stacks.*
- [24] M. Houssa, A. Stesmans, M. Naili and M. M. Heyns, *Applied Physics Letters* **77**, 1381 (2000), *Charge trapping in very thin high-permittivity gate dielectric layers.*
- [25] D. A. Muller and G. D. Wilk, *Applied Physics Letters* **79**, 4195 (2001), *Atomic scale measurements of the interfacial electronic structure and chemistry of zirconium silicate gate dielectrics.*
- [26] P. C. Fazan, V. K. Mathews, H. C. Chan and A. Ditali, *IEEE Electron Device Letters* **13**, 86 (1992), *Ultrathin Oxide/Nitride Dielectrics for Rugged Stacked DRAM Capacitors.*
- [27] A. I. Kingon, J.-P. Maria and S. K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000), *Alternative dielectrics to silicon oxide for memory and logic devices.*
- [28] J. Blanc, *Applied Physics Letters* **35**, 424 (1978), *A revised model for the oxidation of Si by oxygen.*
- [29] F. Rochet, B. Agius and S. Rigo, *Journal of The Electrochemical Society* **131**, 914 (1984), *An ¹⁸O Study of the Oxidation Mechanism of Silicon in Dry Oxygen.*
- [30] P. J. Jorgensen, *Journal of Chemical Physics* **37**, 874 (1962), *Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation.*
- [31] N. Cabrera and N. F. Mott, *Reports and Progress in Physics* **163** (1949), *Theory of the oxidation of metals.*
- [32] C.-J. Han and C. R. Helms, *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 1297 (1987), *Parallel Oxidation Mechanism for Si Oxidation in Dry O₂.*
- [33] E. A. Irene, *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 1708 (1978), *Silicon Oxidation Studies: Some Aspects of the Initial Oxidation Regime.*
- [34] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 1745 (1985), *Thermal Oxidation of Silicon Dry Oxygen - Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants.*
- [35] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 2685 (1985), *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhanced in the Thin Regime - I. Experimental Results.*
- [36] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 2693 (1985), *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime - II. Physical Mechanisms.*

- [37] M. A. Hopper, R. A. Clarke and L. Young, Journal of The Electrochemical Society **122**, 1216 (1975), *Thermal Oxidation of Silicon*.
- [38] H. Z. Massoud, Solid-State Electronics **41**, 929 (1997), *Thermal oxidation of silicon in the ultrathin regime*.
- [39] A. G. Revesz, The Electrochemical Society, extended Abstract Minéapolis **81**, 701 (1981), *Structural changes SiO₂ films during thermal growth*.
- [40] J. Blanc, Philosophical Magazine B **55**, 685 (1987), *The oxidation of silicon by dry oxygen. Can we distinguish between models?*
- [41] S. M. Hu, Applied Physics Letters **42**, 872 (1983), *New oxide growth law and the thermal oxidation of silicon*.
- [42] S. M. Hu, Journal of Applied Physics **55**, 4095 (1984), *Thermal oxidation of silicon: Chemisorption and linear rate constant*.
- [43] E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo and G. Amsel, Applied Physics Letters **34**, 254 (1979), *An ¹⁸O study of the thermal oxidation of silicon in oxygen*.
- [44] R. H. Doremus, Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology **134**, 2001 (1987), *Oxidation of Silicon: Stress Relaxation in Silica*.
- [45] A. Fargeix and G. Ghibaudo, Journal of Applied Physics **54**, 7153 (1983), *Dry oxidation of silicon: A new model of growth including relaxation of stress by viscous flow*.
- [46] A. Fargeix and G. Ghibaudo, Journal of Applied Physics **56**, 589 (1984), *Role of stress on the parabolic kinetic constant for dry silicon oxidation*.
- [47] A. Fargeix, G. Ghibaudo and G. Kamarinos, Journal of Applied Physics **54**, 2878 (1983), *A revised analysis of dry oxidation of silicon*.
- [48] E. A. Irene, Journal of Applied Physics **54**, 5416 (1983), *Silicon oxidations studies: a revised model for thermal oxidation*.
- [49] E. P. Gusev, H. C. Lu, T. Gustafsson and E. Garfunkel, Physical Review B **52**, 1759 (1995), *Growth mechanism of the thin silicon films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering*.
- [50] H. C. Lu, T. Gustafsson, E. P. Gusev and E. Garfunkel, Applied Physics Letters **67**, 1742 (1995), *An isotopic labeling study of the growth of thin oxide films on Si(100)*.
- [51] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet and A. M. Stoneham, Philosophical Magazine B **60**, 189 (1989), *Oxidation of silicon*.
- [52] A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor and A. Cerezo, Philosophical Magazine B **55**, 201 (1987), *Oxidation and structure of the silicon/oxide interface*.
- [53] P. J. Jorgensen, Journal of Chemical Physics **46**, 1594 (1968), *Electrolysis of SiO₂ on Silicon*.
- [54] S. A. Schafer and S. A. Lyon, Applied Physics Letters **47**, 154 (1985), *New model of the rapid initial oxidation of silicon*.
- [55] D. R. Wolters and A. T. A. Zegers van Duijnhoven, Microelectronics Reliability **38**, 259 (1998), *Advanced modeling of silicon oxidation*.
- [56] Y. J. Chabal, *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*, edited by Springer Series, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo, 2001), p. 255.
- [57] A. Pasquarello and A. M. Stoneham, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, V1-V5 (2005), *Atomically controlled interfaces for future nanoelectronics*.
- [58] A. B. Gurevich, M. K. Weldon, Y. J. Chabal, R. L. Opila and J. Sapjeta, Applied Physics Letters **74**, 1257 (1999), *Thermal evolution of impurities in wet chemical silicon oxides*.
- [59] H. Nohira, A. Omura, M. Katayama and T. Hattori, Applied Surface Science **123/124**, 546 (1998), *Valence band edge of ultra-thin silicon oxide near the interface*.
- [60] H. H. Mueller and M. Schulz, Journal of Applied Physics **83**, 1734 (1998), *Random telegraph signal: An atomic probe of the local current in the field-effect transistors*.

- [61] A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, L19 (1998), *Undetectability of the Pb_1 point defect as an interface state in thermal (100)Si/SiO₂.*
- [62] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler and J. Bevk, *Physical Review Letters* **59**, 213 (1987), *Si→SiO₂ Transformation: Interfacial Structure and Mechanism.*
- [63] H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Kaneko, T. Ueno and I. Ohdomari, *Journal of Applied Physics* **72**, 1906 (1992), *Process dependence of the SiO₂/Si(100) interface trap density of ultrathin SiO₂ films.*
- [64] C. R. Helms, N. M. Johnson, S. A. Schwarz and W. E. Spicer, *Journal of Applied Physics* **50**, 7007 (1979), *Studies of the effect of oxidation time and temperature on the Si-SiO₂ interface using Auger sputter profiling.*
- [65] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian and A. Madhukar, *Physical Review Letters* **43**, 1683 (1979), *High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Local Atomic Structure: Application to Amorphous SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface.*
- [66] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian and A. Madhukar, *Journal of Vacuum Science and Technology* **16**, 1443 (1979), *Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO₂/Si interfaces using high-resolution XPS.*
- [67] P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner and N. M. Johnson, *Journal of Applied Physics* **61**, 629 (1987), *The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO₂/Si interface.*
- [68] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi and J. A. Yarmoff, *Physical Review B* **38**, 6084 (1988), *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface.*
- [69] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Physical Review B* **28**, 3651 (1983), *Multiple-bonding configurations for oxygen on silicon surfaces.*
- [70] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1**, 640 (1983), *Oxygen chemisorption and oxide formation on Si(111) and Si(100) surfaces.*
- [71] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Applied Physics Letters* **44**, 93 (1983), *Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission.*
- [72] C. M. Garner, I. Lindau, C. Y. Su, P. Pianetta and W. E. Spicer, *Physical Review B* **19**, 3944 (1979), *Electron-spectroscopy studies of the early stages of the oxidation of Si.*
- [73] H. Akatsu, *Physical Review B* **44**, 1616 (1991), *Evaluation of SiO₂/(001) Si interface roughness using high-resolution transmission electron microscopy and simulation.*
- [74] P. E. Batson, *Nature* **366**, 727 (1993), *Simultaneous STEM imaging and electron energy loss spectroscopy with atomic-column sensitivity.*
- [75] I. Ohdomari, H. Akatsu, Y. Yamakoshi and K. Kishimoto, *Journal of Applied Physics* **62**, 3751 (1987), *Study of the interfacial structure between Si(100) and thermally grown SiO₂ using a ball-and-spoke model.*
- [76] I. Ohdomari, T. Mihara and K. Kai, *Journal of Applied Physics* **60**, 3900 (1986), *Computer simulation of high-resolution transmission electron microscope images based on ball-and-spoke models of (100)Si/SiO₂ interface.*
- [77] I. Ohdomari, T. Mihara and K. Kai, *Journal of Applied Physics* **59**, 2798 (1986), *Computer simulation of high-resolution transmission electron microscope images of Si/SiO₂ interfaces.*
- [78] M. K. Weldon, K. T. Queeney, Y. J. Chabal, B. B. Stefanov and K. Raghavachari, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17**, 1795 (1999), *Mechanistic studies of silicon oxidation.*
- [79] M. Chander, Y. Z. Li, J. C. Patrin and J. H. Weaver, *Physical Review B* **48**, 2493 (1993), *Si(100)-(2x1) surface defects and dissociative and nondissociative adsorption of H₂O studied with scanning tunneling microscopy.*

- [80] A. Bongiorno, A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and L. C. Feldman, *Physical Review Letters* **90**, 186101 (2003), *Transition Structure at the Si(100)-SiO₂ Interface*.
- [81] L. C. Feldman, P. J. Silverman and J. S. Williams, *Physical Review Letters* **41**, 1396 (1978), *Use of Thin Si Crystals in Backscattering-Channeling Studies of the Si-SiO₂ Interface*.
- [82] R. Haight and L. C. Feldman, *Journal of Applied Physics* **53**, 4884 (1982), *Atomic structure at the Si(111) Si-SiO₂ interface*.
- [83] S. D. Kosowsky, P. S. Pershan, K. S. Krisch, J. Bevk, M. L. Green, D. Brasen, L. C. Feldman and P. K. Roy, *Applied Physics Letters* **70**, 3119 (1997), *Evidence of annealing effects on a high-density Si/SiO₂ interfacial layer*.
- [84] G. Renaud, P. H. Fuoss, A. Ourmazd, J. Bevk, B. S. Freer and P. O. Hahn, *Applied Physics Letters* **58**, 1044 (1991), *Native oxidation of the Si(001) surface: Evidence for an interfacial phase*.
- [85] D. E. Aspnes and J. B. Theeten, *Journal of The Electrochemical Society* **127**, 1359 (1980), *Spectroscopic Analysis of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide*.
- [86] H. Kageshima and K. Shiraishi, *Surface Science* **438**, 102 (1999), *Relation between oxide growth direction and stress on silicon surfaces and at silicon-oxide/silicon interfaces*.
- [87] A. C. Diebold, D. Venables, Y. J. Chabal, D. Muller, M. K. Weldon and E. Garfunkel, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2**, 103 (1999), *Characterization and production metrology of thin transistor gate oxide films*.
- [88] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **280**, 150 (2001), *Oxidized silicon surfaces studied by high resolution Si 2p core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation*.
- [89] Z. H. Lu, M. J. Graham, S. P. Tay, D. T. Jiang and K. H. Tan, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **13**, 1626 (1995), *Effects of growth temperature on the SiO₂/Si(100) interface structure*.
- [90] Z. H. Lu, S. P. Tay, T. Miller and T.-C. Chiang, *Journal of Applied Physics* **77**, 4110 (1995), *Process dependence of the SiO₂/Si(100) interface structure*.
- [91] J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi and A. Kakizaki, *Physical Review B* **63**, 205310-1 (2001), *Chemical structure of the ultrathin SiO₂/Si(100) interface: An angle-resolved Si 2p photoemission study*.
- [92] T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu and G. K. Wertheim, *Surface Science* **478**, L333 (2001), *Oxidation of Si(001)-2x1*.
- [93] F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot and F. Sirotti, *Journal of Non-Crystalline Solids* **216**, 148 (1997), *Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation*.
- [94] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, *Physical Review Letters* **74**, 1024 (1995), *Si 2p Core-Level Shifts at the Si(001)-SiO₂ Interface: A First-Principles Study*.
- [95] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, *Physical Review B* **53**, 10942 (1996), *Theory of Si 2p core-level shifts at the Si(100)-SiO₂ interface*.
- [96] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, *Physical Review B* **54**, R2339 (1996), *Spherosiloxane H₈Si₈O₁₂ clusters on Si(001): First-principles calculation of Si 2p core-level shifts*.
- [97] K. Raghavachari, A. Pasquarello, J. Eng Jr. and M. S. Hybertsen, *Applied Physics Letters* **76**, 3873 (2000), *Chemisorption pathways and Si2p core-level shifts for the interaction of spherosiloxane clusters with Si(100): Implications for photoemission in Si/SiO₂ systems*.
- [98] R. A. Clarke, R. L. Tapping, M. A. Hopper and L. Young, *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* **122**, 1347 (1975), *An ESCA Study of the Oxide at the Si-SiO₂ Interface*.

- [99] A. Ishizaka and S. Iwata, Applied Physics Letters **36**, 71 (1980), *Si-SiO₂ interface characterization from angular dependence of x-ray photoelectron spectra.*
- [100] F. R. McFeely, K. Z. Zhang, M. M. Banaszak Holl, S. Lee and J. E. Bender, Journal of Vacuum Science and Technology B **14**, 2824 (1996), *An inquiry concerning the principles of Si 2p core-level photoemission shift assignments at the Si/SiO₂ interface.*
- [101] S. I. Raider, R. Flitsch and M. J. Palmer, Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology **122**, 413 (1975), *Oxide Growth on Etched Silicon in Air at Room Temperature.*
- [102] Y. Yamashita, K. Namba, Y. Nakato, Y. Nishioka and H. Kobayashi, Journal of Applied Physics **79**, 7051 (1996), *Spectroscopic observation of interface states of ultrathin silicon oxide.*
- [103] V. D. Borman, E. P. Gusev, Y. Y. Lebedinskii and V. I. Troyan, Physical Review Letters **67**, 2387 (1991), *Direct Observation of the Layer-By-Layer Growth of Initial Oxide Layers on Si(100) Surface during Thermal Oxidation.*
- [104] M. Tabe, T. T. Chiang, I. Lindau and W. E. Spicer, Physical Review B **34**, 2706 (1986), *Initial stage of thermal oxidation of the Si(111)-(7x7) surface.*
- [105] M. D. Ulrich, J. E. Rowe, J. W. Keister, H. Niimi, L. Fleming and G. Lucovsky, Journal of Vacuum Science and Technology B **24**, 2132 (2006), *Comparison of ultrathin SiO₂/Si(100) and SiO₂/Si(111) interfaces from soft x-ray photoelectron spectroscopy.*
- [106] A. Barranco, J. A. Mejias, J. P. Espinos, A. Caballero, A. R. Gonzales-Elipe and F. Yubero, Journal of Vacuum Science and Technology A **19**, 136 (2001), *Chemical stability of Sin+ species in SiO_x (x<2) thin films.*
- [107] A. Bongiorno and A. Pasquarello, Physical Review B **62**, R16326 (2000), *Validity of the bond-energy picture for the energetics at Si-SiO₂ interfaces.*
- [108] D. R. Hamann, Physical Review B **61**, 9899 (2000), *Energetics of silicon suboxides.*
- [109] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta and R. L. Opila, Journal of Applied Physics **87**, 1322 (2000), *Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon.*
- [110] A. Incze, R. Del Sole and G. Onida, Physical Review B **71**, 035350 (2005), *Ab initio study of reflectance anisotropy spectra of a submonolayer oxidized Si(100) surface.*
- [111] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, Physical Review Letters **91**, 146103 (2003), *Phase Manipulation between c(4x2) and p(2x2) on the Si(100) Surface at 4.2K.*
- [112] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, Journal of Chemical Physics **30**, 917 (1959), *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon.*
- [113] E. Artacho and F. Yndurain, Physical Review B **42**, 11310 (1990), *Spin polarization and dimer buckling at the Si(100)-2x1 surface.*
- [114] A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelly, Physical Review B **51**, 14504 (1995), *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction.*
- [115] K. Seino, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, Physical Review Letters **93**, 036101 (2004), *Energetics of Si(100) Surfaces Exposed to Electric Fields and Charge Injection.*
- [116] D. J. Chadi, Physical Review Letters **43**, 43 (1979), *Atomic and electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces.*
- [117] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang and E. Garfunkel, Physical Review B **66**, 161315 (2002), *Silanone (Si=O) on Si(100): intermediate for initial silicon oxidation.*
- [118] G. Comtet, K. Bobrov, L. Hellner and G. Dujardin, Physical Review B **69**, 155315 (2004), *Observation of a precursor in the adsorption of molecular oxygen on Si(100) 2x1.*
- [119] K. Kato and T. Uda, Physical Review B **62**, 15978 (2000), *Chemisorption of a single oxygen molecule on the Si(100) surface: initial oxidation mechanisms.*
- [120] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Physical Review B **41**, 12680 (1990), *Atomic and electronic structures of oxygen on Si(100) surfaces: Metastable adsorption sites.*

-
- [121] T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, *Surface Science* **433-435**, 896 (1999), *Initial growth process on the Si(100) surface*.
- [122] T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, *Surface Science* **474**, 21 (2001), *Desorption of SiO molecule from the Si(100) surface*.
- [123] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *Journal of Chemical Physics* **116**, 5774 (2002), *Atomistic mechanism of the initial oxidation of the clean Si(100)-(2x1) surface by O₂ and SiO₂ decomposition*.
- [124] G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin and M. J. Ramage, *Surface Science* **352-354**, 315 (1996), *Adsorption of O₂ on Si(111) 7x7 compared at 300 and 30 K*.
- [125] I.-W. Lyo, P. Avouris, B. Schubert and R. Hoffmann, *Journal of Chemical Physics* **94**, 4400 (1990), *Elucidation of the Initial Stages of the Oxidation of Si(111) Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*.
- [126] A. J. Mayne, F. Rose, G. Comtet, L. Hellner and G. Dujardin, *Surface Science* **528**, 132 (2003), *Variable temperature STM studies of the adsorption of oxygen on the Si(111)-7x7 surface*.
- [127] H. Ibach and J. E. Rowe, *Physical Review B* **10**, 710 (1974), *Electron orbital energies of oxygen adsorbed on silicon surfaces and of silicon dioxide*.
- [128] R. Ludeke and A. Koma, *Physical Review Letters* **34**, 1170 (1975), *Oxidation of Clean Ge and Si Surfaces*.
- [129] P. Morgen, U. Höfer, W. Wurth and E. Umbach, *Physical Review B* **39**, 3720 (1989), *Initial stages of oxygen adsorption on Si(111): The stable state*.
- [130] U. Höfer, P. Morgen, W. Wurth and E. Umbach, *Physical Review B* **40**, 1130 (1989), *Initial stages of oxygen adsorption on Si(111). II. The molecular precursor*.
- [131] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, *Physical Review B* **43**, 9287 (1991), *Energetics in the initial stage of oxidation of silicon*.
- [132] I. P. Batra, P. S. Bagus and K. Hermann, *Physical Review Letters* **52**, 384 (1984), *Chemisorption of Atomic Oxygen on Si(100): Self-Consistent Cluster and Slab Model Investigations*.
- [133] K. Kato, H. Kajiyama, S. Heike, T. Hashizume and T. Uda, *Physical Review Letters* **86**, 2842 (2001), *Atomic Wire Oxidation of H-Terminated Si(100)-(2x1): Domino Reaction via Oxidation and H Migration*.
- [134] K. Kato, T. Uda and K. Terakura, *Physical Review Letters* **80**, 2000 (1998), *Backbond Oxidation of the Si(001) Surface: Narrow Channel of Barrierless Oxidation*.
- [135] T. Uchiyama and M. Tsukada, *Physical Review B* **53**, 7917 (1996), *Atomic and electronic structures of oxygen-adsorbed Si(001) surfaces*.
- [136] T. Uchiyama and M. Tsukada, *Physical Review B* **55**, 9356 (1997), *Scanning-tunneling-microscopy images of oxygen adsorption on the Si(001) surface*.
- [137] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura and K. Terakura, *Physical Review Letters* **80**, 345 (1998), *Kinetics of Initial Layer-by-Layer Oxidation of Si(001) Surfaces*.
- [138] X. L. Fan, Y. F. Zhang, W. M. Lau and Z. F. Liu, *Physical Review Letters* **94**, 016101 (2005), *Adsorption of Triplet O₂ on Si(100): The Crucial Step in the Initial Oxidation of a Silicon Surface*.
- [139] T. Engel, *Surface Science Reports* **18**, 91 (1993), *The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111)*.
- [140] B. A. Ferguson, C. T. Reeves and C. B. Mullins, *Journal of Chemical Physics* **110**, 11574 (1999), *Oxygen adsorption on Si(100)-2x1 via trapping-mediated and direct mechanisms*.
-

- [141] J. V. Seiple and J. P. Pelz, *Physical Review Letters* **73**, 999 (1994), *Scanning Tunneling Microscopy Study of Oxide Nucleation and Oxidation-Induced Roughening at Elevated Temperatures on the Si(001)-(2x1) Surface*.
- [142] S.-H. Lee and M.-H. Kang, *Physical Review Letters* **82**, 968 (1999), *Identification of the initial-stage oxidation products on Si(111)-(7x7)*.
- [143] A. B. Gurevich, B. B. Stefanov, M. K. Weldon, Y. J. Chabal and K. Raghavachari, *Physical Review B* **58**, R13434 (1998), *Heterogeneous nucleation of oxygen on silicon: Hydroxyl-mediated interdimer coupling on Si(100)-(2x1)*.
- [144] B. B. Stefanov, A. B. Gurevich, M. K. Weldon, K. Raghavachari and Y. J. Chabal, *Physical Review Letters* **81**, 3908 (1998), *Silicon Epoxide: Unexpected Intermediate during Silicon Oxide Formation*.
- [145] M. K. Weldon, B. B. Stefanov, K. Raghavachari and Y. J. Chabal, *Physical Review Letters* **79**, 2851 (1997), *Initial H₂O-induced Oxidation of Si(100)-(2x1)*.
- [146] A. M. Stoneham, M. A. Szymanski and A. L. Shluger, *Physical Review B* **63**, 241304 (2001), *Atomic and ionic processes of silicon oxidation*.
- [147] S. Ciraci, S. Ellialtioglu and S. Erkoç, *Physical Review B* **26**, 5716 (1982), *Interpretation of the spectra obtained from oxygen-adsorbed and oxidized silicon surfaces*.
- [148] Y. Widjaja and C. B. Musgrave, *Journal of Chemical Physics* **120**, 1555 (2004), *Indirect adsorbate-adsorbate interactions mediated through the surface electronic structure of the Si(100) surface*.
- [149] T. Bakos, S. N. Rashkeev and S. T. Pantelides, *Physical Review Letters* **88**, 055508 (2002), *Reactions and Diffusion of Water and Oxygen Molecules in Amorphous SiO₂*.
- [150] A. Bongiorno and A. Pasquarello, *Physical Review Letters* **88**, 125901 (2002), *Oxygen Diffusion through the Disordered Oxide Network during Silicon Oxidation*.
- [151] A. Bongiorno and A. Pasquarello, *Physical Review B* **70**, 195312 (2004), *Multiscale modeling of oxygen diffusion through the oxide during silicon oxidation*.
- [152] J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi and N. Binggeli, *Physical Review B* **62**, R2251 (2000), *Oxygen configurations in silica*.
- [153] M. A. Szymanski, A. L. Shluger and A. M. Stoneham, *Physical Review B* **63**, 224207 (2001), *Role of disorder in incorporation energies of oxygen atoms in amorphous silica*.
- [154] T. Akiyama and H. Kageshima, *Applied Surface Science* **216**, 270 (2003), *Microscopic mechanism of interfacial reaction during Si oxidation*.
- [155] K.-O. Ng and D. Vanderbilt, *Physical Review B* **59**, 10132 (1999), *Structure and oxidation kinetics of the Si(100)-SiO₂ interface*.
- [156] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, *Nature* **396**, 58 (November 1998), *Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics*.
- [157] Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Pesola and R. M. Nieminen, *Physical Review B* **65**, 085205 (2002), *First-principles study of migration, restructuring, and dissociation energies of oxygen complexes in silicon*.
- [158] H. Kageshima and K. Shiraishi, *Physical Review Letters* **81**, 5936 (1998), *First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and at SiO₂/Si(100) Interfaces*.
- [159] Y.-G. Jin and K. J. Chang, *Physical Review Letters* **86**, 1793 (2001), *Mechanism for the Enhanced Diffusion of Charged Oxygen Ions in SiO₂*.
- [160] J. Jiang and R. A. Brown, *Physical Review Letters* **74**, 2046 (1995), *Atomistic Calculation of Oxygen Diffusivity in Crystalline Silicon*.
- [161] B. B. Stefanov and K. Raghavachari, *Applied Physics Letters* **73**, 824 (1998), *Pathways for initial water-induced oxidation of Si(100)*.
- [162] M. Ramamoorthy and S. T. Pantelides, *Physical Review Letters* **76**, 267 (1996), *Coupled-Barrier Diffusion: The Case of Oxygen in Silicon*.

- [163] S. Fujita, H. Watanabe, S. Maruno, M. Ichikawa and T. Kawamura, *Applied Physics Letters* **71**, 885 (1997), *Observation of oxide/Si(001)-interface during layer-by-layer oxidation by scanning reflection electron microscopy.*
- [164] J. M. Gibson and D. W. Dong, *Journal of The Electrochemical Society* **127**, 2722 (1980), *Direct Evidence for 1 nm Pores in "Dry" Thermal SiO₂ from High Resolution Transmission Electron Microscopy.*
- [165] T. Hattori, M. Fujimura, T. Yagi and M. Ohashi, *Applied Surface Science* **123/124**, 87 (1998), *Periodic changes in surface microroughness with progress of thermal oxidation of silicon.*
- [166] Y. Teramoto, N. Watanabe, M. Fujimura, H. Nohira and T. Hattori, *Applied Surface Science* **159-160**, 67 (2000), *Periodic changes in interface state distribution in accordance with layer-by-layer oxidation on Si(100).*
- [167] T. Watanabe, K. Tatsumura and I. Ohdomari, *Applied Surface Science* **237**, 125 (2004), *SiO₂/Si interface structure and its formation studied by large-scale molecular dynamics simulation.*
- [168] G. F. Cerofolini, G. La Bruna and L. Meda, *Applied Surface Science* **93**, 255 (1996), *Gas-phase room-temperature oxidation of (100) silicon.*
- [169] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama and K. Shiraishi, *Physica B* **376-377**, 407 (2006), *Mechanism of oxide deformation during silicon thermal oxidation.*
- [170] J. R. Engstrom and T. Engel, *Physical Review B* **41**, 1038 (1990), *Atomic versus molecular reactivity at the gas-solid interface: The adsorption and reaction of atomic oxygen on the Si(100) surface.*
- [171] J. R. Engstrom, M. M. Nelson and T. Engel, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 1837 (1988), *Reactive atom-surface scattering: The adsorption and reaction of atomic oxygen on the Si(100) surface.*
- [172] M. L. Yu and B. N. Eldridge, *Physical Review Letters* **58**, 1691 (1987), *Real-Time Study of Oxygen Reaction on Si(100).*
- [173] T. Hoshino, *Physical Review B* **59**, 2332 (1999), *Adsorption of atomic and molecular oxygen and desorption of silicon monoxide on Si(111) surfaces.*
- [174] A. Estève, M. Djafari-Rouhani and D. Estève, *Computational Materials Science* **24**, 241 (2002), *Charge transfer: a key issue in silicon thermal oxidation growth.*
- [175] Y. Enta, Y. Miyanishi, H. Irimachi, M. Niwano, M. Suemitsu, N. Miyamoto, E. Shigemasa and H. Kato, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16**, 1716 (1998), *Real-time core-level spectroscopy of initial thermal oxide on Si(100).*
- [176] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, edited by J. W. Sons, (Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1965), p. 239.
- [177] W. A. Harrison, *Physical Review B* **8**, 4487 (1973), *Bond-Orbital Model and the Properties of Tetrahedrally Coordinated Sites.*
- [178] T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi and J. Harada, *Journal of Crystal Growth* **166**, 786 (1996), *X-ray evidence for the existence of epitaxial microcrystallites in thermally oxidized SiO₂ thin films on Si(111) surfaces.*
- [179] S. Carniato, G. Boureau and J. Harding, *Radiation Effect Defects Solids* **134**, 179 (1995), *Simulation of oxygen vacancies at the Si(001)-SiO₂ interface.*
- [180] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen and R. Car, *Applied Physics Letters* **68**, 625 (1995), *Structurally relaxed models of the Si(001)-SiO₂ interface.*
- [181] S. T. Pantelides and W. A. Harrison, *Physical Review B* **13**, 2667 (1976), *Electronic structure, spectra, and properties of 4:2-coordinated materials. I. Crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂.*

- [182] M. A. Szymanski, A. M. Stoneham and A. Shluger, *Solid-State Electronics* **45**, 1233 (2001), *The different roles of charged and neutral atomic and molecular oxidising species in silicon oxidation from ab initio calculations.*
- [183] T. Akiyama and H. Kageshima, *Surface Science* **576**, L65 (2005), *Reaction mechanisms of oxygen at SiO₂/Si(100) interface.*
- [184] A. Bongiorno and A. Pasquarello, *Physical Review Letters* **93**, 086102 (2004), *Reaction of the Oxygen Molecule at the Si(100)-SiO₂ Interface During Silicon Oxidation.*
- [185] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, *Physical Review B* **63**, 115314 (2001), *Geometric and electronic structures of SiO₂/Si(001) interfaces.*
- [186] T. Watanabe and I. Ohdomari, *Thin Solid Films* **343-344**, 370 (1999), *Modeling of SiO₂/Si(100) interface structure by using extended-Stillinger-Weber potential.*
- [187] T. Watanabe and I. Ohdomari, *Applied Surface Science* **162-163**, 116 (2000), *Modeling of a SiO₂/Si(001) structure including step and terrace configurations.*
- [188] Y. Tu and J. Tersoff, *Physical Review Letters* **84**, 4393 (2000), *Structure and Energetics of the Si-SiO₂ Interface.*
- [189] Y. Tu and J. Tersoff, *Physical Review Letters* **89**, 086102 (2002), *Microscopic Dynamics of Silicon Oxidation.*
- [190] T. Yamasaki, K. Kato and T. Uda, *Physical Review Letters* **91**, 146102 (2003), *Oxidation of the Si(001) Surface: Lateral Growth and Formation of Pb₀ Centers.*
- [191] T. Umeda, M. Nishizawa, T. Yasuda, J. Isoya, S. Yamasaki and K. Tanaka, *Physical Review Letters* **86**, 1054 (2001), *Electron Spin Resonance Observation of the Si(111)-(7x7) Surface and Its Oxidation Process.*
- [192] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927), *Zur Quantentheorie der Molekeln.*
- [193] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928),
- [194] V. Fock, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **61**, 126 (1930), *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.*
- [195] V. Fock, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **62**, 795 (1930), *Selfconsistent field mit Austausch für Natrium.*
- [196] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **201**, 125 (1950), *Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system.*
- [197] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976), *Theoretical models incorporating electron correlation.*
- [198] C. Moller and M. S. Plesset, *Physical Review* **46**, 618 (1934), *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems.*
- [199] N. Richard, A. Estève and M. Djafari-Rouhani, *Computational Materials Science* **33**, 26 (2005), *Density functional theory investigation of molecular oxygen interacting with Si(100)-(2x1).*
- [200]
- [201] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964), *Inhomogeneous Electron Gas.*
- [202] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1999), *Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals.*
- [203] A. Garcia, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Physical Review B* **46**, 9829 (1992), *Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids.*
- [204] O. Gunnarsson, J. Harris and R. O. Jones, *Journal of Chemical Physics* **67**, 3970 (1977), *Density functional theory and molecular bonding. I. First-row diatomic molecules.*
- [205] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989), *The density functional formalism, its applications and prospects.*

- [206] F. W. Kutzler and G. S. Painter, *Physical Review B* **45**, 3236 (1992), *First-row diatomics: Calculation of the geometry and energetics using self-consistent gradient-functional approximations.*
- [207] P. A. Serena, A. Baratoff and J. M. Soler, *Physical Review B* **48**, 2046 (1993), *Augmented-plane-wave calculations on small molecules.*
- [208] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996), *Generalized Gradient Approximation Made Simple.*
- [209] Y.-M. Juan and E. Kaxiras, *Physical Review B* **48**, 14944 (1993), *Application of gradient corrections to density-functional theory for atoms and solids.*
- [210] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988), *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.*
- [211] J. P. Perdew, *Physical Review B* **33**, 8822 (1986), *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas.*
- [212] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Physical Review B* **54**, 16533 (1996), *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system.*
- [213] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988), *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.*
- [214] D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **76**, 660 (1996), *Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions.*
- [215] N. Troullier and J. L. Martins, *Physical Review B* **43**, 8861 (1991), *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization.*
- [216] D. Vanderbilt, *Physical Review B* **41**, 7892 (1990), *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.*
- [217] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994), *Projector augmented-wave method.*
- [218] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *Journal of Chemical Physics* **21**, 1087 (1953), *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.*
- [219] N. Metropolis and S. Ulam, *Journal of the American Statistical Association* **44**, 335 (1949), *The Monte Carlo Method.*
- [220] R. J. Hamers and U. K. Köhler, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 2854 (1989), *Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(100) by tunneling spectroscopy.*
- [221] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb and M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **66**, 1998 (1991), *Activation Energy for Surface Diffusion of Si on Si(001): A Scanning-Tunneling-Microscopy Study.*
- [222] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki and G. A. D. Briggs, *Surface Science* **341**, L1042 (1995), *Identification of the Si(100) missing dimer defect structure by low bias voltage STM and LDA modelling.*
- [223] J. Wang, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Physical Review B* **47**, 10497 (1993), *Dimer vacancies and dimer-vacancy complexes on the Si(100) surface.*
- [224] K. Hata, S. Ozawa and H. Shigekawa, *Surface Science* **441**, 140 (1990), *Metastable and excited states of the C defects of Si(001).*
- [225] M. Nishizawa, T. Yasuda, S. Yamasaki, K. Miki, M. Shinohara, N. Kamakura, Y. Kimura and M. Niwano, *Physical Review B* **65**, 161302 (2002), *Origin of type-C defects on the Si(100)-(2x1) surface.*
- [226] S. Okano and A. Oshiyama, *Surface Science* **554**, 272 (2004), *A new alternative model of type-C defects on Si(100) surfaces.*
- [227] K. Sakamoto, S. T. Jemander, G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg, *Physical Review B* **65**, 155305 (2002), *Bias-dependent scanning tunneling microscopy study of the oxygen-adsorbed Si(111)-(7x7) surface: Observation of metastable molecular oxygen.*

- [228] T. S. Rahman, C. Ghosh, O. Trushin, A. Kara and A. Karim, Proc. SPIE Annual Meeting 2004 **5509**, 1 (2004), *Atomistic Studies of Thin Film Growth*.
- [229] C. Cavallotti, E. Pantano, A. Veneroni and M. Masi, Cryst. Res. Technol. **40**, 958 (2005), *Multiscale simulation of silicon film growth*.
- [230] A. Estève, M. Djafari-Rouhani and D. Estève, Microelectronics Reliability **39**, 275 (1999), *Modelling methodology of silicon oxidation from quantum calculations to Monte Carlo level*.
- [231] A. Estève, M. Djafari-Rouhani, P. Faurous and D. Estève, Materials Science in Semiconductor Processing **3**, 47 (2000), *Modelling of the silicon (100) thermal oxidation: from quantum to macroscopic formulation*.
- [232] G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica and M. Djafari-Rouhani, Computational Materials Science **33**, 74 (2005), *A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon*.
- [233] H. C. Kang and W. H. Weinberg, Journal of Chemical Physics **90**, 2824 (1989), *Dynamic Monte Carlo with a proper energy barrier: Surface diffusion and two-dimensional domain ordering*.
- [234] K. A. Fichtorn and W. H. Weinberg, Journal of Chemical Physics **95**, 1090 (1991), *Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations*.
- [235] M. A. Albao, D.-J. Liu, C. H. Choi, M. S. Gordon and J. W. Ewans, Surface Science **555**, 51 (2004), *Atomistic modeling of morphological evolution during simultaneous etching and oxidation of Si(100)*.
- [236] K. Raghavachari and J. B. Anderson, Journal of Physical Chemistry **100**, 12960 (1996), *Electron Correlation Effects in Molecules*.
- [237] W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review **140**, A1133 (1965), *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*.
- [238] G. Kresse and J. Furthmüller, Physical Review B **54**, 11169 (1996), *Efficient iterative schemes for a *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set*.
- [239] G. Kresse and J. Joubert, Physical Review B **59**, 1758 (1999),
- [240] J. P. Perdew and Y. Wang, Physical Review B **45**, 13244 (1992), *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*.
- [241] H. Jónsson, G. Mills and K. W. Jacobsen, "Nudged Elastic Band method for finding minimum energy paths of transitions", in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.
- [242] G. Mills, H. Jónsson and G. K. Schenter, Surface Science **324**, 305 (1995), *Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen*.
- [243] G. Henkelman and H. Jónsson, Journal of Chemical Physics **113**, 9978 (2000), *Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points*.
- [244] P. Avouris and I.-W. Lyo, Applied Surface Science **60/61**, 426 (1992), *Probing the chemistry and manipulating surfaces at the atomic scale with the STM*.
- [245] T. Hoshino, M. Tsuda, S. Oikawa and I. Ohdomari, Physical Review B **50**, 14999 (1994), *Mechanisms of oxygen molecules and the subsequent oxidation of the reconstructed dimers on Si(001) surfaces*.
- [246] T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura and A. Namiki, Physical Review B **42**, 11801 (1990), *Molecular-beam study of sticking of oxygen on Si(100)*.
- [247] A. Estève, M. Djafari-Rouhani and D. Estève, Computational Materials Science **10**, 94 (1998), *First principle calculation of oxygen adsorption on a (100) silicon surface - First stages of the thermal oxidation*.

-
- [248] A. J. Mayne, F. Rose and G. Dujardin, *Surface Science* **523**, 157 (2003), *An STM study of the growth behaviour of the oxidation of the Ge(111) surface.*
- [249] G. Dujardin, A. J. Mayne and F. Rose, *Physical Review Letters* **82**, 3448 (1999), *Surface Molecular Chain Reaction Initiated at STM-Made Individual Active Sites.*
- [250] A. Estève, *Modélisation et simulation multi-niveaux de l'oxydation thermique du silicium Si(100): de l'échelle atomique au continuum*, Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse (2000).
- [251] A. AliMessaoud, en cours, Thèse, University Saad Dahlab, Blida, Algérie (2007).
- [252] G. Mazaleyrat, *Modélisation multi-échelles de la croissance des oxydes à fortes permittivités: simulation Monte-Carlo Cinétique*, Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse III (2006).
- [253] J. Li, *Modelling Simulation in Materials Science and Engineering* **11**, 173 (2003), *Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer.*
- [254] A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève and M. Djafari-Rouhani, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 594 (2007), *Multi-scale modeling of oxygen molecule adsorption on a Si(100)-p(2x2) surface.*
- [255] A. Hemeryck, A. J. Mayne, N. Richard, A. Estève, Y. J. Chabal, M. Djafari-Rouhani, G. Dujardin and G. Comtet, *Journal of Chemical Physics* **126**, 114707 (2007), *Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during initial O₂ oxidation of Si(100)-(2x1).*
- [256] A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève and M. Djafari-Rouhani, *Surface Science* **601**, 2082 (2007), *Active oxidation: Silicon etching and oxide decomposition basic mechanisms using density functional theory.*
- [257] A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève and M. Djafari-Rouhani, *Surface Science* **601**, 2339 (2007), *Diffusion of oxygen atom in the topmost layer of the Si(100) surface: Structures and oxidation kinetics.*
- [258] A. Hemeryck, A. Estève, N. Richard, M. Djafari-Rouhani and Y.J. Chabal, *soumise, Fundamental Steps towards Interface Amorphization during Silicon Oxidation.*

Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique

Résumé

La tendance permanente à la réduction des dimensions des composants de la microélectronique mène à la fabrication de couches d'oxydes de plus en plus fines. Afin de poursuivre cette miniaturisation, le recours à la caractérisation de ces couches, impliquant la connaissance parfaite de l'interface Si/SiO₂, devient incontournable. Des simulations précises et prédictives des procédés aux échelles atomiques et microscopiques peuvent aider à cette caractérisation.

Notre étude consiste en la détermination des premiers stades de l'oxydation thermique d'un substrat de silicium grâce à la mise en œuvre d'une approche multi-échelles. L'utilisation des calculs *ab initio* permet l'identification des propriétés locales des mécanismes élémentaires de l'oxydation à l'échelle atomique en termes de structures atomiques et électroniques, d'énergies d'activation de diffusions... La croissance d'oxyde selon les procédés de fabrication peut être reproduite par le développement d'un simulateur Monte Carlo cinétique à partir des mécanismes réactionnels identifiés. Le recours au Monte Carlo cinétique est nécessaire pour atteindre des échelles de temps et d'espace suffisantes pour simuler les procédés de fabrication.

Nous avons réalisé des calculs *ab initio* à l'échelle atomique et développé un code Monte Carlo cinétique nommé *Oxcad* afin d'appréhender, de caractériser et de simuler les premières étapes de l'oxydation thermique d'une surface de silicium.

Mots clefs : oxydation du silicium, interface Si/SiO₂, simulation *ab initio*, simulation Monte Carlo, simulation des procédés.

Atomic scale modelling of the first steps of the silicon oxidation: Density Functional Theory and kinetic Monte Carlo

Abstract

The current trend towards the silicon-based devices downscaling leads to the fabrication of thinner oxide layers. In order to carry on this miniaturization, the microscopic characterization of these layers at atomic scale, particularly the understanding of the Si/SiO₂ interface, are now required. Accurate and predictive simulations at both atomic and microscopic scales can contribute to this characterization.

This study attempts to determine the first steps of the thermal silicon oxidation using a multiscale approach. The use of *ab initio* calculations enables the identification of the elementary mechanisms local properties involving atomic and electronic structures, activation energies of the diffusion reactions... Then, the oxide growth process is reproduced by mixing up the basic elementary mechanisms with the development of a kinetic Monte Carlo simulator. Indeed, using a Monte Carlo method, we are able to reach large scales of time and size, sufficiently to compare the simulated oxide layer to the manufacturing process.

We have performed *ab initio* calculations at atomic scale and developed a kinetic Monte Carlo software called *Oxcad*, in order to grasp, characterize and simulate the initial stages of the thermal silicon oxidation.

Keywords: silicon oxidation, Si/SiO₂ interface, *ab initio* simulation, Monte Carlo simulation, processes simulation.

THESE
Préparée en vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

AUTEUR : Anne HEMERYCK

TITRE : Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium :
Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique

DIRECTEUR DE THESE : Mehdi DJAFARI ROUHANI
CO-DIRECTEURS : Alain ESTEVE, Nicolas RICHARD

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes - CNRS, le 22 Janvier 2008

RESUME :

La tendance permanente à la réduction des dimensions des composants de la microélectronique mène à la fabrication de couches d'oxydes de plus en plus fines. Afin de poursuivre cette miniaturisation, le recours à la caractérisation de ces couches, impliquant la connaissance parfaite de l'interface Si/SiO₂, devient incontournable. Des simulations précises et prédictives des procédés aux échelles atomiques et microscopiques peuvent aider à cette caractérisation.

Notre étude consiste en la détermination des premiers stades de l'oxydation thermique d'un substrat de silicium grâce à la mise en œuvre d'une approche multi échelles. L'utilisation des calculs *ab initio* permet l'identification des propriétés locales des mécanismes élémentaires de l'oxydation à l'échelle atomique en termes de structures atomiques et électroniques, d'énergies d'activation de diffusions... La croissance d'oxyde selon les procédés de fabrication peut être reproduite par le développement d'un simulateur Monte Carlo cinétique à partir des mécanismes réactionnels identifiés. Le recours au Monte Carlo cinétique est nécessaire pour atteindre des échelles de temps et d'espace suffisantes pour simuler les procédés de fabrication.

Nous avons réalisé des calculs *ab initio* à l'échelle atomique et développé un code Monte Carlo cinétique nommé *Oxcad* afin d'appréhender, de caractériser et de simuler les premières étapes de l'oxydation thermique d'une surface de silicium.

MOTS CLEFS :

Oxydation du silicium, interface Si/SiO₂, simulation *ab initio*, simulation Monte Carlo, simulation des procédés.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :

Science de la Matière

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes - CNRS
7, avenue du Colonel Roche, 31077 TOULOUSE Cedex 4 - FRANCE