



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de couches ultra-minces de silicate de baryum en tant qu'oxyde de grille alternatif

Thomas Genevès

► **To cite this version:**

Thomas Genevès. Elaboration et caractérisation de couches ultra-minces de silicate de baryum en tant qu'oxyde de grille alternatif. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bourgogne, 2008. Français. NNT: . tel-00359449

HAL Id: tel-00359449

<https://theses.hal.science/tel-00359449>

Submitted on 6 Feb 2009

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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques
Ecole doctorale CARNOT

THÈSE DE DOCTORAT

Mention Sciences
Spécialité Chimie-Physique

par

Thomas GENEVÈS

Elaboration et caractérisation de couches ultra-minces de silicate de baryum en tant qu'oxyde de grille alternatif

soutenue le 10 octobre 2008 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------|--|--------------------|
| G. BERTRAND | Professeur, ICB, Dijon | Président |
| M. MAGLIONE | Directeur de Recherches, ICMCB, Bordeaux | Rapporteur |
| F. MAURY | Directeur de Recherches, CIRIMAT, Toulouse | Rapporteur |
| Y. JUGNET | Directrice de Recherches, IRCE, Lyon | Examinatrice |
| B. DOMENICHINI | Professeur, ICB, Dijon | Directeur de Thèse |
| L. IMHOFF | Maître de Conférences, ICB, Dijon | Directeur de Thèse |

Avant-propos

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne. Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur le Professeur G. Bertrand pour l'opportunité qu'il m'a offerte en m'accueillant dans son laboratoire ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur M. Maglione, Directeur de Recherches CNRS à l'ICMCB de l'Université de Bordeaux et Monsieur F. Maury, Directeur de Recherches CNRS au CIRIMAT de l'INP Toulouse en tant que rapporteurs, pour l'intérêt qu'ils ont montré à juger cette thèse.

Mes remerciements s'adressent tout autant à Madame Y. Jugnet, Directrice de Recherches CNRS à l'IRCE de l'Université de Lyon I, pour avoir participé au jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je désire exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur B. Domenichini et Monsieur L. Imhoff, mes directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me laissant toute latitude dans la réalisation de ces recherches et pour avoir su me faire profiter de leurs connaissances tout au long de ces trois années.

Ces remerciements s'adressent aussi à Madame S. Bourgeois, directrice de l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques de l'ICB, qui a su se rendre disponible à chacune de mes demandes, dans le souci que tout se déroule au mieux.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance au personnels de l'ICB ayant contribué par l'apport de leurs compétences et leurs connaissances au bon déroulement

de cette thèse : Claudie Josse-Courty, Vincent Vignal, Sébastien Chevalier, Emmanuel Couqueberg, Stéphane Maître, Olivier Heintz, Eric Lesniewska, Yvon Lacroute, M. Carmen Marco de Luca, Valérie Potin, Peter Krueger, Michel Vareille, Paul M. Péterlé, Michel Brion

Plus particulièrement, je souhaite assurer Paul M. Péterlé de ma plus profonde gratitude, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances de l'ultra-vide et pour sa disponibilité quotidienne.

Que Zheshen Li, du laboratoire ISA (Aarhus, Danemark) et Xavier Mescot, de l'IMEP (Grenoble, France) soient assurés de ma reconnaissance pour l'expertise qu'ils m'ont apportée dans leurs domaines respectifs.

Je souhaite saluer les thésards, ex-thésards, post-docs et permanents du rez-de-chaussée, pour les bons moments passés ensemble : Lan-Tâm, Lin, Sandrine et Stéphanie, avec qui j'ai pris un grand plaisir à partager le bureau, les discussions, les restos et « quelques » footings pour éliminer. On recommence quand vous voulez ! Ludovic et Yannick, Excalibuuuuur ! Maciej, Monsieur Boss et Danièle qui ont animé les cafés du matin. Fabiana, Mickaël, Christophe, Isabelle, Sylvie, Sandrine et Michel, que j'ai côtoyés pendant ces trois années. J'ai également une pensée particulière pour Monsieur Steinbrun que je tiens à remercier pour l'intérêt qu'il porte à ses étudiants.

Je n'oublierai pas Luc Imhoff, Paul Péterlé et Olivier Heintz. Qu'ils trouvent ici une marque sincère de l'affection que j'éprouve pour eux. Je les remercie pour leur écoute, leurs conseils et leur bonne humeur, qui ont fait de cette thèse une expérience enrichissante aussi sur le plan humain.

Un grand merci à mes parents, grands parents et à mon frère pour m'avoir accompagné jusqu'ici (et ils savent que ça n'a pas toujours été de tout repos !).

Je souhaite finalement remercier Emilie, ma compagne, qui m'a soutenu et encouragé durant ces trois années. La tâche n'a pas été facile, j'espère qu'elle est maintenant rodée pour me supporter de longues années !

| | |
|---------------------------|---|
| Introduction | 6 |
|---------------------------|---|

CHAPITRE I : Problématique *high-k*

| | |
|--|----|
| I-1 Les transistors et la technologie silicium | 11 |
| I-1-1 Histoire du transistor..... | 11 |
| I-1-2 Fonctionnement du transistor..... | 11 |
| I-1-3 Raison de l'utilisation de SiO ₂ | 13 |
| I-2 La réduction des dimensions | 13 |
| I-2-1 Loi de Moore : vers la miniaturisation..... | 14 |
| I-2-2 Effets de la miniaturisation : les limites de SiO ₂ | 15 |
| I-3 La problématique High-k | 16 |
| I-3-1 les spécifications de l'ITRS en 2007..... | 16 |
| I-3-2 Les oxynitrures de silicium..... | 18 |
| I-3-3 Les oxydes métalliques : de nombreuses contraintes..... | 18 |
| I-3-4 La tendance des silicates..... | 22 |
| I-4 Le choix du baryum | 23 |
| I-4-1 Les applications du baryum en microélectronique..... | 23 |
| I-4-2 La réactivité interfaciale des composés de Ba sur SiO ₂ | 24 |
| I-4-3 Possibilité de former un silicate..... | 24 |
| Bibliographie | 27 |

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| II-1 Elaboration de revêtements par évaporation de baryum | 34 |
| II-1-1 Le getter de baryum..... | 34 |
| II-1-2 Protocole de dépôt..... | 34 |
| II-2 Elaboration des dépôts par MOCVD | 36 |

| | |
|--|----|
| II-2-1 Technique d'obtention de dépôts par voie chimique | 36 |
| II-2-1-1 Le principe des dépôts pour la CVD | 36 |
| II-2-1-2 La technique MOCVD..... | 36 |
| II-2-1-3 Principe et mécanisme de dépôt | 37 |
| II-2-1-4 Cahier des charges du précurseur | 38 |
| II-2-2 Choix et caractérisation du précurseur Ba(TMHD)₂tetraglyme | 38 |
| II-2-2-1 Choix du précurseur..... | 38 |
| II-2-2-2 Sensibilité à l'humidité du Ba(TMHD) ₂ tetraglyme..... | 42 |
| II-2-2-3 Comportement en température du précurseur Ba(TMHD) ₂ tetraglyme | 43 |
| II-3 Techniques de caractérisation des revêtements | 44 |
| II-3-1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en incidence normale et résolue angulairement (AR-XPS) | 44 |
| II-3-1-1 Présentation générale | 44 |
| II-3-1-2 Information chimique | 45 |
| <i>II-3-1-2-1 Cas de la transition Si 2p</i> | 46 |
| <i>II-3-1-2-2 Cas de la transition O 1s</i> | 49 |
| <i>II-3-1-2-3 Cas de la transition Ba 4d</i> | 49 |
| <i>II-3-1-2-4 Le cas particulier des silicates</i> | 50 |
| II-3-1-3 AR-XPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)..... | 51 |
| II-3-1-4 Le matériel utilisé | 52 |
| II-3-1-5 Traitement des spectres..... | 53 |
| II-3-2 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons | 54 |
| II-3-2-1 Emission de lumière | 54 |
| II-3-2-2 Monochromatisation de la lumière | 54 |
| II-3-2-3 La ligne SGM1 sur ASTRID | 54 |
| II-3-3 Microscopie électronique en transmission (MET) | 55 |
| II-3-4 Microscopie à force atomique (AFM) | 56 |
| II-3-5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) | 58 |
| II-3-6 Caractérisations électriques | 59 |
| II-4 Dispositifs d'élaborations et de caractérisation <i>in-situ</i> | 60 |
| II-4-1 Description du dispositif expérimental à Aarhus | 60 |
| II-4-2 Description du dispositif expérimental à Dijon | 61 |

| | |
|---|----|
| II-4-3 Description du réacteur CVD | 62 |
| II-4-3-1 La chambre d'élaboration CVD | 62 |
| II-4-3-2 Création d'un système de chauffage adapté au précurseur..... | 63 |
| Bibliographie | 65 |

CHAPITRE III : Réactivité du système Ba/SiO₂

| | |
|--|----|
| III-1 Préparation d'une surface de silicium décontaminée | 72 |
| III-1-1 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent sur l'anneau ASTRID (ISA, Aarhus) | 73 |
| III-1-1-1 Préparation de la surface de Si (100) | 73 |
| III-1-1-2 La surface du silicium après préparation..... | 73 |
| III-1-1-3 Croissance du film d'oxyde de silicium..... | 74 |
| III-1-2 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent au laboratoire | 75 |
| III-1-2-1 Préparation de la surface de Si (100) | 75 |
| III-1-2-2 La surface du substrat après préparation | 76 |
| III-1-2-3 Croissance du film d'oxyde de silicium..... | 77 |
| III-2 Réactivité du Ba vis-à-vis de SiO₂ | 80 |
| III-2-1 Mode de croissance du Ba sur SiO₂ | 80 |
| III-2-2 Réactivité interfaciale Ba/SiO₂ à température ambiante | 81 |
| III-2-2-1 Formation de silicate à l'interface | 81 |
| III-2-2-2 Au-delà de la première monocouche déposée..... | 83 |
| III-2-2-3 Conséquences d'un passage à l'air | 84 |
| III-3 Formation de silicate lors des recuits | 86 |
| III-3-1 Evolution en fonction de la température | 86 |
| III-3-1-1 Cas des dépôts de Ba inférieurs à une monocouche équivalente | 86 |
| III-3-1-2 Cas des dépôts constitués de plus d'une monocouche de baryum | 88 |
| III-3-1-3 Caractérisation des silicates de baryum sur le dispositif présent au laboratoire | 89 |
| III-3-2 Caractérisation <i>ex-situ</i> du matériau obtenu | 92 |
| III-3-2-1 Stabilité à l'air | 92 |
| III-3-2-2 Diffusion des espèces de Ba dans le substrat | 95 |
| III-3-2-3 Analyse de la qualité de l'interface | 97 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| III-4 Conclusions | 98 |
| Bibliographie..... | 100 |

CHAPITRE IV : Formation de films de silicate de baryum par co-déposition de Ba et O₂

| | |
|--|------------|
| IV-1 Formation de silicate directement sur Si par des cycles O₂/Ba | 105 |
| IV-1-1 Effet de la première exposition à l'oxygène | 106 |
| IV-1-2 Observation générale du comportement..... | 107 |
| IV-1-3 Influence de la température | 109 |
| IV-1-4 Influence de l'oxygène..... | 112 |
| IV-1-5 Stabilité lors des traitements thermiques..... | 114 |
| IV-1-6 Etat de l'interface, diffusion de baryum | 115 |
| IV-2 Formation de silicate directement sur Si par évaporation de Ba sous une pression partielle de O₂..... | 117 |
| IV-2-1 Déroulement de la croissance | 117 |
| IV-2-2 Stabilité lors des traitements thermiques..... | 119 |
| IV-2-3 Etat de l'interface, diffusion de baryum | 120 |
| IV-3 Evaluation de la constante diélectrique | 122 |
| IV-4 Conclusions..... | 124 |
| Bibliographie..... | 126 |

CHAPITRE V : Réalisation de films par MOCVD

| | |
|--|------------|
| V-1 Croissance d'un film | 128 |
| V-1-1 Déroulement de la croissance | 128 |
| V-1-2 Mise en évidence de la croissance d'un film | 129 |
| V-1-3 Cas particulier du signal du carbone..... | 130 |
| V-1-4 Analyse de la composition chimique du film..... | 131 |

| | |
|--|-----|
| V-1-4-1 Identification des composés formés | 131 |
| V-1-4-2 Influence de la température | 134 |
| V-1-4-3 Influence de la pression d'oxygène | 136 |
| V-2 Confirmation de la formation d'un silicate | 136 |
| V-2-1 Contrôle de la présence du silicate de baryum | 136 |
| V-2-2 Identification de silicate à l'interface | 138 |
| V-3 Analyse <i>ex-situ</i> | 139 |
| V-3-1 Contrôle de la morphologie par AFM | 139 |
| V-3-2 Etude de la diffusion des espèces par SIMS | 142 |
| V-4 Conclusions | 144 |
| Bibliographie | 146 |
| | |
| Conclusion générale | 147 |

INTRODUCTION

Depuis une cinquantaine d'années, le développement de la microélectronique a permis des progrès formidables dans de nombreux domaines. Le transistor et la technologie MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) sont à la base de ce succès. En effet, ce composant élémentaire, que l'on peut assimiler à un « robinet à courant électrique », permet de réaliser des fonctions logiques des plus simples aux plus complexes.

La miniaturisation concertée des transistors a permis de diminuer leur taille d'un facteur 1000, facilitant ainsi leur production et leur intégration à de plus en plus de systèmes électroniques pour aboutir à la démocratisation des produits qui en découlent. Pour exemple de la miniaturisation, les microprocesseurs actuels embarquent près de 1,7 milliards de transistors (Intel Dual-Core Itanium) contre 700 transistors pour le premier processeur en 1955 (TRADIC).

Le silicium est l'élément principal entrant dans la composition des transistors. Entre autres, il est employé à l'état oxydé pour réaliser l'oxyde de grille, jouant alors le rôle de capacité entre le substrat et le métal de grille. Sa longévité est principalement due à la qualité de l'interface qu'il forme avec le silicium du substrat ainsi qu'à sa facilité d'élaboration. Cependant, la finesse imposée par le niveau de miniaturisation actuel combinée à une faible constante diélectrique ($\epsilon_r = 3,9$) le rendent désormais inadapté et nécessitent son remplacement ¹.

Les premières recherches se sont concentrées sur les oxydes métalliques simples (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Pr_2O_3 , ...) mais des problèmes d'instabilité thermique, de diffusion ainsi que la formation d'oxyde de silicium à l'interface ont été rapportés ^{2, 3, 4, 5}. Quelques oxydes

mixtes, tel que SrTiO_3 , ont aussi été testés sans réel succès, notamment parce que de nombreux défauts apparaissent à l'interface ⁶.

Face à ces constats, nous avons décidé de prendre une orientation originale visant à combiner les avantages de l'interface naturelle SiO_2/Si avec les propriétés diélectriques que peuvent présenter certains silicates. L'idée centrale a consisté, en outre, à tenter de synthétiser un oxyde mixte dont l'un des constituants est déjà présent dans le substrat (ici, le silicium) de façon à en faciliter l'élaboration : un seul métal devra être apporté en surface, nécessitant par exemple l'emploi d'un seul précurseur dans le cas particulier d'une croissance de type CVD (Chemical Vapor Deposition).

De nombreux métaux forment avec le silicium un ou des oxydes mixtes. Dans le cadre de ce travail, c'est le baryum qui a été sélectionné, entre autres en raison de sa forte réactivité qui le conduit à former des composés, notamment des oxydes. Le choix de ce métal repose aussi sur la grande stabilité thermique et chimique que peuvent présenter les silicates de baryum ⁷.

Cependant, il n'est pas possible de former une couche mince d'un oxyde mixte complexe sur un substrat particulier sans connaître parfaitement le système chimique. Aussi, l'objectif premier de cette thèse a-t-il été d'étudier les éventuelles réactions interfaciales susceptibles de se produire entre du baryum déposé par évaporation et une couche d'oxyde de silicium. Les buts principaux de cette étape étaient, d'une part, d'identifier et de comprendre les conditions de formation des silicates de baryum et, d'autre part, de savoir s'il était possible de consommer une couche interfaciale d'oxyde de silicium au bénéfice de la formation d'un composé polycationique unique.

Après cette première étape visant à définir les conditions dans lesquelles un film de silicate de baryum peut effectivement se former, le deuxième stade de ce travail a consisté à envisager la croissance de silicates directement au contact du substrat de silicium à partir d'une méthode simple, de type PVD (Physical Vapor Deposition). Ceci a été réalisé en cherchant à déterminer les conditions d'élaboration qui permettent de maîtriser la croissance et de contrôler l'épaisseur du film.

Les méthodes PVD d'élaboration des films minces n'étant pas toujours les plus adaptées au monde industriel, la dernière étape de ce travail a consisté à montrer qu'il était possible de produire des couches ultra minces de silicates de baryum par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Il va de soi que l'objectif n'était pas de développer une technique directement industrialisable mais simplement d'en montrer la faisabilité à partir de croissances effectuées dans des conditions de synthèse compatibles avec une ligne de production.

Aussi, le présent manuscrit s'articule-t'il autour de cinq chapitres. Il s'ouvre sur une première partie présentant le contexte de la recherche et les raisons du choix du silicate de baryum. Le deuxième chapitre présente les techniques PVD et CVD de croissance utilisées, ainsi que les techniques de caractérisation employées, notamment la spectroscopie de photoélectrons, la spectrométrie de masse d'ions secondaires et la microscopie électronique en transmission. Dans cette partie sont aussi présentés les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation *in-situ* des dépôts. Le chapitre III est consacré à la présentation des résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité du baryum vis-à-vis de fines couches d'oxyde de silicium. L'étape suivante, qui a consisté à élaborer des films minces de silicate de baryum au contact direct du substrat de silicium est présentée dans le chapitre IV. Celui-ci intègre une ébauche de la caractérisation électrique du matériau obtenu. Enfin, le dernier chapitre porte sur la possibilité d'obtenir par MOCVD des films minces de silicate de baryum sur des wafers de silicium.

Bibliographie

- ¹ M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve and E.L. Garfunkel , “Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits”, *Journal of Applied Physics* 90/5 (2001) 2057-2121.
- ² L. Xie, Y. Zhao, M.H. White, “Interfacial oxide determination and chemical/electrical structures of HfO₂/SiO_x/Si gate dielectrics”, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 2071-2077.
- ³ B.W. Busch, W.H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, W. Qi, R. Nieh, and J. Lee, “Oxygen exchange and transport in thin zirconia films on Si(100)”, *Phys. Rev. B* 62/20 (2000) R13290-R13293.
- ⁴ B.W. Busch, J. Kwo, M. Hong, J.P. Mannaerts, B.J. Sapjeta, W.H. Schulte, E. Garfunkel and T. Gustafsson, “Interface reactions of high-k Y₂O₃ gate oxides with Si”, *Applied Physics Letters* 79/15 (2001) 2447-2449.
- ⁵ C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, “Tantalum pentaoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications”, *Materials Science and Engineering* R22 (1998) 269-322.
- ⁶ G. Delhaye, C. Merckling, M. El-Kazzi, G. Saint-Girons, M. Gendry, Y. Robach, G. Hollinger, L. Largeau and G. Patriarche, “Structural properties of epitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy on Si(001) ”, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 124109.
- ⁷ J.D. Frantza and B.O. Mysen, “Raman spectra and structure of BaO-SiO₂, SrO-SiO₂ and CaO-SiO₂ melts to 1600°C”, *Chemical Geology* 121 (1995) 155-176.

CHAPITRE I

Problématique *high-k*

| | |
|--|-----------|
| I-1 Les transistors et la technologie silicium..... | 11 |
| I-1-1 Histoire du transistor..... | 11 |
| I-1-2 Fonctionnement du transistor..... | 11 |
| I-1-3 Raison de l'utilisation de SiO ₂ | 13 |
| I-2 La réduction des dimensions..... | 13 |
| I-2-1 Loi de Moore : vers la miniaturisation..... | 14 |
| I-2-2 Effets de la miniaturisation : les limites de SiO ₂ | 15 |
| I-3 La problématique High-k..... | 16 |
| I-3-1 les spécifications de l'ITRS en 2007..... | 16 |
| I-3-2 Les oxynitrides de silicium..... | 18 |
| I-3-3 Les oxydes métalliques : de nombreuses contraintes..... | 18 |
| I-3-4 La tendance des silicates..... | 22 |
| I-4 Le choix du baryum..... | 23 |
| I-4-1 Les applications du baryum en microélectronique..... | 23 |
| I-4-2 La réactivité interfaciale des composés de Ba sur SiO ₂ | 24 |
| I-4-3 Possibilité de former un silicate..... | 24 |
| Bibliographie..... | 27 |

I-1 Les transistors et la technologie silicium

I-1-1 Histoire du transistor

L'invention du transistor en 1947 par J. Bardeen, W.H. Brattain et W.B. Shockley (récompensés du prix Nobel en 1956) et de la technologie MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) par F. Wanlass en 1963 marquèrent le début de la révolution du silicium. Le transistor MOS connaît depuis un large succès du fait de sa faible consommation statique (faible dissipation de puissance), de son potentiel de réduction à des dimensions très faibles (forte densité) et de ses bonnes performances en fréquence (rapidité). Peu après, l'apparition de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) a permis la réalisation de fonctions logiques par l'association de transistors NMOS (conduction de type N assurée par les électrons) et PMOS (conduction de type P assurée par les trous). En constante évolution, ces technologies ont permis par exemple de passer de 700 transistors pour le premier processeur en 1955 (TRADIC) à 1,7 milliards de transistors en 2007, pour les processeurs de dernière génération (Intel Dual-Core Itanium 2).

I-1-2 Fonctionnement du transistor

Le transistor MOSFET peut être assimilé à un « robinet à courant électrique ». Son fonctionnement repose sur la modulation du transport d'une densité de charges le long d'une couche semi-conductrice grâce à l'application d'un champ électrique. Les modules qui le composent sont (Fig. I.1) :

- le module de grille, constitué de la grille qui commande le transistor et de l'oxyde de grille qui isole la grille du canal de conduction,
- le module du canal, qui est la zone du substrat située sous le module de grille dans laquelle s'effectue la conduction des charges,
- le module des jonctions, qui rassemble la source et le drain, chargés de fournir et collecter les charges. Elles forment avec le substrat une jonction NP.

On distingue deux types de transistors : les nMOSFET, dont le canal présente un excédent d'électrons (dopage de type N) et les pMOSFET, dont le canal présente un excédent de trous (dopage de type P). Enfin, il existe deux modes de fonctionnement, selon que la présence du champ électrique augmente la conduction électrique dans le canal (transistor à enrichissement) ou qu'il la réduit (transistor à appauvrissement).

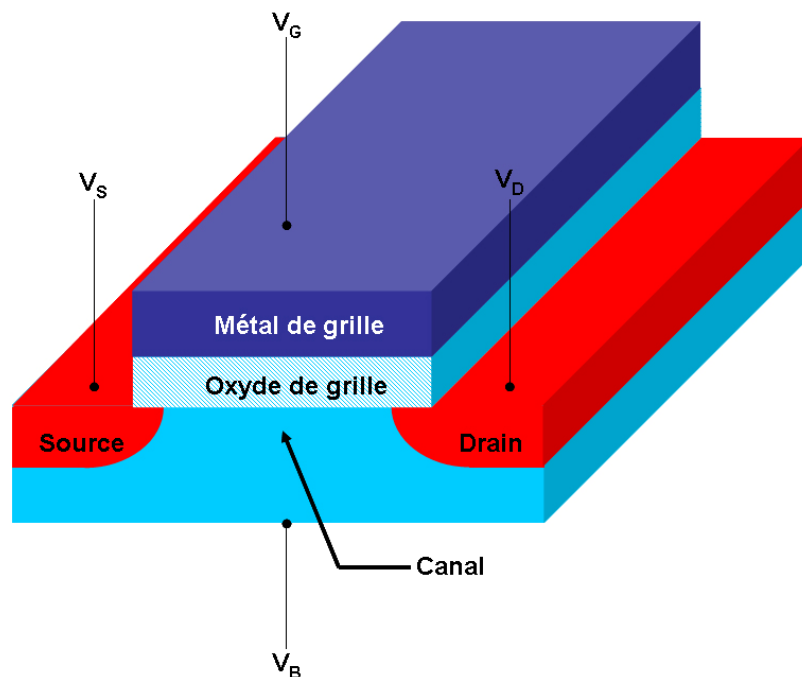


Fig. I.1 – Schéma d'un transistor MOS.

L'application d'une tension V_G commande l'état du transistor en fonction de sa tension de seuil V_{Th} . Ainsi, si $V_G < V_{Th}$ alors le passage du courant entre la source et le drain est bloqué. En revanche, lorsque $V_G > V_{Th}$, la conduction est assurée entre la source et le drain, c'est le mode de saturation.

Dans l'état bloqué, le transistor doit consommer aussi peu que possible. Pour cela, il faut que les courants de fuite soient aussi faibles que possible. Cela passe, par exemple, par l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde de grille. Par ailleurs en mode de saturation, la performance du transistor (plus exactement le temps de commutation) dépend directement du courant I_{On} circulant dans le canal de conduction. Ce courant peut s'écrire de la façon suivante :

$$I_{On} = \frac{W \cdot \mu \cdot C}{l_g} \cdot \frac{(V_G - V_{Th})^2}{2} \quad (\text{Eq. I.1})$$

- Où
- W : largeur du canal,
 - l_g : longueur du canal,
 - μ : mobilité des porteurs de charges,
 - C : capacité de l'oxyde de grille,
 - V_G : tension de grille,
 - V_{Th} : tension de seuil.

I_{On} peut-être accru en augmentant la capacité C de l'oxyde de grille.

I-1-3 Raison de l'utilisation de SiO₂¹

Dans la structure du MOSFET, l'oxyde de grille a pour rôle d'isoler le canal de conduction de la grille. Sa surface est définie par la longueur l_g et la largeur W du canal. Depuis les premiers transistors, le matériau assurant ce rôle est l'oxyde de silicium. Les atouts multiples qu'il présente expliquent son succès. En effet, il offre à la fois une faible densité de défauts à l'interface SiO₂/Si (de l'ordre de 10¹¹ cm⁻²) et une grande résistivité (10¹⁵ Ω.m). D'autre par la largeur de la bande interdite (8,9 eV), ainsi que la discontinuité importante des bandes de conduction et de valence par rapport au silicium limitent grandement les courants de fuite. Ces propriétés en font un isolant de choix, bien que sa constante diélectrique se limite à 3,9. D'autre part, son élaboration par simple oxydation thermique du substrat permet une production simple et peu coûteuse. Enfin, sa stabilité à haute température le rend parfaitement adapté aux protocoles de fabrication des transistors.

I-2 La réduction des dimensions

La miniaturisation des transistors a permis une constante évolution de la microélectronique, aboutissant à la démocratisation des produits qui en découlent. Cependant, elle est actuellement tellement poussée que l'on arrive à la limite de certains matériaux.

I-2-1 Loi de Moore : vers la miniaturisation

En 1965, par l'observation des tendances suivies par l'industrie des semi-conducteurs depuis 1959, Gordon Moore identifiait le doublement de la densité de transistors dans un circuit intégré tous les ans ². Cette augmentation exponentielle est rapidement appelée « Loi de Moore ». Une correction énoncée en 1975 prédisait le doublement de la complexité des circuits intégrés tous les dix-huit mois jusqu'en 2015 (Fig. I.2).

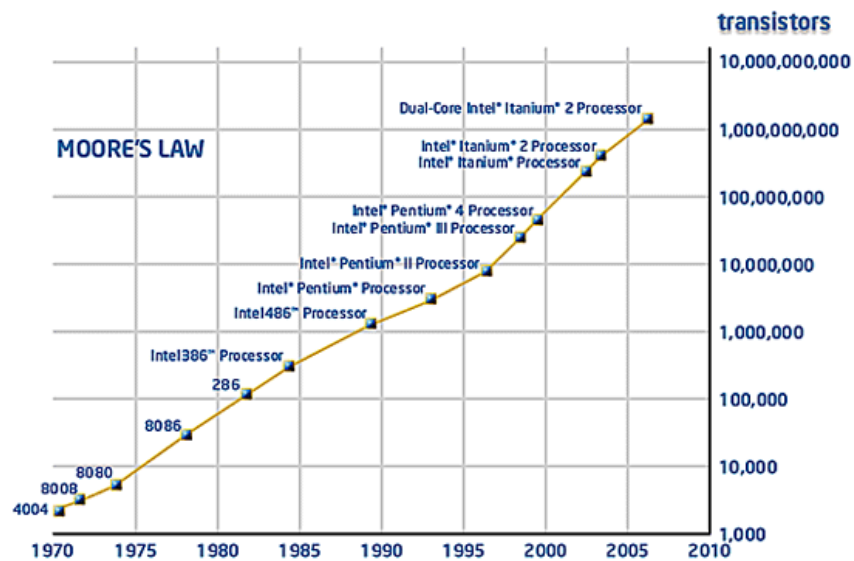


Fig. I.2 – Augmentation du nombre de transistors intégrés dans les processeurs Intel depuis 1970.

Ce postulat a marqué les esprits et est devenu un défi à tenir pour les fabricants de microprocesseurs. La mise en œuvre de moyens colossaux pour contourner les obstacles rencontrés a permis de le maintenir d'actualité. Cependant, au-delà de l'horizon 2015, les transistors auront atteint une telle miniaturisation que des effets quantiques viendront perturber leur fonctionnement, exigeant alors de s'orienter vers la nanoélectronique. Des dispositifs nanométriques fonctionnant avec un ou quelques électrons devront alors être développés.

I-2-2 Effets de la miniaturisation : les limites de SiO₂

La miniaturisation a été basée sur l'optimisation soignée des matériaux et des procédés d'élaboration associés. Jusqu'à ces dernières années elle n'a pas causé de révolution majeure dans la conception fondamentale des dispositifs. La miniaturisation a consisté à diminuer l'encombrement des transistors, entre autre par le biais de la longueur de grille l_g . Par conséquent, la surface S de l'oxyde de grille a été directement affectée. La nécessité de maintenir un courant I_{On} élevé lors du fonctionnement du transistor exige d'augmenter ou de maintenir constante la capacité de l'oxyde de grille, qui obéit à la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{e} \quad (\text{Eq. I.2})$$

- Où
- ϵ : permittivité relative de l'oxyde de grille,
 - ϵ_0 : permittivité du vide,
 - S : surface de l'oxyde de grille,
 - e : épaisseur de l'oxyde de grille.

La solution retenue a été de réduire l'épaisseur e de l'oxyde de grille.

De 100 nm d'épaisseur en 1970, l'oxyde de grille a ainsi été réduit à environ 2 nm en 2004³. A une telle épaisseur, l'oxyde de grille se limite à environ huit couches de SiO₂. Or, lors de la croissance de l'oxyde de silicium, il se forme entre le substrat et SiO₂ une couche de transition⁴. De l'ordre de 1 nm, elle est principalement composée de sous oxydes et représente une source de défauts responsables de la dégradation des propriétés électriques de l'oxyde de grille. En particulier, à ce niveau de miniaturisation, les courants de fuite sont non négligeables. En effet, la probabilité de transport de charges par effet tunnel à travers une couche de SiO_x devient prépondérante à cette échelle et dépend directement de l'épaisseur d'oxyde selon la relation :

$$J = \frac{A}{e^2} \cdot \exp\left(-2 \cdot e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot m}{\eta^2} \cdot \left(\Phi_b - \frac{V_{ox}}{2}\right)}\right) \quad (\text{Eq. I.3})$$

- Où
- A : constante,
 - e : épaisseur de l'oxyde de grille,
 - q : charge électronique,
 - m : masse effective des porteurs de charges
 - \hbar : constante de Planck réduite,
 - Φ_b : hauteur de barrière de l'oxyde de grille,
 - V_{Ox} : perte de tension à travers l'oxyde de grille.

Une diminution de l'épaisseur d'oxyde entraîne donc une importante augmentation du courant de fuite. L'épaisseur critique à partir de laquelle le courant de fuite devient un facteur limitant se situe autour de 2 nm.

Par ailleurs, la réduction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium pose également des problèmes de fiabilité. En effet, la conduction de charges dans le canal, lorsque le transistor est en mode de saturation, provoque une altération de l'interface SiO_2/Si pouvant, à terme, provoquer le claquage du transistor⁵.

Pour toutes ces raisons, en dessous d'une épaisseur de 2 nm, des solutions alternatives à l'oxyde de silicium doivent être envisagées.

I-3 La problématique High-k

I-3-1 les spécifications de l'ITRS en 2007⁶

Les problématiques de miniaturisation ont rapidement été prises en compte par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*). Cet organisme rassemble les plus grandes industries de la microélectronique et dicte la conduite à tenir pour le développement concerté des circuits intégrés dans le cadre de la loi de Moore en identifiant les principales exigences techniques et les défis critiques à satisfaire. En ce qui concerne l'oxyde de grille, pour résoudre les problèmes de fiabilité causés par la diminution de l'épaisseur de SiO_2 , elle prévoit la nécessité d'employer des matériaux *high-k* à l'horizon 2008.

Afin de pouvoir comparer les matériaux de permittivité diélectrique élevée par rapport au SiO₂, le concept d'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT pour equivalent oxide thickness) a été établi. Elle est définie comme étant l'épaisseur de SiO₂ nécessaire pour obtenir la même capacité que celle obtenue avec le matériau de remplacement (Eq. I.4).

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{High-k}} \cdot e_{High-k} \quad (\text{Eq. I.4})$$

- Où
- k_{SiO_2} : constante diélectrique de SiO₂,
 - k_{High-k} : constante diélectrique du matériau high-k,
 - e_{High-k} : épaisseur de la couche de high-k.

D'après les spécifications de l'ITRS (Fig. I.3), les épaisseurs équivalentes à atteindre dès 2009 sont de l'ordre de 0,75 nm à 1,5 nm selon les applications visées. Dans le cas d'un matériau ayant une constante diélectrique de 20, cela correspond à des épaisseurs physiques e_{High-k} comprises entre 3,85 nm et 7,7 nm.

| Application | Année de mise en production | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
| | 2007 | 2009 | 2011 | 2013 | 2015 |
| Haute performance | 11 | 7,5 | 5,5 | 5 | 5 |
| Faible puissance en fonctionnement | 12 | 10 | 9 | 8 | 8 |
| Faible puissance en veille | 19 | 15 | 13 | 11 | 10 |

Fig. I.3 – Prévisions de l'évolution de l'épaisseur équivalente (EOT) de l'oxyde de grille de 2007 à 2015 formulées par l'ITRS⁶ (en Å). Les zones jaunes représentent les points pour lesquels des solutions sont en développement. Les zones rouges représentent les points pour lesquels aucune solution n'est encore connue.

I-3-2 Les oxynitrures de silicium

Les dégradations causées à l'interface SiO_2/Si par les charges circulant dans le canal de conduction et la diffusion de bore dans l'oxyde de grille ont poussé les industriels à inclure de faibles doses d'azote dans le SiO_2 depuis une quinzaine d'années ⁷. En effet, l'ajout d'azote dans SiO_2 permet d'obtenir, d'une part, une barrière de diffusion du bore, grâce aux liaisons Si-O-N et, d'autre part, une meilleure résistance à la création de défauts à l'interface $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ lors de l'utilisation du transistor.

Par la suite, l'ajout d'azote a été mis à profit pour améliorer la constante diélectrique de SiO_2 en formant des nitrures et oxynitrures de silicium. Ces structures permettent en effet d'obtenir une constante diélectrique légèrement supérieure à 3,9 (par exemple, $\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$). Une épaisseur physique de 3,0 nm de Si_3N_4 est alors équivalente à un film de SiO_2 de 1,7 nm. En raison de l'épaisseur physique plus élevée, les courants de fuites se trouvent diminués ⁸.

Cependant, l'amélioration est limitée car l'intégration de trop importantes quantités d'azote provoque l'accumulation de défauts à l'interface, dégradant alors les propriétés du dispositif. De ce fait, malgré des propriétés intéressantes et la variété des techniques permettant de les obtenir, l'emploi des oxynitrures de silicium est limité à des épaisseurs équivalentes égales à 1,3 nm. En dessous de cette valeur, les courants de fuites et le manque de fiabilité limitent l'utilisation de ce matériau pour le développement des transistors.

I-3-3 Les oxydes métalliques : de nombreuses contraintes

La nécessité de matériaux de plus haute constante diélectrique a rapidement été exprimée. Les oxydes métalliques présentent généralement une constante diélectrique élevée et ont été naturellement explorés. Cependant, le simple fait d'avoir une constante diélectrique élevée ne garantit pas d'avoir un matériau compatible et de nombreux autres paramètres entrent en ligne de compte lors du choix ⁸.

En particulier, le matériau *high-k* doit être thermodynamiquement stable au contact du silicium et avoir une interface de qualité car elle conditionne la mobilité des porteurs de charges dans le canal et la stabilité du dispositif ⁹. Si l'on sélectionne les oxydes solides à

1000 K, ne réagissant théoriquement pas avec le silicium pour former une couche d'oxyde *low-k* interfacial ou des siliciures, le nombre d'éléments disponibles est drastiquement réduit (Fig. I.4).

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La-Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac-Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | | | | | | | |
| | | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| | | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Fig. I.4 – Sélection des éléments répondant aux critères suivants :
 (a) oxyde solide à 1000 K,
 (b) $Si + M_xO_y \rightarrow SiO_2 + M$, $\Delta G > 0$ à 1000 K et
 (c) $(xz + y/2) Si + M_xO_y \rightarrow x MSi_z + SiO_2$, $\Delta G > 0$ à 1000 K.

Par ailleurs, parmi les éléments restants, le matériau choisi doit avoir une large bande interdite et des décalages des bandes de valence et de conduction supérieurs à 1 eV par rapport au silicium, ceci afin d'éviter la conduction des électrons et des trous (Fig. I.5)¹⁰.

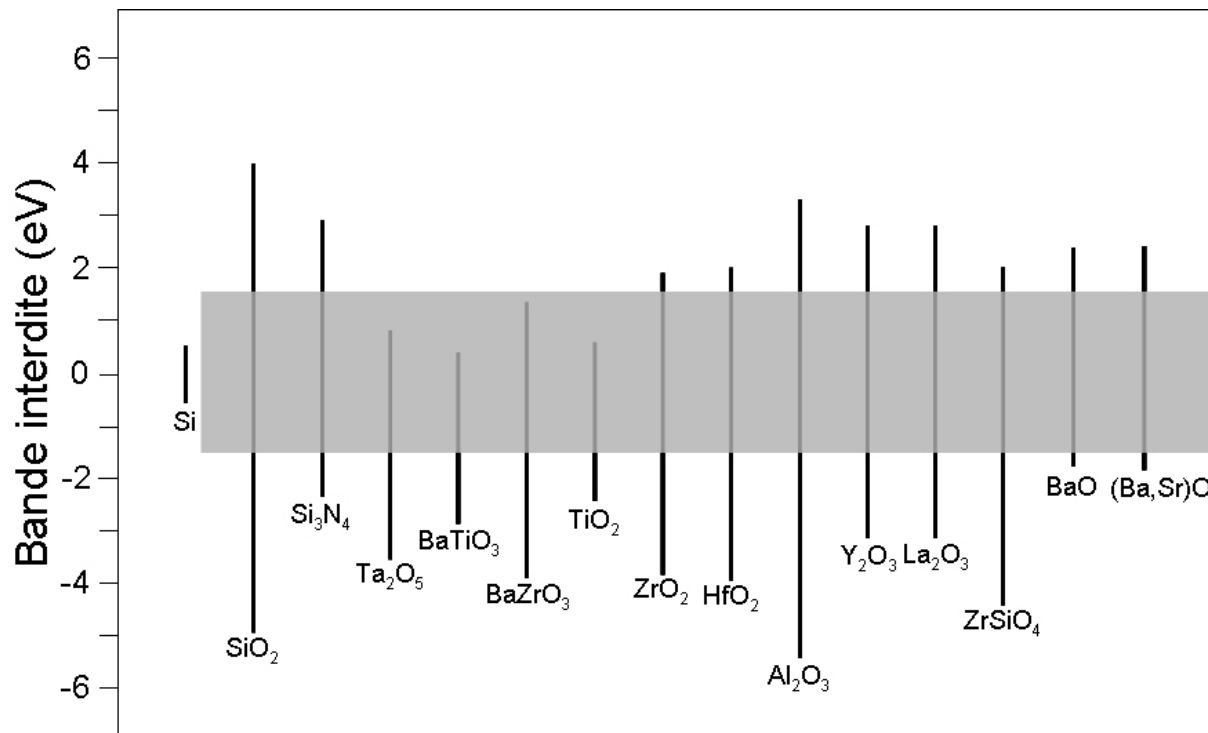


Fig. I.5 – Alignement des bandes interdites de différents matériaux *high-k*^{11, 12}.

La zone grisée représente la discontinuité requise par rapport au silicium.

Malheureusement, la relation existant entre la permittivité et le décalage de bandes n'est pas évidente. Une permittivité importante est généralement accompagnée d'un décalage de bandes moins favorable. Ceci conduit à des compromis inévitables : plutôt que d'essayer de remplacer SiO₂ par un oxyde de permittivité aussi grande que possible, il faut essayer de trouver celui qui permettra à l'application envisagée un fonctionnement optimal alliant performances, stabilité et fiabilité. Pour ces raisons, les titanates de baryum et de strontium sont, pour l'instant, écartés des candidats potentiels.

L'alumine Al₂O₃ possède quant à elle beaucoup de propriétés favorables à son intégration : une large bande interdite, une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium et elle reste amorphe dans les conditions d'élaboration des transistors. Par contre, sa constante diélectrique limitée ($\epsilon \approx 8-10$) l'handicape fortement et en fait seulement une solution à court terme⁸.

A l'opposé, le dioxyde de titane, qui représente un candidat intéressant en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 80$), se trouve écarté en raison de son instabilité chimique au contact du silicium ¹³.

C'est également le cas de nombreux autres oxydes métalliques pourtant prometteurs, tels que HfO_2 ¹⁴, ZrO_2 ¹⁵, Y_2O_3 ¹⁶, La_2O_3 ⁸, Ta_2O_5 ^{17, 18} pour lesquels on observe la formation d'une couche d'oxyde de silicium entre le substrat et la couche d'oxyde *high-k* (Fig. I.6).

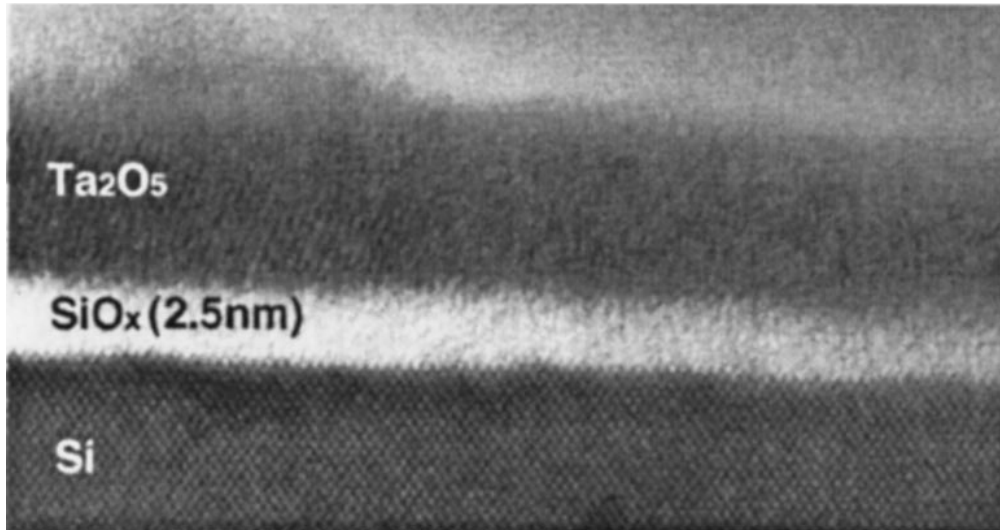


Fig. I.6 – Cliché HRTEM mettant en évidence la formation interfaciale de SiO_2 lors de la réalisation d'un dépôt de Ta_2O_5 ¹⁸.

Bien que permettant d'assurer une interface de bonne qualité entre le substrat et la couche d'oxyde *high-k*, l'oxyde de silicium handicape la valeur de l'épaisseur équivalente d'oxyde atteinte. En effet, pour des capacités en série, la capacité totale obéit à la relation :

$$\frac{1}{C_{Tot}} = \frac{1}{C_{Interface}} + \frac{1}{C_{High-k}} \quad (\text{Eq. I.5})$$

- Où
- $C_{interface}$: capacité de la couche interfaciale de SiO_2 ,
 - C_{High-k} : capacité de la couche de matériau *high-k*.

D'après (Eq. I.4), il apparaît donc que l'épaisseur équivalente d'oxyde atteignable est augmentée de l'épaisseur d'une couche interfaciale :

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{High-k}} \cdot e_{High-k} + e_{Interface} \quad (\text{Eq. I.6})$$

Cela justifie la nécessité de maîtriser parfaitement la qualité de l'interface *high-k*/Si.

Deux solutions sont envisageables pour éviter la formation d'oxyde de silicium interfacial. La première consiste à employer des oxydes *high-k* monocristallins épitaxiés sur silicium. Cette technique permet de bénéficier des constantes diélectriques plus élevées des matériaux cristallins, d'avoir une interface abrupte avec le substrat et d'atteindre des EOT très faibles. Cependant, le choix du matériau *high-k* est restreint par la nécessité d'avoir un faible désaccord de maille avec le substrat. D'autre part, la réalisation de tels films nécessite des techniques complexes impliquant des investissements industriels extrêmement lourds.

Une autre alternative consiste à conserver un matériau amorphe, plus simple à élaborer, et se concentrer sur la possibilité de consommer cet oxyde interfacial au profit de la formation d'un matériau *high-k*. Cette approche a l'avantage de conserver des techniques d'élaboration simples et de profiter d'une interface du type SiO₂/Si aux propriétés intéressantes.

I-3-4 La tendance des silicates

Au même titre que les oxydes, certains silicates ont été étudiés dans le cadre des *high-k*. L'intérêt qu'ils présentent est double. Ils laissent en effet entrevoir une stabilité thermodynamique accrue vis-à-vis du silicium, d'une part, et de l'atmosphère, d'autre part. De plus, la démocratisation de techniques telles que l'ALD (Atomic Layers Deposition) rend envisageable la formation de matériaux poly-cationiques.

Dans cette optique, les éléments Y, La, Pr et Lu ont été utilisés pour l'élaboration de silicates. Cependant à partir de ces cations trivalents, la formation du silicate s'interrompt lors de l'obtention d'un composé défini sans pour autant impliquer l'intégralité du silicium

interfacial^{19, 20}. Par conséquent, la formation de ces matériaux est délicate et nécessite de parfaitement maîtriser le rapport M/SiO_2 ²¹.

En raison des résultats prometteurs obtenus dans le cas de HfO_2 et ZrO_2 , des recherches ont également été effectuées sur la formation de silicates de hafnium et de zirconium. En particulier, alors que les traitements thermiques auxquels est soumis l'oxyde de grille provoquent la cristallisation de HfO_2 et ZrO_2 , l'utilisation de silicates permet, par exemple, de repousser la température de cristallisation²².

Cependant, un problème qui subsiste encore à ce jour concerne la démixtion du silicate²³. Une solution possible consiste à nitrurer le silicate afin de le stabiliser²⁴. Cette étape supplémentaire rend compatible le matériau, en particulier le silicate de hafnium, avec le processus de fabrication des transistors.

La solution actuellement la plus aboutie revient à Intel, qui commercialise en 2008 ses premiers transistors embarquant un matériau *high-k*. Ceux-ci sont à base de silicate de hafnium nitruré déposé par ALD. Cependant, la nitruration provoque une réduction de la largeur de la bande interdite et des décalages de bandes. Cette modification expose le silicate nitruré à des courants de fuite plus importants que dans le silicate pur²⁵. Par conséquent, il ne peut représenter qu'une solution temporaire et n'est, dans l'état actuel, pas adapté aux générations futures de transistors.

I-4 Le choix du baryum

I-4-1 Les applications du baryum en microélectronique

Le baryum est employé en microélectronique, principalement dans l'élaboration des titanates de baryum. Ce composé polycationique, en raison de sa structure pérovskite, présente une constante diélectrique très élevée. Toutefois, les pérovskites en général présentent certaines limitations : des courants de fuite élevés (en raison de décalages de bandes avec le silicium inappropriés) et une forte dépendance de la capacité en fonction de la température et de la tension appliquée. Pour ces raisons, le titanate de baryum et les autres oxydes de structure pérovskite ne sont actuellement pas aptes à remplacer SiO_2 en tant

qu'oxyde de grille. Leurs applications se trouvent dans l'élaboration de condensateurs plans employés par exemple dans les mémoires DRAM.

Le baryum est également impliqué dans la réalisation de matériaux supraconducteurs à haute température, tels que YBaCuO. Contrairement aux supraconducteurs conventionnels dont la température critique est extrêmement basse (par exemple, $T_c(\text{Hg}) = 4.15 \text{ K}$), la résistivité des supraconducteurs haute température YBaCuO disparaît en dessous de 90 K environ. Les développements actuels visent à repousser cette température critique afin de pouvoir utiliser ces matériaux couramment, le but étant de pouvoir les inclure dans la conception de dispositifs électroniques ultra-rapides et à faible consommation ²⁶.

La réalisation de tels matériaux a été accompagnée du développement de techniques de dépôt. En particulier pour le baryum, la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) ^{27, 28, 29}, la MBE (Molecular Beam Epitaxy) ³⁰ ou l'ALD (Atomic Layer Deposition) ^{31, 32, 33} ont été couramment sollicitées et peuvent être réemployées pour la croissance de nouveaux composés.

I-4-2 La réactivité interfaciale des composés de Ba sur SiO₂

De précédentes études portant sur l'élaboration de dépôts de baryum ont mis en évidence sa réactivité envers le silicium et l'oxyde de silicium. En particulier, *Kilian et al* ³⁴ montrèrent qu'il est possible de faire diffuser du baryum dans une couche d'oxyde de silicium grâce à un traitement thermique approprié. De plus, la consommation d'une couche d'oxyde de silicium a été mise en évidence lors de la croissance de films de titanate de baryum par MBE sous de faibles pressions d'oxygène ³⁵. Ces résultats révèlent la forte réactivité du baryum vis-à-vis de l'oxyde de silicium et permettent d'envisager une réaction contrôlée consommant une couche interfaciale de SiO₂ tout en menant à la formation voulue d'un composé polycationique regroupant le baryum et le silicium.

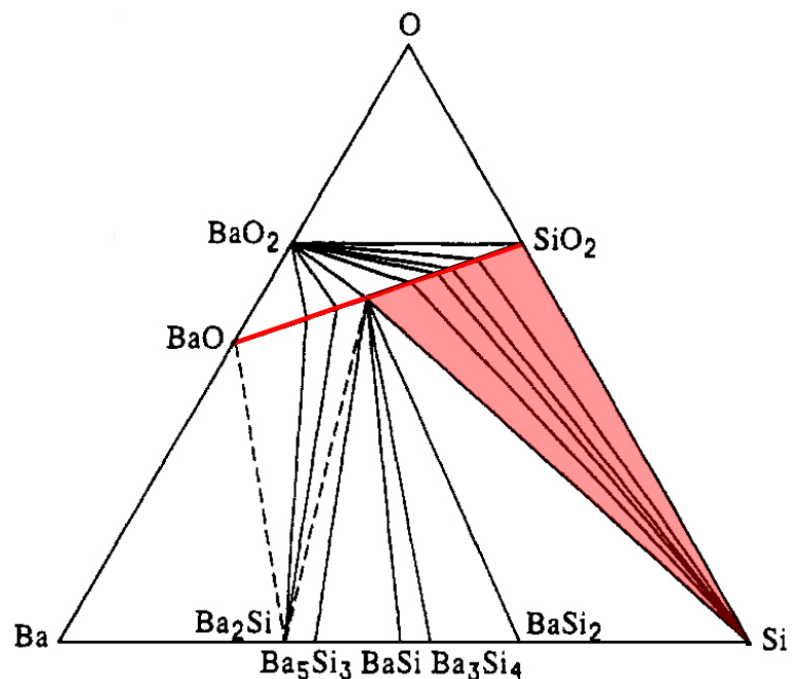
I-4-3 Possibilité de former un silicate

La possibilité thermodynamique de former un silicate de baryum massif à partir des éléments Ba, O et Si a été étudiée par *Yuan et Williams* ³⁶. D'après la comparaison des

enthalpies libres de formation dans les conditions normales de température et de pression, cette étude révèle qu'en présence d'oxygène, de baryum et de silicium, la formation de silicates de baryum est favorisée par rapport aux oxydes monocationiques ou aux siliciures (Fig. I.7a). Ceci est confirmé par le diagramme ternaire Ba-Si-O qui indique la possibilité de former divers silicates de baryum (Fig. I.7b). De plus, en présence d'un excès de silicium par rapport à O et Ba, un équilibre entre le silicate et le silicium se crée. Cela montre que dans des conditions appropriées, il serait possible de maintenir le silicate au contact du silicium sans provoquer la formation de composés parasites tels qu'un siliciure de baryum.

| Phase | Enthalpie libre de formation (kJ.mol ⁻¹) |
|---|--|
| BaO | -553 |
| Ba ₂ Si | -108* |
| Ba ₅ Si ₃ | -316* |
| BaSi | -757 |
| Ba ₃ Si ₄ | -349* |
| BaSi ₂ | -154 |
| Ba ₄ SiO ₆ | -3249 |
| Ba ₃ SiO ₅ | -2710 |
| Ba ₂ SiO ₄ | -2287 |
| BaSiO ₃ | -1622 |
| Ba ₂ Si ₃ O ₈ | -4184 |
| Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ | -10975* |
| Ba ₃ Si ₅ O ₁₃ | -6771* |
| BaSi ₂ O ₅ | -2547 |
| BaSi ₄ O ₉ | -4401* |

(a)



(b)

Fig. I.7 – (a) Enthalpies libres de formation (kJ.mol⁻¹) des phases du système Ba-Si-O à 298 K sous 1 atm. Les valeurs suivies de * sont des valeurs estimées. (b) Diagramme ternaire Ba-O-Si aux CNTP³⁶. Sur la ligne BaO-SiO₂ se trouvent les silicates de Ba₄SiO₆ à BaSi₄O₉. La zone rouge montre qu'un excès de Si peut conduire à un équilibre entre le silicate et le silicium.

L'observation du diagramme de phases binaire BaO/SiO₂ montre que différentes phases de silicate de baryum sont stables à des températures supérieures à 1300 °C (Fig. I.8). Bien que le comportement d'un matériau massif puisse différer de celui d'un film mince, ces propriétés permettent d'envisager la formation de films minces de silicates de baryum, stables au contact d'un substrat de silicium et suffisamment résistants pour supporter des recuits à haute température.

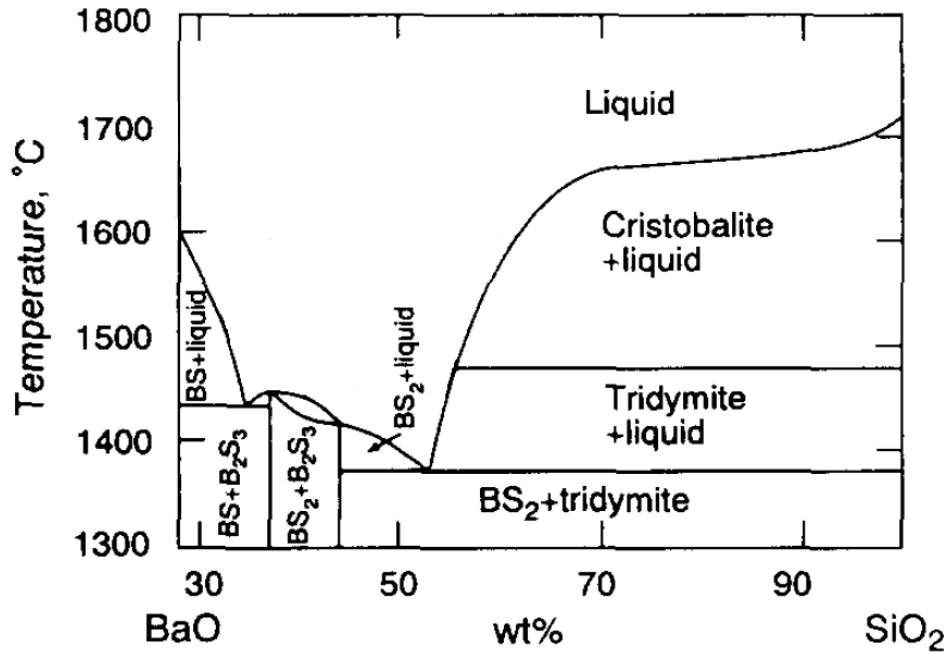


Fig. I.8 – Diagramme binaire du système BaO/SiO₂, d'après ³⁷.

Dans ce contexte, la formation de silicate de baryum présente un intérêt particulier. De plus, le baryum est déjà employé sous forme de couches minces. A ce titre, de nombreuses techniques promettent de pouvoir obtenir des films de baryum (MBE, ALD, Liquid Injection CVD ...). Enfin, la réalisation de couches minces de silicates de baryum n'a encore jamais été étudiée.

Bibliographie

- ¹ M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve and E.L. Garfunkel , “Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits”, *Journal of Applied Physics* 90/5 (2001) 2057-2121.
- ² G.E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits”, *Electronics* 38/8 (1965).
- ³ “International technology roadmap for semiconductors : 2004 update. Process integration, devices, and structures”, (2004).
- ⁴ F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot and F. Sirotti, “Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997) 148-155.
- ⁵ E. Cartier, “Characterization of the hot-electron-induced degradations in thin SiO₂ gate oxides”, *Microelectron. Reliab.* 38/2 (1998) 201-211.
- ⁶ “International technology roadmap for semiconductors : 2004 Edition. Process integration, devices, and structures”, (2007).
- ⁷ D.A. Buchanan, “Scaling the gate dielectric: Materials, integration, and reliability”, *IBM J. Res. Develop.* 43/3 (1999) 245-264.
- ⁸ G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony, “High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations”, *Journal of Applied Physics* 89/ 10 (2001) 5243-5275.
- ⁹ J. Kwo, M. Hong, B. Busch, D.A. Muller, Y.J. Chabal, A.R. Kortan, J.P. Mannaerts, B. Yang, P. Ye, H. Gossmann, A.M. Sergent, K.K. Ng, J. Bude, W.H. Schulte, E. Garfunkel and T. Gustafsson, “Advances in high k gate dielectrics for Si and III–V semiconductors”, *Journal of Crystal Growth* 251 (2003) 645-650.

-
- ¹⁰ J. Robertson, “Interfaces and defects of high-K oxides on silicon”, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 283-293.
- ¹¹ J. Robertson, “Band structures and band offsets of high-k dielectrics on Si”, *Applied Surface Science* 190 (2002) 2-10.
- ¹² J. Zachariae and H. Pfnür, “Growth conditions, stoichiometry, and electronic structure of lattice-matched SrO/BaO mixtures on Si(100)”, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 075410.
- ¹³ A. Brevet, L. Imhoff, M.C. Marco de Lucas, B. Domenichini and S. Bourgeois, “Angle resolved X-ray photoemission spectroscopy double layer model for in situ characterization of metal organic chemical vapour deposition nanometric films”, *Thin Solid Films* 515/16 (2007) 6407-6410.
- ¹⁴ L. Xie, Y. Zhao, M.H. White, “Interfacial oxide determination and chemical/electrical structures of HfO₂/SiO_x/Si gate dielectrics”, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 2071-2077.
- ¹⁵ B.W. Busch, W.H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, W. Qi, R. Nieh, and J. Lee, “Oxygen exchange and transport in thin zirconia films on Si(100)”, *Phys. Rev. B* 62/20 (2000) R13290-R13293.
- ¹⁶ B.W. Busch, J. Kwo, M. Hong, J.P. Mannaerts, B.J. Sapjeta, W.H. Schulte, E. Garfunkel and T. Gustafsson, “Interface reactions of high-k Y₂O₃ gate oxides with Si”, *Applied Physics Letters* 79/15 (2001) 2447-2449.
- ¹⁷ C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, “Tantalum pentaoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications”, *Materials Science and Engineering* R22 (1998) 269-322.
- ¹⁸ G.B. Alers, D.J. Werder, Y. Chabal, H.C. Lu, E.P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson and R.S. Urdahl, “Intermixing at the tantalum oxide/silicon interface in gate dielectric structures”, *Applied Physics Letters* 73/11 (1998) 1517-1519.

-
- ¹⁹ M. Copel, E. Cartier, and F.M. Ross, “Formation of a stratified lanthanum silicate dielectric by reaction with Si(001)”, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1607-1609.
- ²⁰ R.M.C. de Almeida, I.J.R. Baumvol, “Reaction-Diffusion in high-k dielectrics on Si“, *Surface Science Reports* 49 (2003) 1-114.
- ²¹ G. Lupina, T. Schroeder, J. Dabrowski, Ch. Wenger, A. Mane, G. Lippert, H.-J. Müssig, P. Hoffmann and D. Schmeisser, “Praseodymium silicate layers with atomically abrupt interface on Si(100)”, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 092901.
- ²² P. Lysaght, B. Foran, S. Stemmer, G. Bersuker and J. Bennett, “Thermal response of MOCVD hafnium silicate”, *Microelectronic Engineering* 69 (2003) 182-189.
- ²³ J. Kim and K. Yong, “Conformal growth and characterization of hafnium silicate thin film by MOCVD using HTB (hafnium tertra-tert-butoxide) and TDEAS (tetrakis-diethylamino silane)”, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) 391-395.
- ²⁴ J. Zhu, Z.G. Liu¹ and Y. Feng, “Thermal stability and electrical properties of pulsed laser-deposited Hf-silicate thin films for high-k gate dielectric applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 3051–3056
- ²⁵ S. Sayan, N.V. Nguyen, J. Ehrstein, J.J. Chambers, M.R. Visokay, M.A. Quevedo-Lopez, L. Colombo, D. Yoder, I. Levin, D.A. Fischer, M. Paunescu, O. Celik, and E. Garfunkel, “Effect of nitrogen on band alignment in HfSiON gate dielectrics”, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 212905.
- ²⁶ S. Tanaka, “Reviews, prospects and concluding remarks. Materials needs for applications”, *Physica C* 282-287 (1997) xxxi-xxxix.
- ²⁷ H. Nagai, Y. Yoshida, Y. Ito, S. Taniguchi, I. Hirabayashi, N. Matsunami and Y. Takai, “Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-y} films by metal organic chemical vapour deposition using liquid-state nonfluorinated sources”, *Supercond. Sci. Technol.* 10 (1997) 213-217.

²⁸ B.C. Richards, S.L. Cook, D.L. Pinch, G.W. Andrews, G. Lengeling, B. Schulte, H. Jürgensen, Y.Q. Shen, p. Vase, T. Freltoft, C.I.M.A. Spee, J.L. Linden, M.L. Hitchman, S.H. Shamlan, A. Brown, “MOCVD of high quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films using a fluorinated barium precursor”, *Physica C* 252 (1995) 229-236.

²⁹ M.R. Hill, J.J. Russell, N.K. Roberts, R.N. Lamb, “Novel monomeric barium complexes as volatile precursors for chemical vapour deposition”, *Polyhedron* 26 (2007) 493-507.

³⁰ R.A. McKee, F.J. Walker, J.F.L. Conner, E.D. Specht and D. E. Zelmon, “Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon”, *Appl. Phys. Lett.* 59/7 (1991) 782-784.

³¹ S. Yamamoto, A. Kawaguchi, K. Nagata, T. Hattori, S. Oda, “Atomic layer-by-layer epitaxy of oxide superconductors by MOCVD”, *Applied Surface Science* 112 (1997) 30-37.

³² M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, S. Väyrynen and E. Rauhala, “Atomic Layer Deposition of BaTiO_3 Thin Films – Effect of Barium Hydroxide Formation”, *Chemical Vapor Deposition* 13 (2007) 239-246.

³³ T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala and M. Leskelä, “Synthesis and characterisation of cyclopentadienyl complexes of barium: precursors for atomic layer deposition of BaTiO_3 ”, *Dalton Trans.* 8 (2004) 1181-1188.

³⁴ G. Kilian, M. Rommel, W. Pamler, E. Unger, A. Höpfner, B.O. Kolbesen, “Some aspects of the high-temperature behavior of bismuth, strontium and barium on silicon surfaces studied by total reflection X-ray fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 2313-2319.

³⁵ K. Kubo, M. Kiyohara, K. Shimoyama and K. Yamabe, “Si/SiO₂ interface attack during metal oxide growth under low oxygen pressure”, *Applied Surface Science* 216 (2003) 307-311.

³⁶ H. Yuan and R.S. Williams, “Solid-Phase Equilibria for Metal-Silicon-Oxygen Ternary Systems. 1. Mg, Ca, Sr, and Ba”, *Chem. Mater.*, 2/6 (1990) 695-700.

³⁷ J.D. Frantza and B.O. Mysen, “Raman spectra and structure of BaO-SiO₂, SrO-SiO₂ and CaO-SiO₂ melts to 1600°C”, *Chemical Geology* 121 (1995) 155-176.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| II-1 Elaboration de revêtements par évaporation de baryum | 34 |
| II-1-1 Le getter de baryum | 34 |
| II-1-2 Protocole de dépôt | 34 |
| II-2 Elaboration des dépôts par MOCVD | 36 |
| II-2-1 Technique d'obtention de dépôts par voie chimique | 36 |
| II-2-1-1 Le principe des dépôts pour la CVD | 36 |
| II-2-1-2 La technique MOCVD..... | 36 |
| II-2-1-3 Principe et mécanisme de dépôt | 37 |
| II-2-1-4 Cahier des charges du précurseur | 38 |
| II-2-2 Choix et caractérisation du précurseur Ba(TMHD)₂tetraglyme | 38 |
| II-2-2-1 Choix du précurseur..... | 38 |
| II-2-2-2 Sensibilité à l'humidité du Ba(TMHD) ₂ tetraglyme..... | 42 |
| II-2-2-3 Comportement en température du précurseur Ba(TMHD) ₂ tetraglyme | 43 |
| II-3 Techniques de caractérisation des revêtements | 44 |
| II-3-1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en incidence normale et résolue angulairement (AR-XPS) | 44 |
| II-3-1-1 Présentation générale | 44 |
| II-3-1-2 Information chimique | 45 |
| <i>II-3-1-2-1 Cas de la transition Si 2p</i> | 46 |
| <i>II-3-1-2-2 Cas de la transition O 1s</i> | 49 |
| <i>II-3-1-2-3 Cas de la transition Ba 4d</i> | 49 |
| <i>II-3-1-2-4 Le cas particulier des silicates</i> | 50 |

| | |
|---|-----------|
| II-3-1-3 AR-XPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)..... | 51 |
| II-3-1-4 Le matériel utilisé | 52 |
| II-3-1-5 Traitement des spectres..... | 53 |
| II-3-2 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons..... | 54 |
| II-3-2-1 Emission de lumière | 54 |
| II-3-2-2 Monochromatisation de la lumière | 54 |
| II-3-2-3 La ligne SGM1 sur ASTRID | 54 |
| II-3-3 Microscopie électronique en transmission (MET)..... | 55 |
| II-3-4 Microscopie à force atomique (AFM)..... | 56 |
| II-3-5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)..... | 58 |
| II-3-6 Caractérisations électriques | 59 |
| II-4 Dispositifs d'élaborations et de caractérisation <i>in-situ</i> | 60 |
| II-4-1 Description du dispositif expérimental à Aarhus | 60 |
| II-4-2 Description du dispositif expérimental à Dijon | 61 |
| II-4-3 Description du réacteur CVD..... | 62 |
| II-4-3-1 La chambre d'élaboration CVD | 62 |
| II-4-3-2 Création d'un système de chauffage adapté au précurseur..... | 63 |
| Bibliographie..... | 65 |

Dans ce chapitre, sont décrites les techniques d'évaporation et de dépôt par voie chimique utilisées pour l'élaboration des films minces. En raison de l'intérêt qu'elles présentent pour ce travail, un accent particulier est ensuite mis sur les techniques de spectroscopie de photoélectrons, utilisées *in-situ* pour la caractérisation des échantillons. La présentation de techniques complémentaires, telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), sera suivie d'une brève présentation des caractérisations électriques qui ont été entreprises.

II-1 Elaboration de revêtements par évaporation de baryum

II-1-1 Le getter de baryum

La source de baryum utilisée est un ruban getter généralement utilisé comme source. Il est fourni par la société SAES Getters (Fig. II.1). En raison de son importante réactivité, le baryum est ici allié à de l'aluminium dans une gouttière en acier, soigneusement isolé de l'extérieur. A l'origine employés dans les tubes cathodiques afin d'y assurer un pompage passif, les getters de baryum sont portés à haute température, par induction, afin de libérer spontanément la totalité du baryum qu'ils contiennent.

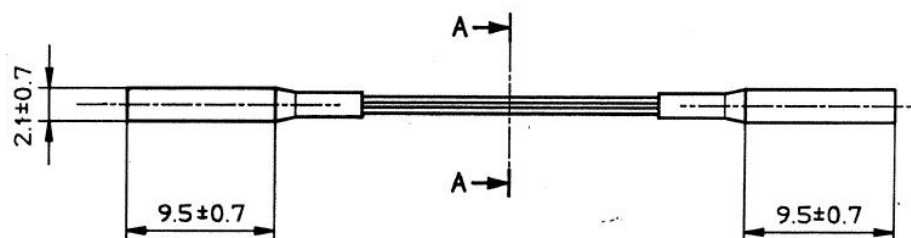


Fig. II.1 – Schéma du ruban de baryum, ref : ST2/FR/25 FT2 10+10.

II-1-2 Protocole de dépôt

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du ruban getter est détournée. Afin de pouvoir libérer progressivement le baryum, le ruban est chauffé par effet Joule. Après introduction sous vide, la source de Ba est dégazée afin d'éliminer toute trace de polluants. Une fois cette étape effectuée, il est possible, par une courte élévation de la température, de

provoquer l'ouverture de la gouttière d'acier. Cette opération rend la source opérationnelle. Par précaution, la source est systématiquement chauffée avant un dépôt, afin d'éliminer toute trace de pollution. La vitesse d'évaporation du baryum est alors contrôlée en modulant le courant aux bornes du ruban. La source de baryum est calibrée à l'aide d'une microbalance à quartz disposée en vis-à-vis de la source, dans le plan de l'échantillon (Fig. II.2). Le principe de cette balance est simple : la quantité de baryum atteignant la surface du quartz entraîne une diminution proportionnelle de sa fréquence naturelle de résonance, rendant possible l'estimation de la vitesse de dépôt. Des vitesses faibles sont choisies, de l'ordre de $0,01 \text{ nm.s}^{-1}$, de façon à ne pas limiter les processus d'organisation à la surface du substrat par un apport de matière trop rapide ¹.

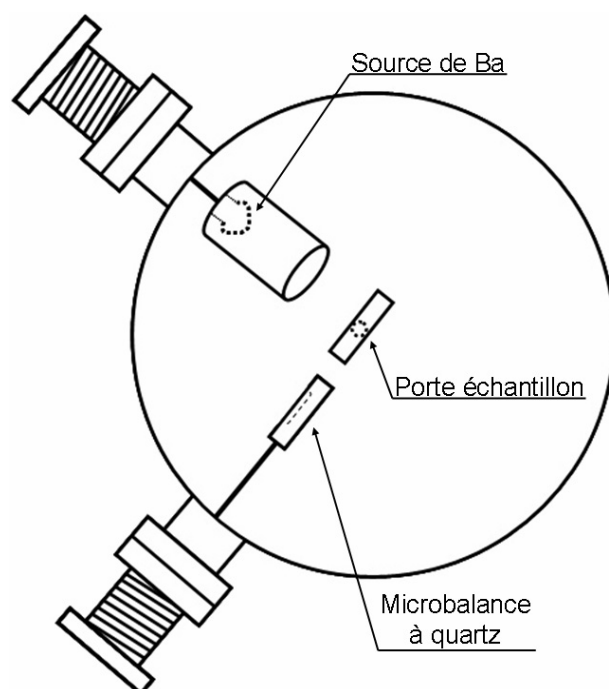


Fig. II.2 – Schéma du dispositif d'évaporation dans l'enceinte de préparation.

Le protocole choisi a permis de déposer de manière reproductible du baryum. Cependant, l'analyse élémentaire des films de baryum a révélé, la présence de traces d'aluminium et de strontium (Tab. II.1), ces éléments étant présents dans le ruban.

| Espèce | Distribution |
|--------|--------------|
| Ba | 88 % |
| Sr | 5 % |
| Al | 7 % |

Tab. II.1 – Distribution moyenne des espèces déposées, estimée par XPS

II-2 Elaboration des dépôts par MOCVD

II-2-1 Technique d'obtention de dépôts par voie chimique

II-2-1-1 Le principe des dépôts pour la CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à former un matériau solide stable à partir de la réaction et/ou la décomposition de réactifs gazeux, dans un milieu activé par la chaleur, la lumière ou un plasma. Bien qu'étant connue depuis la fin du 19^{ème} siècle, la CVD n'est devenue une technique largement exploitée qu'à partir des années 1970 dans l'industrie microélectronique. Elle est essentiellement employée pour l'élaboration de revêtements de protection et de films minces.

De nombreux paramètres influent sur la croissance : le type de précurseur, la concentration en précurseur, le flux gazeux, la température du substrat, la pression, la durée du dépôt, le type de réacteur... Le choix de ces paramètres est important car il permet de contrôler la vitesse de dépôt, la microstructure, la composition, la stoechiométrie et l'adhésion du film. De ce fait, il devient possible de contrôler les propriétés chimiques et physiques du film, ce qui fait de la CVD une technique extrêmement riche et adaptée pour toutes sortes d'applications.

II-2-1-2 La technique MOCVD

La méthode CVD présente un nombre élevé de variantes en fonction de la pression de travail, du type de précurseur, du système de production des gaz ou de la méthode

d'activation. Parmi ces variantes, la technique MOCVD repose sur l'emploi de précurseurs organométalliques. Ces précurseurs ayant des températures de décomposition inférieures à celles de précurseurs CVD classiques, cela permet d'abaisser la température d'élaboration des films. Cet avantage est à ajouter aux caractéristiques propres à la CVD, à savoir une bonne reproductibilité, la possibilité de traiter des formes complexes ainsi que le contrôle de la vitesse de croissance et de la structure.

II-2-1-3 Principe et mécanisme de dépôt

Un dispositif CVD s'articule autour de trois parties, respectivement chargées de la production des vapeurs de précurseur, de la réaction chimique et de l'évacuation des résidus. L'obtention de films par CVD découle de réactions complexes des précurseurs gazeux au contact ou à proximité de la surface d'un substrat chauffé. Lors d'un dépôt on distingue les étapes suivantes (Fig. II.3) ²:

1. production de précurseur gazeux,
2. transport du précurseur gazeux vers l'enceinte de réaction,
3. formation d'une phase intermédiaire par réaction en phase gazeuse du précurseur :
 - a. à une température supérieure à la température de décomposition des sous espèce, une réaction homogène en phase gazeuse se produit. Cela entraîne la formation de poudre qui se dépose sur le substrat. Elle peut alors agir comme site de cristallisation. Les résidus de réaction en phase gazeuse sont évacués,
 - b. à une température inférieure à la température de dissociation de la phase intermédiaire, la diffusion/convection des espèces intermédiaires à travers la couche limite est observée.

Les espèces intermédiaires sont ensuite soumises aux étapes suivantes :

4. adsorption des réactifs gazeux sur le substrat chauffé et début de la réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, formation du dépôt et des produits de réaction,
5. diffusion des espèces déposées vers des sites préférentiels de croissance et croissance du film,
6. élimination des produits de réaction par diffusion ou convection,
7. transport des produits de réaction et du précurseur n'ayant pas réagi en dehors du réacteur.

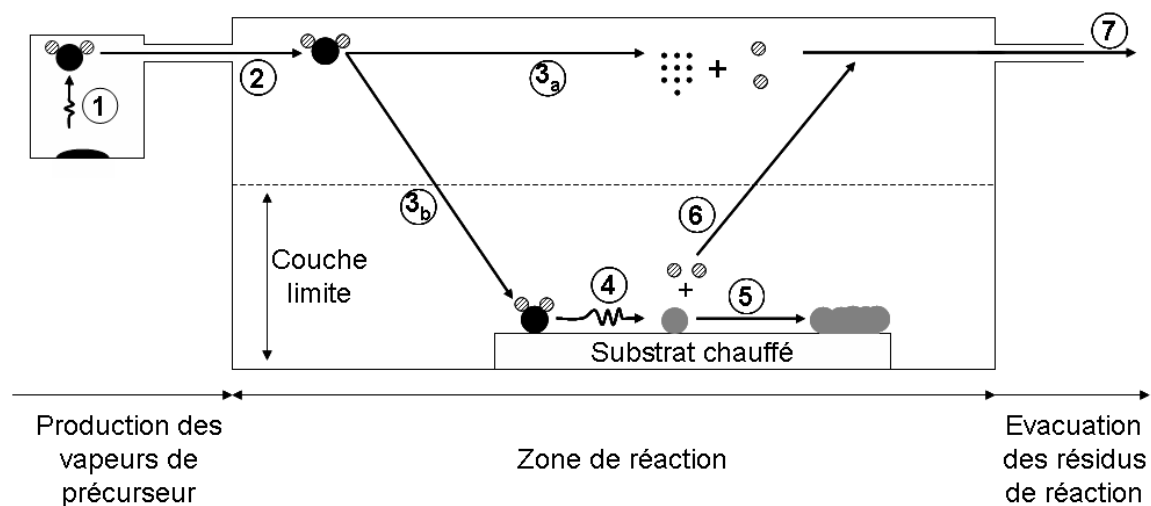


Fig. II.3 – Schéma de principe des étapes de formation d'un film par dépôt CVD.

II-2-1-4 Cahier des charges du précurseur

Les précurseurs utilisés pour la technique MOCVD sont des complexes métalorganiques. Cela signifie qu'ils ne possèdent pas véritablement de liaison métal-carbone. Ils sont de la forme MA_y où M désigne un métal de valence y et A un ligand coordonné à M. Les ligands, en délocalisant une partie de leur densité électronique sur le cation, forment des liaisons de valence avec celui-ci. On exige d'un précurseur organométallique les propriétés suivantes :

- la stabilité à température ambiante,
- une faible température de vaporisation,
- une pression de vapeur élevée,
- la stabilité en phase vapeur.

II-2-2 Choix et caractérisation du précurseur $Ba(TMHD)_2$ tetraglyme

II-2-2-1 Choix du précurseur

Le choix du précurseur organométallique représente le véritable enjeu dans l'élaboration de films CVD à base de baryum. En effet, l'ion Ba^{2+} présente un diamètre exceptionnellement élevé de 149 pm^3 . De par sa charge, il est possible d'adjoindre seulement deux ligands au cation. Il n'est donc pas évident de saturer l'atome central de ligands. Cette

contrainte rend difficile la production de précurseurs de baryum vaporisables. De plus l'atome central de baryum tend à compenser un manque d'électrons (acide de Lewis) par oligomérisation, en multipliant les liaisons ioniques avec les ligands. Cela a pour effet de réduire l'encombrement stérique et d'annuler la volatilité des ligands. Ces obstacles, ainsi que la nécessité pour l'industrie microélectronique de posséder des précurseurs efficaces, expliquent la grande variété de ligands développés pour le baryum ⁴.

On peut néanmoins distinguer deux grandes familles en fonction de la présence ou non de fluor dans le ligand (Fig. II.4).

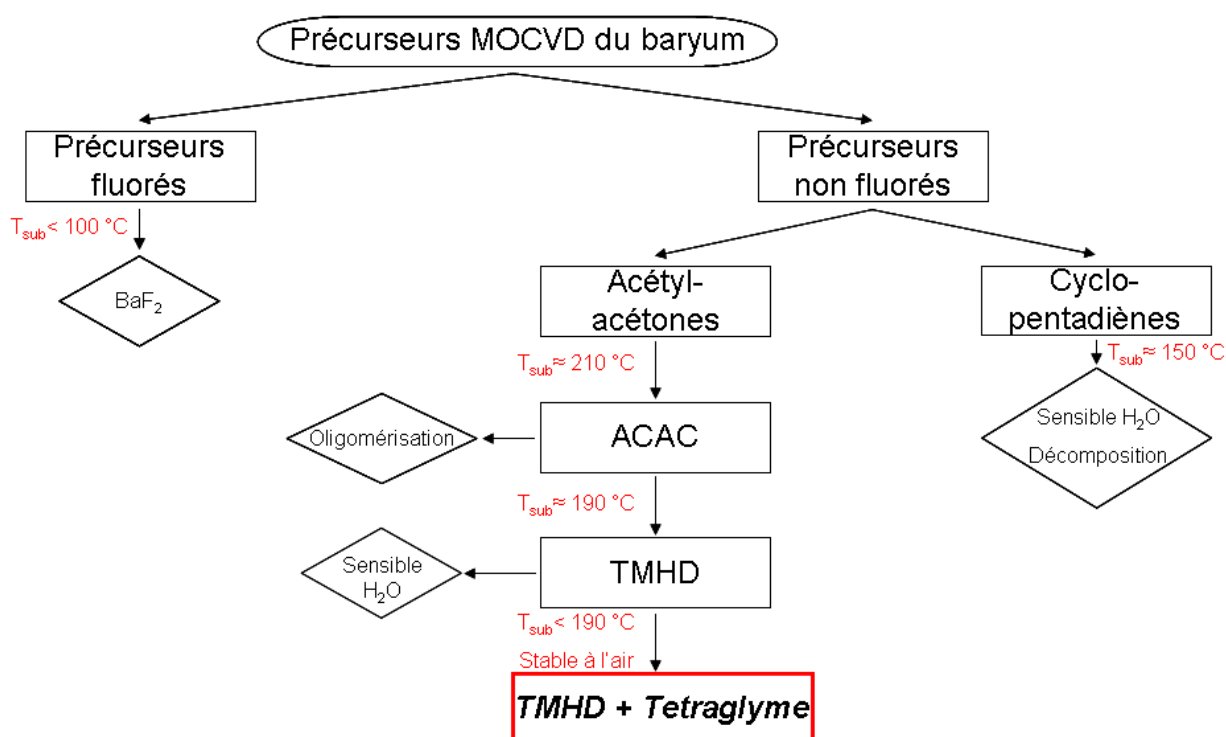


Fig. II.4 – Différents précurseurs de baryum permettant la réalisation de dépôts CVD.

Dans le cas d'un précurseur fluoré, le fluor remplace l'hydrogène dans les chaînes d'hydrocarbures du ligand. L'intérêt est de réduire les possibilités de former des liaisons hydrogène et d'augmenter ainsi l'encombrement stérique tout en conservant une masse molaire contenue. Les précurseurs sont alors plus volatiles à basse température et plus stables en phase vapeur ⁵. Néanmoins, l'emploi de précurseurs fluorés provoque souvent la formation de BaF₂. Le traitement de la couche par de la vapeur d'eau est alors nécessaire pour dissocier le fluorure de baryum. En contrepartie, cela nuit, en termes de rugosité et densité, à

la qualité de la couche ⁶. Pour ces raisons, les précurseurs fluorés de baryum ont été écartés de la liste des candidats potentiels.

Parmi les précurseurs non fluorés, les candidats sérieux sont, d'une part, les acétylacétones et, d'autre part, les cyclopentadiènes. Les cyclopentadiènes présentent une température de sublimation intéressante, de l'ordre de 150 °C, et sont facilement vaporisables. En revanche, leurs applications sont très rares en raison de leur sensibilité à l'humidité élevée et de leur tendance à se décomposer en présence d'un gaz porteur lors du transport de la phase vapeur ⁷. Pour ces raisons, l'utilisation qui est faite de ces précurseurs se limite à l'élaboration par dépôts de couches atomiques successives (ALD) où il est plus facile d'isoler un précurseur des autres gaz ou précurseurs.

Pour toutes ces raisons le choix s'est orienté vers les acétylacétones. En particulier, le ligand pentane-2,4-dione (ACAC) est un candidat intéressant à travers le précurseur $\text{Ba}(\text{ACAC})_2$. Cependant, l'oligomérisation observée avec celui-ci écarte toute possibilité d'emploi pour ce genre d'applications ⁵. En effet, l'oligomérisation réduit la volatilité du précurseur, nécessitant des températures supérieures à 200 °C pour le sublimer. A ces températures, la décomposition du précurseur est trop importante pour pouvoir envisager son utilisation en CVD. Dans ce genre de situations, la solution consiste à augmenter l'encombrement stérique du ligand afin de diminuer le phénomène d'oligomérisation. C'est notamment le cas avec le ligand 2,2,6,6-tetraméthylheptane-3,5-dione (TMHD) auquel les quatre groupements méthyle confèrent une stabilité plus importante ⁵. Le précurseur résultant est le bis-2,2,6,6-tetraméthylheptane-3,5-dione de baryum ($\text{Ba}(\text{TMHD})_2$). Il se trouve sous forme solide et se sublime à des températures proches de 190 °C ⁸. Cependant, le phénomène d'oligomérisation n'est pas totalement éliminé et le précurseur peut se retrouver sous la forme du tétramère $[\text{Ba}(\text{TMHD})_2]_4$, nécessitant une température de 200°C pour se vaporiser ⁵. De plus, sa sensibilité à l'humidité rend sa manipulation délicate lors de son introduction dans le dispositif d'élaboration.

Les derniers développements dans le domaine des précurseurs organométalliques du baryum se sont portés sur l'ajout de bases de Lewis sur des précurseurs existants. L'objectif de ces molécules reste d'augmenter l'encombrement stérique, permettant ainsi de produire des précurseurs monomères stables ayant une température de sublimation intéressante. Bien qu'améliorant particulièrement les propriétés de stabilité à l'humidité et de sublimation par

rapport à $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$, les ajouts de bases de Lewis présentent, à leur défaveur, le risque de se dissocier lors de la phase de transport ⁹. A nouveau, un grand nombre d'ajouts a été développé dont les amines et les éthers de glycols. Afin d'éviter toute pollution à l'azote, les éthers de glycol dialkylés ont été privilégiés dans notre sélection. L'éther de glycol dialkylé le plus imposant a été choisi afin de fournir un encombrement stérique suffisant : c'est le tétraglyme, de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{CH}_3$. Le précurseur résultant est appelé $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$ tétraglyme (Fig. II.5). Il se présente sous forme solide, en poudre et a été fourni par la société *STREM*.

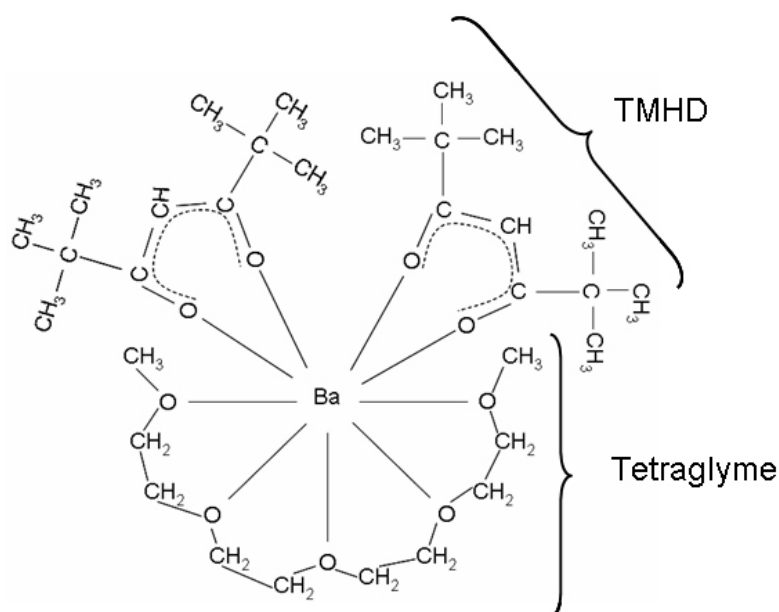


Fig. II.5 – Formule développée du $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$ tétraglyme.

Bien que le ligand TMHD et le précurseur $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$ soient bien connus ¹⁰, les données relatives au précurseur $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$ tétraglyme sont très rares. En effet, ce précurseur est peu répandu pour plusieurs raisons :

- le prix d'achat est très élevé,
- il est protégé par un brevet et est par conséquent impossible à reproduire en laboratoire,
- les dépôts de baryum sont en général réalisés par d'autres techniques se satisfaisant de précurseurs moins complexes ^{7, 11, 12}.

Quoique son comportement vis-à-vis de l'humidité ou de la température, soit prometteur, les propriétés de ce précurseur demandaient à être précisées. Avant son éventuelle utilisation, il s'est donc avéré nécessaire de le caractériser en détail.

II-2-2-2 Sensibilité à l'humidité du $Ba(TMHD)_2$ tetraglyme

L'ajout du tetraglyme au précurseur $Ba(TMHD)_2$ a, entre autres, pour but de stabiliser la molécule vis-à-vis de l'humidité. Pour analyser cette stabilité face à l'eau de l'air ambiant, le suivi de l'hydrolyse éventuelle de la molécule a été réalisé par spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée avec un dispositif *Bruker IFS 28* équipé d'une platine *Golden Gate ATR 10500*. Pour cela, l'évolution de la bande $-OH$ située vers 3300 cm^{-1} a été suivie au cours du temps (Fig. II.6).

Sur cette figure, il peut être constaté que l'évolution de la bande $-OH$ est mineure lors des cinq premières minutes. De plus, l'hydrolyse du précurseur qui est détectable au bout de ces cinq minutes initiales, se réalise en plusieurs heures. Cela indique que si le précurseur finit par être hydrolysé par la vapeur d'eau de l'air ambiant, il y résiste tout de même pendant un laps de temps suffisant pour permettre une introduction dans un dispositif sous vide. Enfin, il faut noter qu'aucune modification significative n'est observable sur le reste du spectre, indiquant une stabilité certaine de l'édifice. Cette stabilité permet donc d'envisager l'introduction du précurseur dans le dispositif MOCVD sans requérir une boîte à gants ou un conditionnement contraignant.

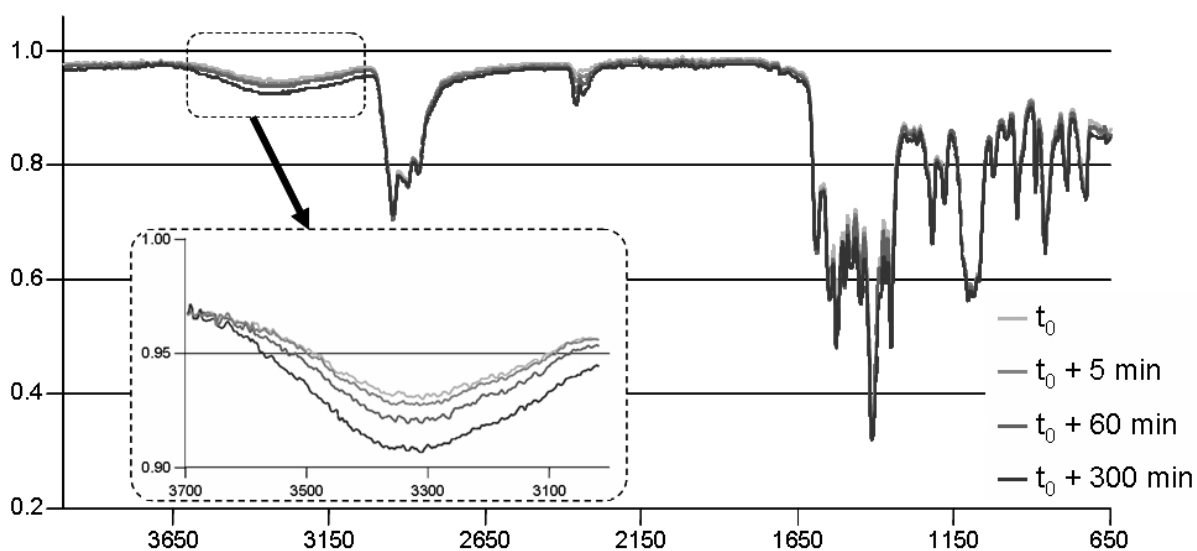


Fig. II.6 – Evolution de la bande $-OH$ suivie par spectroscopie infrarouge du $Ba(TMHD)_2$ tetraglyme.

II-2-2-3 Comportement en température du précurseur Ba(TMHD)₂ tétraglyme

L'observation du comportement du précurseur Ba(TMHD)₂ tétraglyme en température a été réalisée par analyse thermogravimétrique à l'aide d'une thermobalance *MTB 10-8 SETARAM* maintenue sous vide (10^{-5} mbar) afin de reproduire aussi fidèlement que possible les conditions de sublimation. Le précurseur est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 400 °C à une vitesse de 4 °C.min⁻¹ sous un balayage de N₂. Les résultats de cette expérience sont présentés figure II.7. Sur cette figure, deux pertes de masse respectivement situées entre 40 °C et 75 °C et entre 230 °C et 280 °C sont observables. La première perte de masse correspond à une perte de l'ordre de 30 % de la masse totale. Or, la molécule de tétraglyme ($M = 222 \text{ g.mol}^{-1}$) représente environ 30 % de la masse totale du précurseur ($M = 725 \text{ g.mol}^{-1}$). En outre, d'après *Inerowic et al*¹³ et *Drake et al*¹⁴, la molécule de tétraglyme se sépare du reste du précurseur à basse température, le précurseur se convertissant alors en Ba(TMHD)₂. La première partie de la courbe thermogravimétrique doit donc correspondre à cette réaction. On peut alors envisager que la seconde perte de masse corresponde à la sublimation du précurseur Ba(TMHD)₂ libéré des molécules tétraglyme.

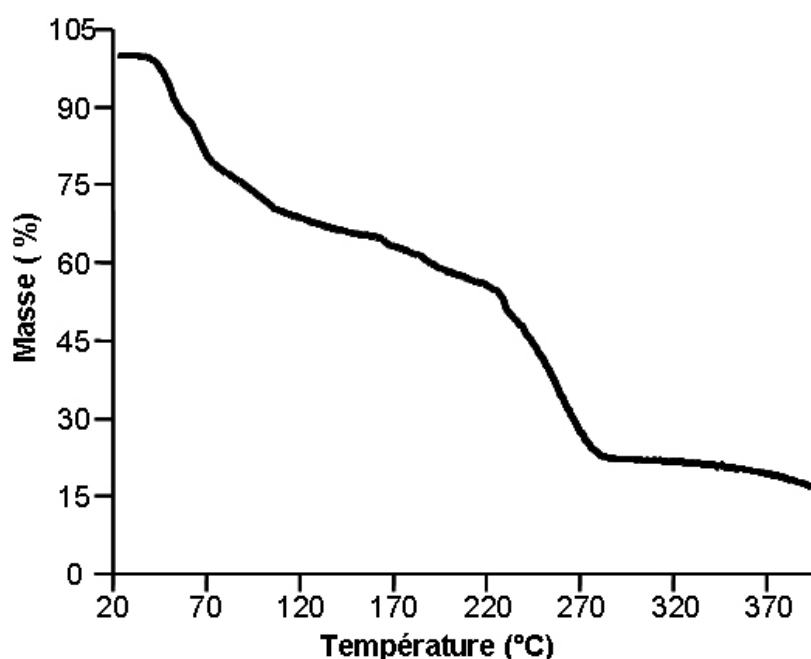


Fig. II.7 – Analyse de Ba(TMHD)₂tétraglyme, par ATG sous pression réduite de 4.10^{-4} mbar.

Ces observations permettent de conclure que le précurseur peut-être manipulé à l'air libre durant une courte période sans se dégrader. De plus, il semble possible de le sublimer à des températures inférieures à 300 °C. Cependant, cette sublimation se faisant à une température relativement élevée pour un précurseur organique, il est nécessaire de développer un dispositif spécifique, adapté à ces exigences et au réacteur CVD

II-3 Techniques de caractérisation des revêtements

Les caractérisations des échantillons ont principalement été accomplies par des techniques de spectroscopie de photoélectrons. Particulièrement adaptées pour l'analyse des couches ultraminces, elles permettent d'obtenir une information sur la composition élémentaire de l'échantillon mais aussi une information chimique, renseignant par exemple sur les degrés d'oxydation ou les liaisons chimiques apparaissant entre les différents éléments. Une description globale de ces techniques est présentée ici. Afin de confirmer l'interprétation de ces résultats mais aussi pour obtenir des informations complémentaires sur la qualité des surfaces et des interfaces, des analyses par des méthodes de microscopie et de spectrométrie de masse ont également été entreprises. Ces techniques sont présentées succinctement. Enfin, le principe de la caractérisation électrique des couches élaborées au cours de ce travail est présenté en fin de chapitre

II-3-1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en incidence normale et résolue angulairement (AR-XPS)

II-3-1-1 Présentation générale

La spectroscopie de photoélectrons est une technique d'analyse de surface. Elle repose sur l'interaction des photons avec la matière. L'irradiation, par des rayons X ou des UV, de la surface d'un matériau, peut entraîner son ionisation et l'éjection de photoélectrons. Chaque électron quitte l'atome avec de l'énergie cinétique. En raison de la conservation de l'énergie, la relation suivante peut être écrite :

$$E_c = h\nu - BE - \Phi_{sp} \quad (\text{Eq. II.1})$$

avec : h : constante de Planck,
 ν : fréquence de l'onde lumineuse,

BE : énergie de liaison de l'électron à l'atome,

Φ_{sp} : travail de sortie du spectromètre.

Cette interaction photon-matière, mise en évidence par Hertz et interprétée par Einstein, est appelée « effet photoélectrique ».

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui peuvent conduire à l'absorption de l'électron, c'est-à-dire la perte de son énergie cinétique. Ces processus d'absorption des électrons par la matière sont quantifiés à l'aide d'un paramètre, noté λ , appelé libre parcours moyen inélastique et qui représente l'inverse du coefficient d'absorption. La probabilité qu'a un électron, situé à une profondeur z , de ressortir du matériau est fonction de λ selon la relation :

$$p = \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (\text{Eq. II.2})$$

Il en résulte que 95% du signal détecté provient d'une épaisseur de matériau égale à $3 \cdot \lambda$. Cependant, la provenance de ce signal est très hétérogène puisque 63% du signal provient d'une épaisseur $1 \cdot \lambda$. Dans le cas d'un photoélectron Si 2p arraché de SiO_2 par la raie $K_{\alpha}(\text{Al})$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), le libre parcours moyen dans SiO_2 est de l'ordre de 3,8 nm. La profondeur maximale d'analyse est ainsi estimée à une dizaine de nanomètres.

Par la mesure du nombre et de l'énergie de liaison des électrons détectés, la spectroscopie de photoélectrons permet ainsi une analyse qualitative et quantitative de l'extrême surface de l'échantillon.

II-3-1-2 Information chimique

Les énergies de liaison des électrons des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène appelé « déplacement chimique », se traduit par des variations d'énergie de liaison. Les informations accessibles à partir de ce déplacement chimique concernent notamment la nature des liaisons chimiques et la variation des degrés d'oxydation.

II-3-1-2-1 Cas de la transition Si 2p

Dans le cas de la transition Si 2p, le signal du silicium métallique est normalement détecté à 99,3 eV pour la composante Si 2p_{3/2}¹⁵. Dans certaines conditions, un épaulement vers les plus faibles énergies de liaison peut être observé (Fig. II.8). Il est attribué au signal des atomes superficiels de silicium¹⁶. Ceux-ci présentent en effet des liaisons qui ne les relient pas à d'autres atomes de silicium : ce sont les liaisons pendantes. Ces électrons, plus faiblement liés, apparaissent alors à une énergie de liaison plus faible. Cet état de surface n'apparaît nettement que pour une surface parfaitement propre et structurée.

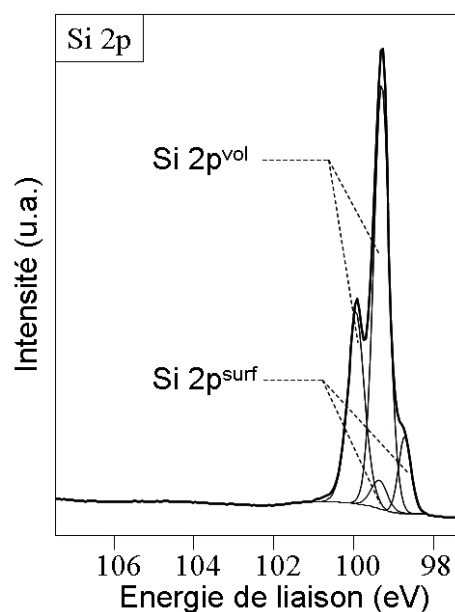


Fig. II.8 – Spectre SR-PES de la transition Si 2p d'une surface Si(100) propre.

Lorsque la surface de silicium est oxydée, l'apparition d'ions silicium positifs a pour conséquence de déplacer le signal initialement détecté à 99,3 eV vers les plus hautes énergies de liaison (Fig. II.9). En effet, la diminution du nombre d'électrons sur l'atome diminue les phénomènes d'écrantage sur l'électron émis et il en résulte une énergie de liaison apparente plus élevée. Ce déplacement étant d'autant plus marqué que le degré d'oxydation est élevé, il est possible, dans le cas du silicium notamment, de déterminer avec précision la nature et/ou la stoechiométrie de l'oxyde.

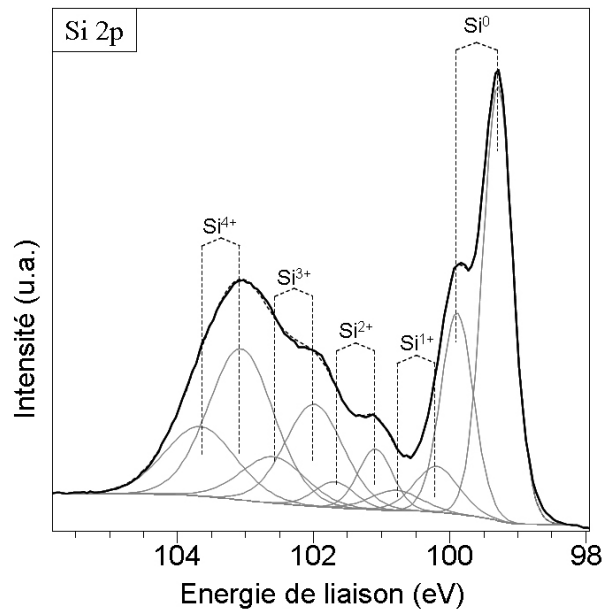


Fig. II.9 – Spectre SR-PES de la transition Si 2p d'une surface Si(100) oxydée.

Pour cela, dans le cadre de cette étude, la décomposition de la transition Si 2p a été réalisée en accord avec les valeurs déjà établies des écarts énergétiques dus au couplage spin-orbite (S.O.S.) et des rapports d'intensité entre les niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ ^{17, 18}. Les grandeurs établies par *Rochet et al.*¹⁹ (Tab. II.2) ont été utilisées pour la décomposition du massif relatif à l'oxyde de silicium.

| Paramètre | Si^0 | Si^{1+} | Si^{2+} | Si^{3+} | Si^{4+} | S.O.S | $2p_{3/2} : 2p_{1/2}$ |
|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------------------|
| Valeur | 99,3 eV | +0,9 eV | +1,8 eV | +2,7 eV | +3,6 eV | 0,6 eV | 2 : 1 |

Tab. II.2 – Paramètres de désomation de la transition Si 2p.

En outre, en considérant la proportion de chaque ion Si^{n+} dans l'oxyde de silicium, on peut déterminer la stoechiométrie x de la couche d'oxyde SiO_x à partir de l'expression :

$$x = 0.5 \cdot \frac{Si^{1+}}{Si_{Ox}} + 1 \cdot \frac{Si^{2+}}{Si_{Ox}} + 1.5 \cdot \frac{Si^{3+}}{Si_{Ox}} + 2 \cdot \frac{Si^{4+}}{Si_{Ox}} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Dans le cadre de l'étude des silicates, depuis quelques années, différents travaux rapportent des résultats obtenus par photoémission. La présence d'un silicate se traduit sur la transition Si 2p par l'apparition d'une composante spécifique dont la position énergétique évolue entre celles des composantes Si^{2+} et Si^{4+} . Le tableau II.3, établi d'après des références bibliographiques, rapporte en effet une position pouvant évoluer de 101.4 eV à 102.8 eV.

| Silicate | Energie de liaison de Si 2p (en eV) | Energie de liaison de O 1s (en eV) | Référence |
|-----------------|--|---|------------------|
| Hf | 102.8 | - | 20 |
| | ~101.8 | 531.0 – 531.8 <i>SiO₂</i> : 532.4 <i>HfO₂</i> : 530.2 | 21 |
| | 102.5 | - | 22 |
| Zr | 101.9 | 531.3 <i>SiO₂</i> : 532.7 <i>ZrO₂</i> : 530.0 | 23 |
| | ~102.0 | 530.8-531.5 <i>SiO₂</i> : 532.4 <i>ZrO₂</i> : 530.3 | 22 |
| Pr | 102.2 | 531.8 <i>SiO₂</i> : 533.5 <i>Pr₂O₃</i> : 530.3 | 24 |
| | 102.2 | 531.7 <i>SiO₂</i> : 533.3 <i>Pr₂O₃</i> : 530.3 | 25 |
| Y | 102.2 | 532.0 <i>SiO₂</i> : 533.0 <i>Y₂O₃</i> : 529.5 | 26 |
| Lu | 101.9 - 102.5 | 530.9 - 531.4 <i>Lu₂O₃</i> : 529.8 | 27 |
| Ba | 101.4 - 102.2 | 530.2 - 532 | 28 |

Tab. II.3 – Positions rapportées dans la bibliographie des composantes Si 2p et O 1s dans le cadre de la formation d'un silicate.

Ces différences de position seraient dues à la nature du deuxième plus proche voisin dans la liaison Si–O–M, c'est-à-dire à la nature du métal. Cependant, pour un même métal, la position de la composante silicate peut singulièrement varier. Cela pourrait indiquer une sensibilité à la concentration en atomes métalliques.

II-3-1-2-2 Cas de la transition O 1s

La transition O 1s peut revêtir également une grande importance dans l'analyse de films minces d'oxydes. En effet, il est aisé de distinguer la composante de l'oxyde de silicium, habituellement située entre 532.0 eV et 533.0 eV, des composantes relatives aux oxydes métalliques. En particulier, les oxydes des éléments des deux premières colonnes de la classification périodique sont couramment à une énergie de liaison nettement plus faible. Par exemple, les oxydes de Rb, Cs, Ca, et Sr induisent une transition O 1s ayant une énergie de liaison inférieure à 530,0 eV²⁹. Ce phénomène est spécialement marqué dans le cas du baryum, dont la composante a été relevée à 528,2 eV²⁹.

Par ailleurs, le tableau II.3 récapitule les positions énergétiques de la composante de l'oxygène rapportées dans la littérature dans le cadre de l'étude de différents silicates. Il apparaît que la composante du silicate est systématiquement située entre les composantes O–Si et O–M. Comme dans le cas de la transition Si 2p, la composante “silicate” de la transition O 1s n'est pas toujours observée à la même énergie. D'après les valeurs relevées dans le tableau II.3, elle évolue entre 530,2 eV et 532,0 eV.

II-3-1-2-3 Cas de la transition Ba 4d

L'analyse d'une surface de baryum à l'état métallique se traduit, sur le spectre XPS des niveaux Ba 4d, par l'apparition d'un doublet asymétrique vers les plus hautes énergies de liaison. Cette asymétrie, typique des éléments à l'état métallique, est la résultante de l'interaction que subissent les photoélectrons avec les électrons libres du métal³⁰. Les photoélectrons, freinés par cette interaction, apparaissent alors à une énergie de liaison plus élevée.

Cependant, dans quelques cas, le déplacement chimique engendré par l'oxydation d'un élément ne peut être expliqué par une modification simple des processus d'écrantage correspondant au nombre d'électrons présents autour du noyau. C'est le cas du baryum, pour lequel un déplacement vers les plus basses énergies de liaison apparaît lorsqu'il s'oxyde (Fig. II.10). Ce comportement a été étudié de nombreuses fois et son explication est sujette à controverses. D'une part, *Lampert et al*³¹ mettent en cause des phénomènes de relaxation complexes. D'autre part, *Hill et al*³² expliquent ce déplacement chimique négatif par la

modification du niveau de Fermi en fonction des conditions de formation de l'oxyde. Enfin, *Wertheim*³³ invoque une redistribution des électrons vers des orbitales extérieures, du fait de l'hybridation avec l'oxygène, causant une modification de la configuration électronique de $6s^25d^0$ vers $6s^{2-x}5d^x$, ce qui augmenterait les processus d'écrantage. Cette interprétation a été récemment appuyée par *Hong et al*³⁴ qui observent l'occupation du niveau 5d dans le cas de BaO. Bien que initialement remise en question par *Jacobi et al*³⁵, qui n'avaient observé aucun remplissage de l'état 5d dans des films minces de baryum oxydé, cette hypothèse reste aujourd'hui la plus probable.

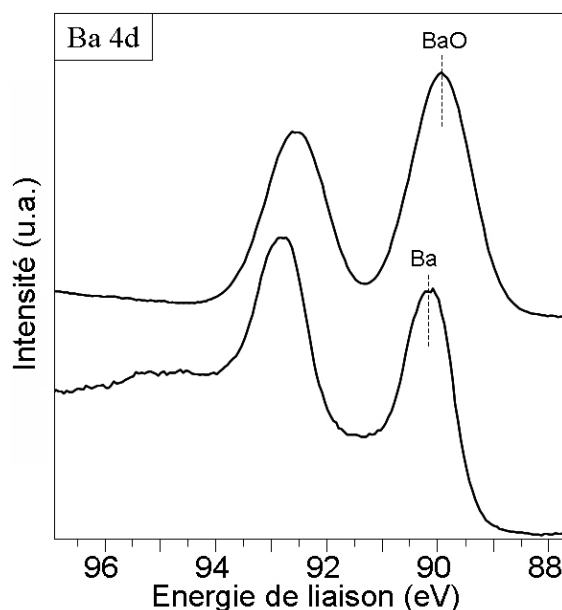


Fig. II.10 – Déplacement chimique négatif lors de l'oxydation du baryum métallique.

Bien qu'un article porte spécifiquement sur l'étude de silicates de baryum par photoémission²⁸, aucun résultat concernant la transition Ba 4d n'a été, à ce jour, publié.

II-3-1-2-4 Le cas particulier des silicates

Dans le cadre de l'étude des silicates, deux signaux caractéristiques ont été identifiés. D'une part, sur la transition Si 2p, la présence d'un silicate entraîne la présence d'une composante spécifique située entre 101,4 eV et 102,8 eV. D'autre part, sur la transition O 1s, la composante du silicate est systématiquement située entre la composante de l'oxyde de silicium et celle de l'oxyde métallique entrant dans la constitution du silicate. Pour ces raisons, une attention particulière devra être apportée à ces deux transitions afin de pouvoir

identifier la présence de silicate. L'attention devra, en outre, se porter sur la transition Ba 4d afin d'identifier le comportement de cette composante dans les conditions de formation d'un silicate.

II-3-1-3 AR-XPS (Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)

La technique ARXPS est basée sur la technique XPS. La différenciation se fait lors de la détection de photoélectrons, puisque l'angle de détection devient variable (Fig. II.11).

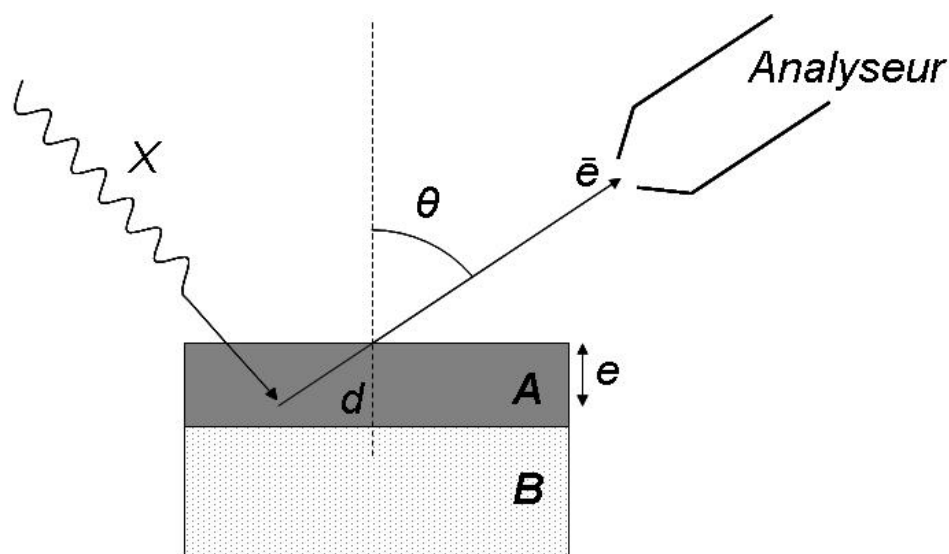


Fig. II.11 – Schématisation de la diminution de l'épaisseur d'analyse avec l'augmentation de l'angle de détection.

L'intérêt est de pouvoir moduler l'épaisseur d'analyse e en fonction de l'angle de détection θ , rendant alors la technique extrêmement sensible à la surface :

$$e = 3 \cdot \lambda \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Eq. II.4})$$

Par exemple, dans le cas d'un photoélectron Si 2p arraché de SiO₂ par la raie K_α(Al) ($h\nu = 1486,6$ eV) et détecté à un angle de 85 °, l'épaisseur d'analyse n'est plus que de 1 nm, c'est-à-dire dix fois moins que pour une détection normale.

En utilisant les informations ainsi obtenues, il est, par exemple, possible de remonter à l'épaisseur et au taux de recouvrement γ d'une couche mince déposée, à l'aide du modèle établi par C. S. Fadley³⁶. En particulier, dans le cas d'un dépôt non rugueux et uniforme de A sur un substrat B, en fonction de l'angle de détection θ , les intensités I_A^e et I_B^e s'expriment sous les formes suivantes :

$$I_A^e = \gamma \cdot I_A^\infty \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{\lambda_A \cdot \cos(\theta)}\right) \right] \quad (\text{Eq. II.5})$$

$$I_B^e = I_B^\infty \cdot \left[(1 - \gamma) + \gamma \cdot \exp\left(-\frac{e}{\lambda_B \cdot \cos(\theta)}\right) \right] \quad (\text{Eq. II.6})$$

Par combinaison de ces deux équations, l'expression suivante peut être obtenue :

$$\frac{I_A^e}{I_B^e} = K \cdot \frac{\gamma \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{\lambda_A \cdot \cos(\theta)}\right) \right]}{\left[(1 - \gamma) + \gamma \cdot \exp\left(-\frac{e}{\lambda_B \cdot \cos(\theta)}\right) \right]} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Il apparaît alors possible, par un choix judicieux des paramètres γ et e , d'ajuster les valeurs expérimentales du rapport I_A^e / I_B^e acquis au différents angles et par conséquent d'identifier le taux de recouvrement et l'épaisseur du film analysé.

II-3-1-4 Le matériel utilisé

La chambre d'analyse est équipée d'une source de rayons X à double anticathode, produisant les rayonnements Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) et Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) ainsi qu'une source Al K α monochromatisée. Les électrons sont analysés par un analyseur hémisphérique *CLAM 4 MCD* de *Thermo VG Scientific*. A sa sortie, le spectromètre est équipé d'un plateau de quatre fentes, de 0,5 mm à 5 mm. L'acquisition se fait en mode de résolution constante en énergie, ce qui permet de trouver un meilleur compromis entre l'intensité du signal et sa résolution. Enfin, avant l'enregistrement, le signal est amplifié par neuf channeltrons alimentés par une haute tension de 3,8 kV. Le porte échantillon quant à lui peut s'incliner

d'un angle θ afin de faire varier l'angle de collection. Les conditions d'acquisition, en fonction de la source de rayons X, sont les suivantes :

| <i>Source</i> | <i>Anode</i> | <i>Al Kα</i> | <i>Mg Kα</i> | <i>Al Kα monochromatisée</i> |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| | <i>Energie (eV)</i> | 1486,6 | 1253,6 | 1486,6 |
| | <i>Puissance (W)</i> | 180 | 150 | 450 |
| <i>Détection</i> | <i>Angle de détection (°)</i> | De 0 (normale) à 85 | 0 (normale) | 0 (normale) |
| | <i>Fente (mm)</i> | 1 | 1 | 5 |
| | <i>Pass energy (eV)</i> | 20 / 100 | 20 / 100 | 20 / 100 |
| | <i>HT Channeltron (kV)</i> | 3,8 | 3,8 | 3,8 |

Tab. II.4 – Paramètres d'acquisition en XPS et ARXPS avec les sources Al K α , Mg K α et Al K α monochromatisée.

II-3-1-5 Traitement des spectres

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel *CasaXPS Version 2.3.12* © Neal Fairley. En raison des effets de charges (dus à l'analyse d'échantillons isolants et/ou l'utilisation d'une source monochromatisée) les spectres sont calibrés avant le traitement informatique. Pour cela, le pic des photoélectrons Si 2p_{3/2} provenant du substrat sert de référence et est systématiquement établi à 99,3 eV³⁷. Dans les rares cas où la couche était trop épaisse pour détecter des photoélectrons en provenance du substrat, le pic C 1s du carbone de pollution, établi à 285,3 eV, a été choisi comme référence auxiliaire. Ces précautions ont permis de comparer les positions des différents pics en fonction des traitements effectués sur les échantillons.

L'analyse de la position des spectres a été complétée par la détermination des composantes présentes dans les pics XPS. Pour cela, le fond continu a été éliminé par la méthode de Shirley³⁸. Les décompositions des spectres ont été réalisées en modélisant les

composantes par une fonction, produit d'une gaussienne et d'une lorentzienne, dans les proportions respectives 70% / 30%.

II-3-2 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie de photoélectrons

II-3-2-1 Emission de lumière

Un synchrotron est un accélérateur de particules chargées. Il est composé d'un injecteur, d'un booster et d'un anneau de stockage où des électrons ou des positrons sont regroupés en paquets. Cet anneau peut mesurer quelques dizaines de mètres ou plusieurs centaines de mètres de circonférence. Il est composé de secteur droits et de secteurs courbes. Les secteurs courbes sont équipés de puissants aimants servant à dévier les paquets d'électrons et assurer leur trajectoire. Lors de cette déviation, les électrons sont fortement accélérés et émettent tangentiellement à leur trajectoire un rayonnement appelé rayonnement synchrotron. Cette radiation polychromatique est très intense et s'étend des rayons X durs à l'IR. Elle est ensuite collectée et envoyée dans les lignes de lumière. La radiation peut aussi être produite à l'aide d'éléments d'insertion (wigglers et onduleurs).

II-3-2-2 Monochromatisation de la lumière

Dans le cadre de la spectroscopie de photoélectrons, le rayonnement synchrotron est monochromatisé afin de maîtriser sa largeur spectrale. En effet, la résolution en énergie des spectres collectés dépend directement de la monochromaticité de la lumière incidente. Pour cela, on emploie un monochromateur, qui permet de choisir la longueur d'onde des photons incidents.

II-3-2-3 La ligne SGM1 sur ASTRID

Les expérimentations sur rayonnement synchrotron ont été menées à l'anneau de stockage ASTRID (Aarhus Storage Ring in Denmark) (Fig. II.12). Ce dispositif de deuxième génération dispose d'une énergie de 580 MeV. Parmi les sept lignes de lumière, SGM1 est particulièrement adaptée aux analyses de surface menées dans le domaine des X mous. Elle

dispose d'un monochromateur à miroirs sphériques sélectionnant les photons dans l'intervalle d'énergie 30 eV à 650 eV, couplé à un analyseur hémisphérique *SCIENZA SES-200* permettant une haute résolution énergétique. Enfin, la détection des électrons est assurée par un channelplate.

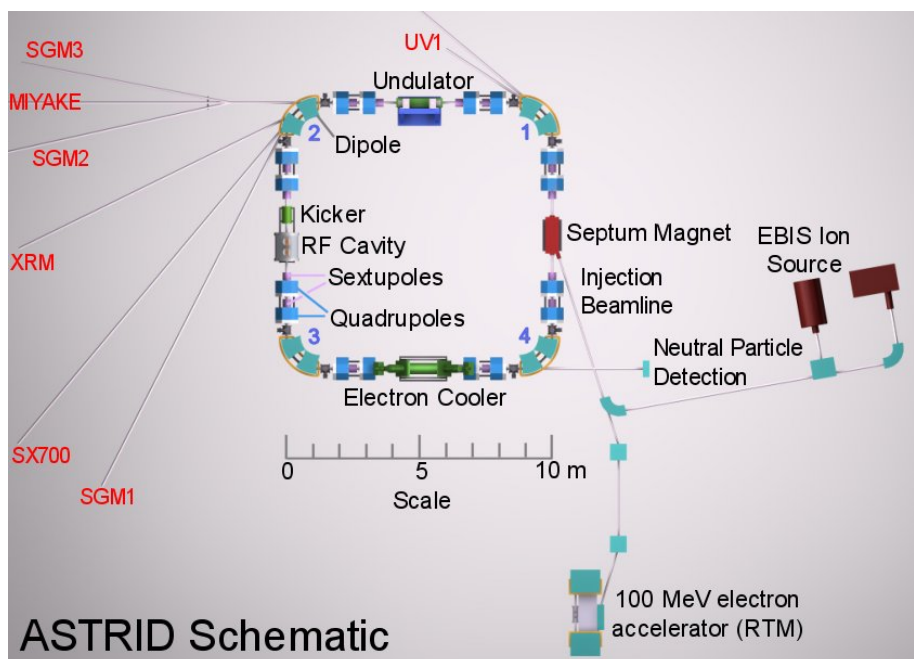


Fig. II.12 – Schéma des installations de l'anneau de stockage ASTRID.

Les niveaux de cœur Ba 4d et Si 2p ont été suivis avec une énergie incidente de 130 eV alors que les bandes de valence ont été enregistrées avec une énergie incidente de 37 eV. Les résolutions globales étaient respectivement de 90 meV et 40 meV. Les spectres ont subi le même traitement que les spectres acquis par XPS et ARXPS (voir § III-1-d)

II-3-3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est la technique la plus performante de microscopie. Un faisceau d'électrons de haute énergie et très focalisé remplace la lumière d'un microscope optique. La longueur d'onde associée, très inférieure à celle des photons, repousse les limites de résolution du microscope alors seulement limitée par les aberrations optiques. Le MET permet de recueillir des informations structurales à l'échelle de l'atome.

En faisant interagir le faisceau d'électrons avec l'échantillon, aminci à moins d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, deux types de faisceaux peuvent être collectés : le faisceau transmis et le faisceau diffracté. La collecte du faisceau transmis correspond au mode champ clair, les zones cristallisées apparaissent alors sombres. Le mode champ sombre, quant à lui, correspond à la collecte des électrons diffractés faisant apparaître en clair les cristaux en conditions de diffraction. Ces deux modes appartiennent à la microscopie conventionnelle (CTEM).

L'imagerie haute résolution (HRTEM) consiste à faire interférer le faisceau transmis avec le faisceau diffracté. Si l'échantillon est orienté selon un axe de zone et la résolution suffisante, alors il devient possible d'observer des images de réseaux donnant accès à la structure atomique de l'échantillon.

Pour être observés en section transverse, les échantillons ont été préparés en sandwich et insérés dans un cylindre en laiton avant d'être découpés en tranches. Celles-ci sont ensuite amincies par polissage mécanique et par meulage concave. Cette technique a l'avantage de protéger la surface de l'échantillon pendant l'amincissement. Cela a permis d'étudier l'épaisseur mais aussi la qualité de l'interface et l'éventuelle cristallinité des films.

Les analyses CTEM et HRTEM ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100 LaB₆ sous une tension d'accélération de 200kV avec une résolution ponctuelle de 0,25 nm.

II-3-4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a vu le jour en 1986. Elle repose sur la force d'interaction à courte distance existant entre deux matériaux, dans notre cas une pointe et l'échantillon. Cette technique est adaptée à l'étude d'échantillons conducteurs ou isolants et peut être effectuée en milieu liquide ou sous atmosphère contrôlée.

La tête de mesure contient un micro cantilever souple portant une pointe ultrafine et un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions verticales de la pointe (Fig. II.13).

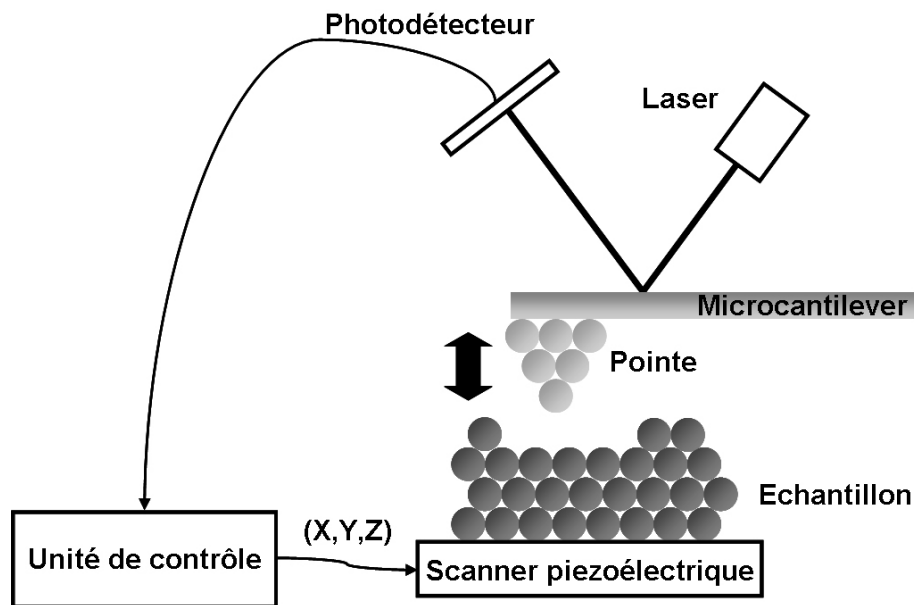


Fig. II.13 – Schéma de principe du microscope à force atomique.

La force d'interaction entre la pointe et la surface est obtenue en mesurant la déflexion verticale du levier, d . La force F est donnée par la loi de Hooke :

$$d = k_c \cdot F \quad (\text{Eq. II.7})$$

avec k_c la raideur du cantilever

Une boucle de rétroaction se charge alors de maintenir la force constante en modulant la distance d'interaction par le biais du scanner piézoélectrique. Cela permet, par un balayage de la surface de l'échantillon, de rendre une image tridimensionnelle de la topographie de surface avec une résolution verticale de l'ordre de l'angström. Ce mode d'acquisition est appelé mode contact.

Ces caractérisations ont été effectuées par E. Lesniewska (ICB) à l'aide du dispositif *Nanoscope IIIa* commercialisé par *Veeco Inst.* Des pointes de silicium ayant une raideur de 1 N.m^{-1} ont été utilisées en mode contact. Les surfaces balayées vont de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ à $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$.

II-3-5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique en apportant des informations sur la composition, la structure et la masse moléculaire de l'échantillon. Elle repose sur l'analyse d'ions gazeux provenant de l'échantillon. En spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), le mode de production des ions repose sur l'interaction d'un faisceau d'ions primaires, d'énergie incidente de quelques keV, avec le matériau cible. Par suite de cascades de collisions au cours desquels les ions primaires cèdent leur énergie à l'échantillon, des ions secondaires sont éjectés du matériau, essentiellement de la dernière couche atomique de la surface (Fig. II.14). Le processus de formation des ions secondaires est largement dépendant des rendements de pulvérisation et d'ionisation, ce qui rend illusoire toute tentative de quantification.

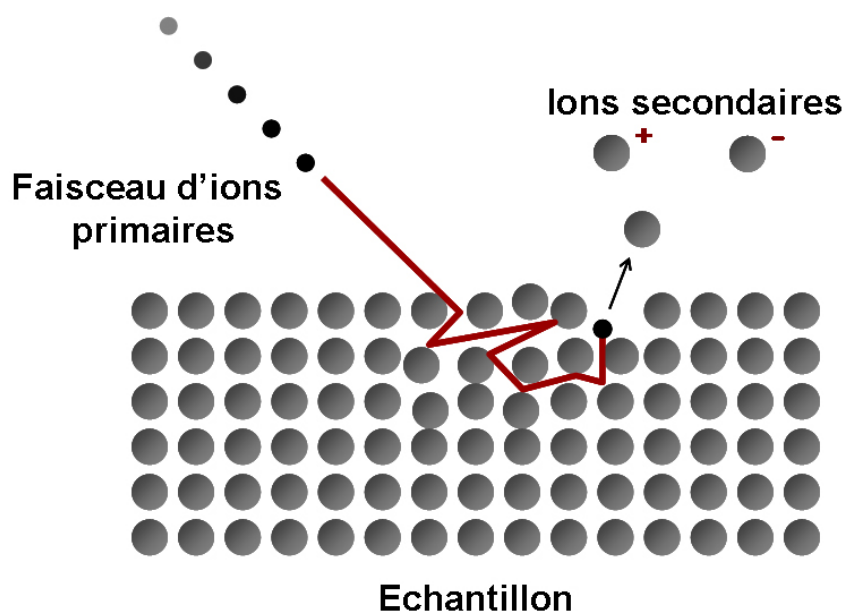


Fig. II.14 – Schéma de principe du SIMS

En fonction du mode de pulvérisation utilisé, statique ou dynamique, il est possible d'obtenir un spectre $I = F\left(\frac{m}{z}\right)$ fonction de la composition de la couche monoatomique superficielle ou bien un profil de distribution en profondeur des espèces. L'extrême sensibilité du SIMS (jusqu'à la ppb dans certains cas) en fait un instrument de choix pour l'analyse de traces.

Les analyses SIMS ont été effectuées sur les échantillons afin de vérifier la distribution des espèces dans l'épaisseur du dépôt mais aussi dans le substrat. Les signaux des ions $^{12}\text{C}^-$, $^{16}\text{O}^-$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{154}\text{BaO}^+$, $^{166}\text{BaSi}^+$ et $^{182}\text{BaOSi}^+$ ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif RIBER MIQ 256 équipé d'un spectromètre de masse quadrupolaire. Les pulvérisations ont été effectuées par un faisceau d'ions Ar^+ à un angle de 45° , caractérisé par une énergie de 4 keV et un courant de 5 nA.

II-3-6 Caractérisations électriques

La capacité MOS est une structure métal/oxyde/semi-conducteur, qui est le dispositif le plus simple et le plus utilisé pour l'étude des surfaces des semi-conducteurs. L'étude de mesures électriques de la capacité en fonction de la tension ou de la fréquence permet de révéler différents régimes de fonctionnements. Pour chaque régime, il est possible de modéliser la structure MOS comme un circuit électrique équivalent, dont les composants (résistances, capacités) peuvent être calculés. Entre autres, on distingue le régime d'accumulation, pour lequel la capacité MOS est équivalente à un condensateur plan d'épaisseur égale à l'épaisseur de l'isolant e_{ox} et dont la capacité C de la couche isolante vaut :

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{e_{ox}} \quad (\text{Eq. II.8})$$

A partir de la mesure de la capacité, il devient alors possible d'atteindre une valeur de la constante diélectrique du matériau isolant.

Pour réaliser ces mesures, les empilements MOS ont été réalisés sur des films de silicate de baryum de différentes épaisseurs, déposés sur un substrat de silicium dopé de type N. Un dépôt métallique d'aluminium d'un diamètre de 100 μm couvre finalement le film de silicate. Des contacts électriques sont ensuite effectués sur le plot d'aluminium et sur la face arrière de l'échantillon (Fig. II.15).

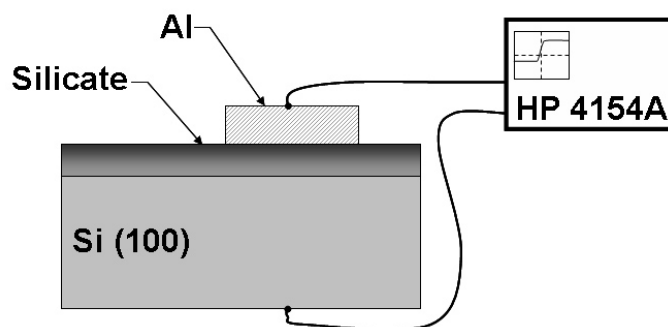


Fig. II.15 – Schéma du dispositif MOS

Les acquisitions ont été effectuées par X. Mescot à l'aide d'un pont haute fréquence HP 4284A entre 10 kHz et 10 MHz dans les laboratoires de l'IMEP à Grenoble.

II-4 Dispositifs d'élaborations et de caractérisation *in-situ*.

La profondeur d'analyse atteinte en XPS est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La moindre trace de pollution, que peut occasionner le passage à l'air de l'échantillon, devient extrêmement préjudiciable. Pour cette raison, l'utilisation de dispositifs expérimentaux permettant la caractérisation *in-situ* des échantillons est de première importance. Le dispositif utilisé sur le synchrotron d'Aarhus, pour l'élaboration d'échantillons par évaporation de baryum et la caractérisation par spectroscopie de photoélectrons, est brièvement abordé. Enfin, le dispositif développé à Dijon, permettant de reproduire les expériences d'Aarhus, est présenté. Celui-ci permet également d'effectuer des croissances CVD et de les analyser *in-situ* par XPS.

II-4-1 Description du dispositif expérimental à Aarhus

Le dispositif utilisé au synchrotron d'Aarhus sur la ligne de lumière SGM1 est dédié à l'analyse des surfaces par photoémission. Il est composé d'une part d'une chambre de préparation, maintenue à 5.10^{-10} mbar et d'autre part d'une chambre d'analyse, maintenue à 1.10^{-10} mbar (Fig. II.16). L'ensemble est relié par une vanne de transfert et permet la réalisation d'échantillons *in-situ*. La chambre de préparation est équipée d'un canon à ions EX05 Thermo Scientific employé pour le décapage de la surface de l'échantillon. Une entrée d'oxygène et une source de baryum complètent l'équipement pour la réalisation d'échantillons. Durant les dépôts de baryum, la pression est maintenue inférieure à 1.10^{-7}

mbar. Le transfert entre les deux chambres est rendu possible par un manipulateur permettant également le chauffage de l'échantillon de 200 °C à 1100 °C. La chambre d'analyse est reliée au synchrotron par le biais d'une série de tubes et de vannes au sein desquels se situe le monochromateur. L'analyse des électrons est assurée par un analyseur hémisphérique *Scienta SES-200* et une channelplate.

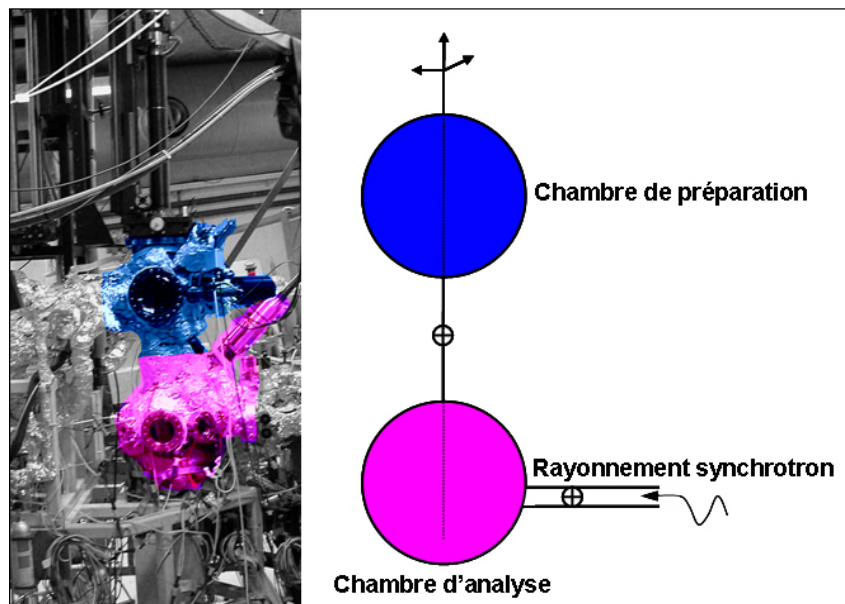


Fig. II.16 – Photographie et schéma du dispositif expérimental SGM1 utilisé à Aarhus.

II-4-2 Description du dispositif expérimental à Dijon

Le dispositif utilisé au laboratoire de Dijon a permis la réalisation de dépôts par évaporation de baryum métallique et par voie chimique en phase vapeur. Il est composé de quatre enceintes distinctes (Fig. II.17) :

- une chambre d'introduction, de volume réduit, permettant un passage rapide de l'échantillon de l'extérieur vers le dispositif ultravide. Le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à palettes,
- une chambre de préparation de type « UHV » classique, destinée à l'élaboration des échantillons par évaporation de baryum. Elle est équipée d'un manipulateur muni d'un chauffage résistif, permettant de chauffer jusqu'à 800 °C. La source de baryum est installée en regard de la balance à quartz (voir § I-2). Le pompage est assuré par une pompe ionique et une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à palettes. La pression de base est de 1.10^{-9} mbar. L'usage de la pompe

turbomoléculaire est privilégié lors de la réalisation des dépôts afin de ne pas saturer la pompe ionique,

- un réacteur CVD, spécialement conçu pour l'élaboration de revêtements de baryum par voie chimique (voir § IV-3),
- une chambre d'analyse, équipée d'une double source X (Al $K\alpha$ et Mg $K\alpha$) et d'une source Al $K\alpha$ monochromatisée. La détection est assurée par un analyseur hémisphérique *CLAM 4 MCD* de *Thermo VG Scientific*. Un manipulateur permet également de faire varier l'angle de détection des photoélectrons. L'exhaustivité de l'équipement en fait un dispositif particulièrement adapté pour l'analyse chimique *in-situ* des échantillons.

Les déplacements entre chaque enceinte sont assurés par des cannes de transfert unidirectionnelles et des manipulateurs.

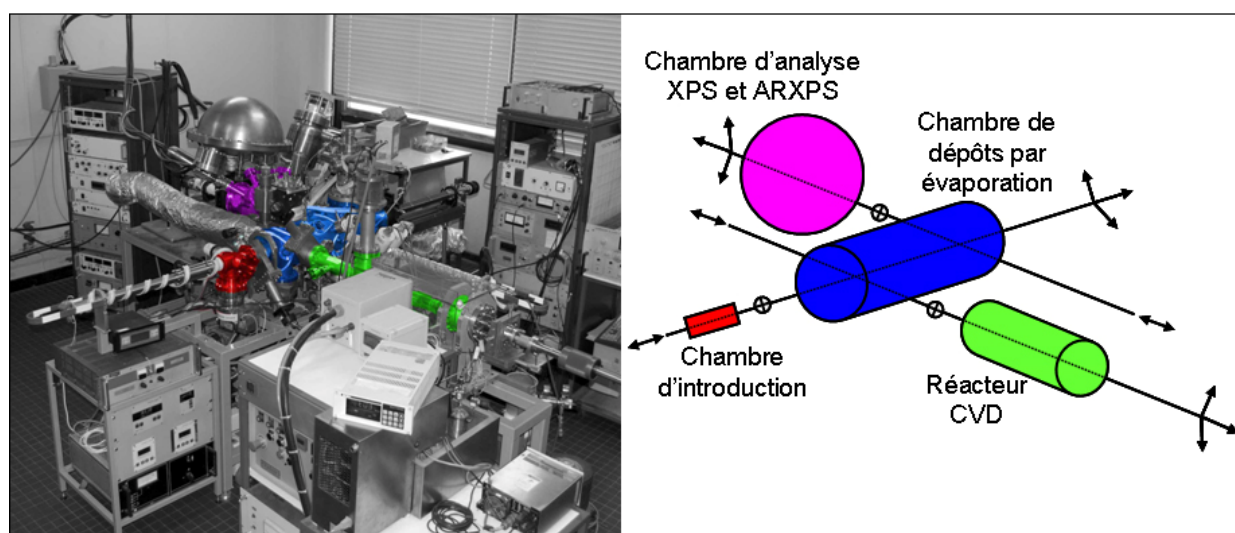


Fig. II.17 – Photographie et schéma du dispositif expérimental à Dijon.

II-4-3 Description du réacteur CVD

II-4-3-1 La chambre d'élaboration CVD

Le dispositif dispose d'un réacteur horizontal. Il est constitué d'un tube cylindrique de quartz fixé aux brides du bâti par des raccords quartz/verre et verre/métal. Le système de chauffage est assuré par un four à induction *CELES GTM 3 (3kW, 100/300 kHz)*. L'intérêt de

celui-ci est de limiter la zone de chauffage à l'échantillon, permettant ainsi de restreindre la zone de réaction à l'échantillon lui-même. Ce type de réacteur est appelé « à parois froides ». Il a pour avantage de ne pas provoquer la décomposition du précurseur à proximité des parois et limite ainsi les réactions homogènes en phase gazeuse du précurseur. La régulation de la température est assurée par un régulateur *Eurotherm 2416* associé à un thermocouple de type N. Le contrôle de la température du four du précurseur est également assuré par un thermocouple de type N. Les deux thermocouples sont reliés à l'extérieur par un passage étanche intérieur/extérieur *Thermolok* fourni par la société *Thermocoax*. Une entrée de gaz permet l'introduction d'azote ou d'oxygène. Enfin, le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à palettes, permettant d'atteindre une pression de base de 10^{-9} mbar pour les transferts et une pression de 10^{-5} mbar pendant les croissances.

II-4-3-2 Création d'un système de chauffage adapté au précurseur

Bien qu'apparaissant être le meilleur compromis pour réaliser des dépôts de baryum par MOCVD, le précurseur Ba(TMHD)_2 tetraglyme réclame un dispositif spécifique. En particulier, la sublimation et le transport des vapeurs de précurseurs se déroulant à environ 200 °C, un dispositif spécialement adapté est nécessaire. Un système extérieur d'apport du précurseur n'est pas envisageable car il nécessiterait de maintenir en température le dispositif de production des vapeurs mais aussi une ligne de transport ainsi que la bride de connexion entre l'extérieur et l'intérieur du réacteur. Ces contraintes étant incompatibles avec un dispositif maintenu sous ultravide, le choix d'un système de sublimation du précurseur intégré au réacteur est imposé. D'autre part, la stabilité de la phase vapeur n'étant pas connue, il a semblé plus sûr de réduire la distance de transport en faisant le choix de sublimer le précurseur à proximité de la zone de réaction.

Il a donc été décidé de réaliser un dispositif original permettant la production de vapeurs de précurseur à proximité de la zone de réaction. Pour cela, un système simple, consistant à bénéficier du couplage inductif et de la chaleur transmise par conduction le long du manipulateur supportant la zone de réaction, a été imaginé. Le manipulateur a été conçu de manière à pouvoir déplacer un creuset contenant du précurseur sur le manipulateur et ainsi en modifier la température. La solution retenue a consisté à installer ce creuset sur une canne magnétique introduite dans la tige du manipulateur du porte échantillon. Ce système permet de déplacer indépendamment le creuset et l'échantillon. Celui-ci est inséré sur des tiges en

acier inoxydable (Fig. II.18). Le choix de tiges en acier inoxydable a été fait dans l'objectif de faciliter la conduction de chaleur vers le manipulateur et le four du précurseur.

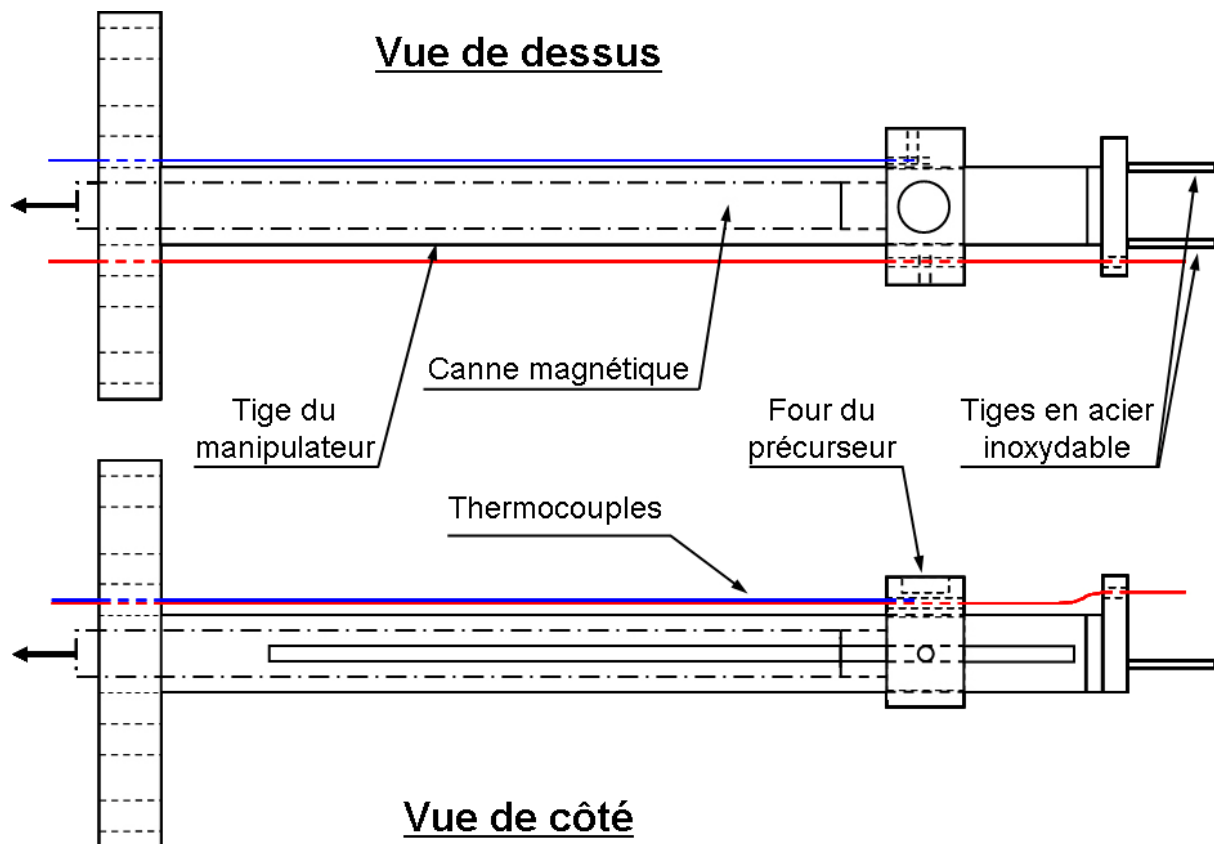


Fig. II.18 – Vues schématiques du dispositif de chauffage du précurseur intégré au réacteur

Ce dispositif a permis le chauffage du précurseur à des températures s'élevant jusqu'à 280 °C pour une température du substrat comprise entre 500 °C et 700 °C.

Bibliographie

- ¹ K.D. Develos, M. Kusunoki, M. Mukaida, S. Ohshima, "Effect of deposition rate on the surface morphology of CeO₂ films deposited by pulsed laser deposition", *Physica C* 320 (1999)21-30.
- ² K.L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings", *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57-170.
- ³ M.R. Hill, J.J. Russell, N.K. Roberts, R.N. Lamb, "Novel monomeric barium complexes as volatile precursors for chemical vapour deposition", *Polyhedron* 26 (2007) 493-507.
- ⁴ D.J. Otway, W.S. Rees Jr, "Group 2 element β -diketonate complexes: synthetic and structural investigations", *Coordination Chemistry Reviews* 210 (2000) 279-328.
- ⁵ B.C. Richards, S.L. Cook, D.L. Pinch, G.W. Andrews, G. Lengeling, B. Schulte, H. Jiirgensen, Y.Q. Shen, P. Vase, T. Freltoft, C.I.M.A. Spee, J.L. Linden, M.L. Hitchman, S.H. Shamlian, A. Brown,"MOCVD of high quality YBa₂Cu₃O_{7- δ} a thin films using a fluorinated barium precursor", *PhysicaC* 252 (1995) 229-236.
- ⁶ H. Zama, N. Tanaka, T. Morishita, "Evaluation of a new Ba precursor, Ba(DPM)₂-2tetraen, for MOCVD of oxide superconductors", *Materials Science and Engineering B* 54 (1998) 104–107.
- ⁷ T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala and M. Leskelä, "Synthesis and characterisation of cyclopentadienyl complexes of barium: precursors for atomic layer deposition of BaTiO₃", *Dalton Trans.* 8 (2004) 1181-1188.
- ⁸ Y. Tasaki, R. Sakamoto, Y. Ogawa, S. Yoshizawa, J. Ishiai, S. Akase, "Alkaline-earth complexes as precursors for metalorganic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5400-5403.

⁹ L.G. Hubert-Pfalzgraf and H. Guillon, "Trends in Precursor Design for Conventional and Aerosol-assisted CVD of High-Tc Superconductors", *Applied Organometallic Chemistry* 12 (1998) 221-236.

¹⁰ V. Burtman, M. Schieber, S. Yitzchaik, Y. Yaroslavsky, "Kinetics of evaporation of barium THD precursors used for organometallic chemical vapor deposition (OMCVD) thin films", *Journal of Crystal Growth* 174 (1997) 801-805.

¹¹ A.R. Teren, J.A. Belot, N.L. Edleman, T.J. Marks and B.W. Wessels, "MOCVD of Epitaxial BaTiO₃ Films Using a Liquid Barium Precursor", *Chem. Vap. Deposition* 6/4 (2000) 175-177.

¹² T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki and K. Ono, "Liquid Source Chemical Vapor Deposition of High-Dielectric-Constant (Ba, Sr)TiO₃ Films", *Electrical Engineering in Japan*, 125/1 (1998) 47-54.

¹³ H.D. Inerowicz and R.L. White, "Thermal properties of barium complexes used for depositing thin films of YBa₂Cu₃O₇ superconductors", *Journal of Thermal Analysis* 45 (1995) 653-658.

¹⁴ S.R. Drake, S.A.S. Miller and D.J. Williams, "Monomeric Group IIA Metal β-Diketonates Stabilized by Multidendate Glymes", *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3227-3235.

¹⁵ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. First edition", Perkin-Elmer Corporation (1979).

¹⁶ W. Widdra, D. Bröcker, T. Gießel, I.V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P.M. Schmidt, R. Weber, I. Will, B. Winter, "Time-resolved core level photoemission: surface photovoltage dynamics of the SiO₂/Si(1 0 0) interface", *Surface Science* 543 (2003) 87-94.

¹⁷ F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger, "Microscopic structure of the SiO₂/Si interface", *Phys. Rev. B* 38/9 (1988) 6084-6096.

-
- ¹⁸ F.J. Himpsel, P. Heimann, T.-C. Chiang and D.E. Eastman, “Geometry-Dependent Si 2p Surface Core-Level Excitations for Si(111) and Si(100) Surfaces”, *Phys. Rev. Letters* 45/13 (1980) 1112-1115.
- ¹⁹ F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot and F. Sirotti, “Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997) 148-155.
- ²⁰ P.D. Kirsch, C.S. Kang, J. Lozano, J.C. Lee and J.G. Ekerdt, “Electrical and spectroscopic comparison of HfO₂/Si interfaces on nitrated and un-nitrated Si(100)”, *J. Appl. Phys.* 91/7 (2002) 4353-4363.
- ²¹ H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K.S. Seol, Y. Ohki, “Plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of high-permittivity hafnium and zirconium silicate films”, *Journal of Applied Physics* 92/2 (2002) 1106-1111.
- ²² O. Renault, D. Samour, J.-F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett and P. Besson, “HfO₂/SiO₂ interface chemistry studied by synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Physics Letters* 81/19 (2002) 3627-3629.
- ²³ M. J. Guittet, J. P. Crocombette and M. Gautier-Soyer, “Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects”, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125117.
- ²⁴ G. Lupina, T. Schroeder, J. Dabrowski, Ch. Wenger, A. Mane, G. Lippert, H.-J. Müssig, P. Hoffmann and D. Schmeisser, “Praseodymium silicate layers with atomically abrupt interface on Si (100)”, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 092901.
- ²⁵ Z.M. Wang, J.X. Wu, Q. Fang and J.-Y. Zhang, “Photoemission study of high-k praseodymium silicates formed by annealing of ultrathin Pr₂O₃ on SiO₂/Si”, *Thin Solid Films* 462-463 (2004) 118-122.

-
- ²⁶ D. Niu, R. W. Ashcraft, M. J. Kelly, J. J. Chambers and T. M. Klein, “Elementary reaction schemes for physical and chemical vapor deposition of transition metal oxides on silicon for high-k gate dielectric applications”, *Journal of Applied Physics* 91/ 9 (2002) 6173-6180.
- ²⁷ A. Zenkevich, Y. Lebedinskii, S. Spiga, C. Wiemer, G. Scarel and M. Fanciulli, “Effects of thermal treatments on chemical composition and electrical properties of ultra-thin Lu oxide layers on Si”, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 2263-2266.
- ²⁸ S. Bender, R. Franke, E. Hartmann, V. Lansmann, M. Jansen and J. Hormes, “X-ray absorption and photoemission electron spectroscopic investigation of crystalline and amorphous barium silicates”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 99-108.
- ²⁹ T.L. Barr, “Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9/3 (1991) 1793-1805.
- ³⁰ M. Kamaratos, D. Vlachos and S.D. Foulas, “Electronic Properties of Barium Ultrathin Layers on the Ni(110) Surface”, *Surface Review and Letters* 12/5-6 (2005) 721-725.
- ³¹ W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine, T. W. Haas, “Electron-spectroscopic investigations of Ba and Ba compounds”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 26 (1982) 133-145.
- ³² D. M. Hill, H. M. Meyer, J. H. Weaver, “Ba oxides: Core level binding energies and defect-related Fermi level pinning”, *Surface Science* 225 (1990) 63-71.
- ³³ O. K. Wertheim, “Anomalous chemical shifts: barium compounds”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 34 (1984) 309-312.
- ³⁴ I.-H. Hong, C.-P. Cheng, T.-W. Pi, “Physical origin of the anomalous negative W 4f surface core-level shifts in the initial oxidation of submonolayer Ba on a W(110) surface”, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165412.

³⁵ K. Jacobi, C. Astaldi, B. Frick, P. Geng, “Chemical and surface core-level shifts of barium studied by photoemission”, *Phys. Rev. B* 36/6 (1987) 3079-3085.

³⁶ C.S. Fadley, “Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy”, *Progress in Surface Science* 16/ 3 (1984) 275-388.

³⁷ F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, F. Sirotti, “Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997) 148-155.

³⁸ N. Fairley and A. Carrick, “The Casa Cookbook, Part 1: Recipes for XPS data processing”, Ed. Acolyte Science (2005) 147-149.

CHAPITRE III

Réactivité du système Ba/SiO₂

| | |
|--|----|
| III-1 Préparation d'une surface de silicium décontaminée | 72 |
| III-1-1 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent sur l'anneau ASTRID (ISA, Aarhus) | 73 |
| III-1-1-1 Préparation de la surface de Si (100) | 73 |
| III-1-1-2 La surface du silicium après préparation..... | 73 |
| III-1-1-3 Croissance du film d'oxyde de silicium..... | 74 |
| III-1-2 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent au laboratoire | 75 |
| III-1-2-1 Préparation de la surface de Si (100) | 75 |
| III-1-2-2 La surface du substrat après préparation | 76 |
| III-1-2-3 Croissance du film d'oxyde de silicium..... | 77 |
| III-2 Réactivité du Ba vis-à-vis de SiO₂ | 80 |
| III-2-1 Mode de croissance du Ba sur SiO₂ | 80 |
| III-2-2 Réactivité interfaciale Ba/SiO₂ à température ambiante | 81 |
| III-2-2-1 Formation de silicate à l'interface | 81 |
| III-2-2-2 Au-delà de la première monocouche déposée..... | 83 |
| III-2-2-3 Conséquences d'un passage à l'air..... | 84 |
| III-3 Formation de silicate lors des recuits | 86 |
| III-3-1 Evolution en fonction de la température | 86 |
| III-3-1-1 Cas des dépôts de Ba inférieurs à une monocouche équivalente | 86 |
| III-3-1-2 Cas des dépôts constitués de plus d'une monocouche de baryum | 88 |
| III-3-1-3 Caractérisation des silicates de baryum sur le dispositif présent au laboratoire | 89 |

| | |
|--|-----|
| III-3-2 Caractérisation <i>ex-situ</i> du matériau obtenu | 92 |
| III-3-2-1 Stabilité à l'air | 92 |
| III-3-2-2 Diffusion des espèces de Ba dans le substrat | 95 |
| III-3-2-3 Analyse de la qualité de l'interface | 97 |
| III-4 Conclusions | 98 |
| Bibliographie | 100 |

L'objectif premier de ce projet était d'étudier la possibilité de consommer une couche interfaciale d'oxyde de silicium au bénéfice de la formation d'un composé polycationique. Pour cela, le comportement du baryum déposé par évaporation sur une couche d'oxyde de silicium a été étudié par spectroscopie de photoélectrons *in-situ*. Le but était d'une part, d'identifier et de comprendre les conditions de formation des silicates de baryum et d'autre part, d'obtenir des références de qualité pour les spectres du baryum et du silicium dans le cadre de la formation de ce nouveau matériau.

Des analyses *ex-situ* complémentaires ont permis d'étudier la répartition des espèces, la qualité des interfaces et la topographie des matériaux formés.

III-1 Préparation d'une surface de silicium décontaminée

La préparation de surfaces de semi-conducteurs est une procédure particulièrement délicate mais répandue dans l'industrie de la microélectronique. En particulier, la surface du silicium est fortement réactive dans l'air (elle présente notamment une grande affinité chimique pour l'oxygène) et il est difficile de maintenir une surface propre. L'opération de nettoyage est déterminante pour la maîtrise de la réactivité de la surface, de la qualité de la future interface et pour éviter la diffusion d'impuretés dans l'échantillon. Les procédés existants peuvent être séparés en deux catégories : le nettoyage par voie chimique (wet cleaning) et le nettoyage par voie sèche (dry cleaning). Le premier procédé est très répandu. Cependant les techniques par voie sèche, limitant l'utilisation de produits chimiques et permettant le nettoyage *in-situ* d'échantillons, font actuellement l'objet de recherches complémentaires. Les dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés lors de cette étude n'étant pas de conception identique, deux protocoles de nettoyage de la surface de silicium et de la formation de la couche d'oxyde thermique ont été mis au point.

Les échantillons proviennent tous de wafers de silicium monocristallin orienté (100), de type N (dopés au phosphore) et de 275 ± 25 μm d'épaisseur. Ils sont fournis par la société *SILTRONIX*. La dimension de chaque échantillon est approximativement de 1 cm par 1,5 cm.

III-1-1 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent sur l'anneau ASTRID (ISA, Aarhus)

III-1-1-1 Préparation de la surface de Si (100)

Le dispositif employé à Aarhus pour les expérimentations sur synchrotron n'est pas équipé d'une chambre d'introduction rapide. L'introduction d'un nouveau substrat entraîne systématiquement la remise à l'air de la chambre de préparation. Cette procédure est lourde car elle nécessite ensuite l'étuvage de l'enceinte de préparation. Au cours de cet étuvage, l'échantillon est alors soumis à divers types de pollution. Pour ces raisons, il est nécessaire de réaliser le nettoyage de la surface du substrat *in-situ* et d'employer une technique permettant de préparer une surface propre même après la réalisation d'un dépôt de baryum préalable.

La méthode de nettoyage choisie emploie généralement un plasma d'ions argon qui permet d'éroder les couches superficielles du substrat et ainsi de découvrir des couches subsurfaciques libres de toute pollution.

Ce bombardement ionique entraînant une déstructuration de la surface, il est important de compléter le décapage par un traitement thermique permettant la restructuration de la surface. En outre, ce traitement thermique permet de désorber les ions argon implantés lors du bombardement ionique.

Les pulvérisations ont été effectuées pendant 45 minutes par un faisceau d'ions Ar⁺ avec un angle d'incidence de 45° à l'aide d'un canon EX05 *THERMO SCIENTIFIC*. L'énergie et la densité de courant du faisceau primaire ont été respectivement fixées à 2,2 keV et 2,4μA. Le substrat était ensuite porté à 1100 °C pendant une minute.

III-1-1-2 La surface du silicium après préparation

Des spectres des transitions Si 2p et Ba 4d ont été acquis après chaque série de décapage et recuit. Des spectres typiques sont présentés sur la figure III.1. La transition Si 2p (Fig. III.1a) n'exhibe qu'une contribution à 99,3 eV relative au silicium non oxydé ¹. L'épaule visible vers les plus faibles énergies de liaison est attribué au signal des atomes superficiels de silicium ². Ils présentent en effet des liaisons qui ne les relient pas à d'autres atomes de silicium : ce sont les liaisons pendantes. Ces électrons, plus faiblement liés,

apparaissent alors à une énergie de liaison plus faible. Ce pic de surface n'apparaît que pour une surface parfaitement propre. La transition Ba 4d (Fig. III.1b), quant à elle, est absente du spectre, confirmant que le baryum a été totalement éliminé lors du décapage. En outre, une analyse LEED révèle une surface parfaitement cristallisée et sans reconstruction, à travers un cliché 1x1 très bien contrasté.

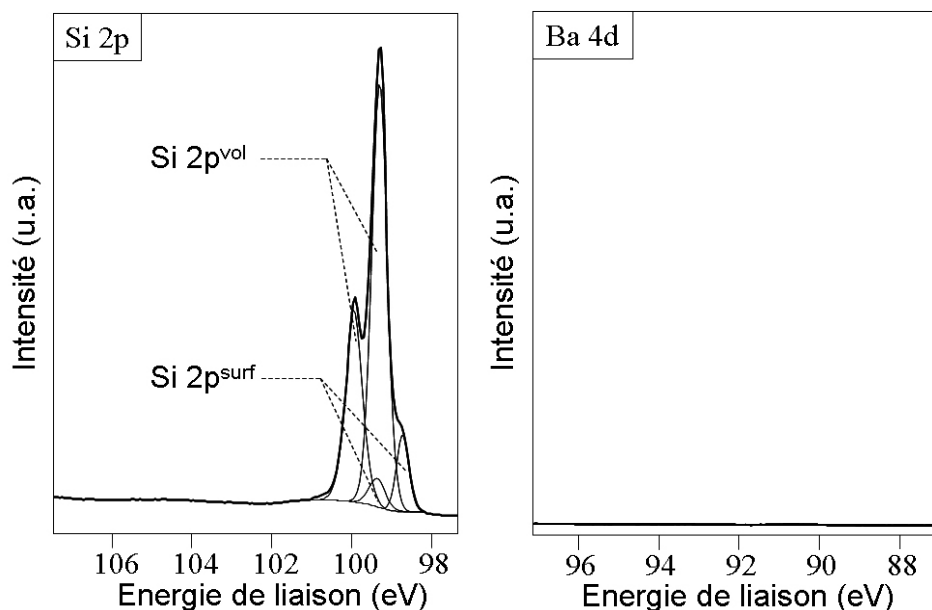


Fig. III.1 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d après préparation de la surface.

III-1-1-3 Croissance du film d'oxyde de silicium

L'énergie des photons disponible sur la ligne de lumière utilisée (SGM1) implique une profondeur d'analyse restreinte aux toutes premières couches atomiques. Afin de conserver le signal du silicium non oxydé et ainsi avoir une référence interne en énergie, une très fine couche d'oxyde de silicium a donc été préparée. Pour cela, l'oxydation a été réalisée à 800 °C sous une pression d'oxygène de 1.10^{-5} mbar pendant une heure. Après cette oxydation, le spectre de la transition Si 2p (Fig. III.2) s'est enrichi de nouvelles composantes, relatives aux différents degrés d'oxydations du silicium, caractéristiques d'une couche d'oxyde de silicium sur un substrat Si (100)³. La décomposition de la transition Si 2p a été réalisée en accord avec les valeurs déjà établies des écarts énergétiques dus au couplage spin-orbite (S.O.S.) et des

rapports d'intensité entre les niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2}^{4, 5}. Les grandeurs établies par *Rochet et al.*⁶ (Tab. II.2) ont été utilisées pour la décomposition du massif relatif à l'oxyde de silicium.

En considérant la proportion de chaque ion Siⁿ⁺ dans l'oxyde de silicium, on peut déterminer la stoechiométrie x de la couche d'oxyde SiO _{x} à partir de l'équation II.3. La couche d'oxyde SiO _{x} est sous-stoechiométrique ($x = 1,6$). Elle peut correspondre à un film extrêmement mince et hétérogène en composition, la surface étant plus oxydée que la partie en contact avec le silicium métallique³. L'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde par la méthode de Fadley ($e = 0,5 \pm 0,1$ nm) confirme cette observation.

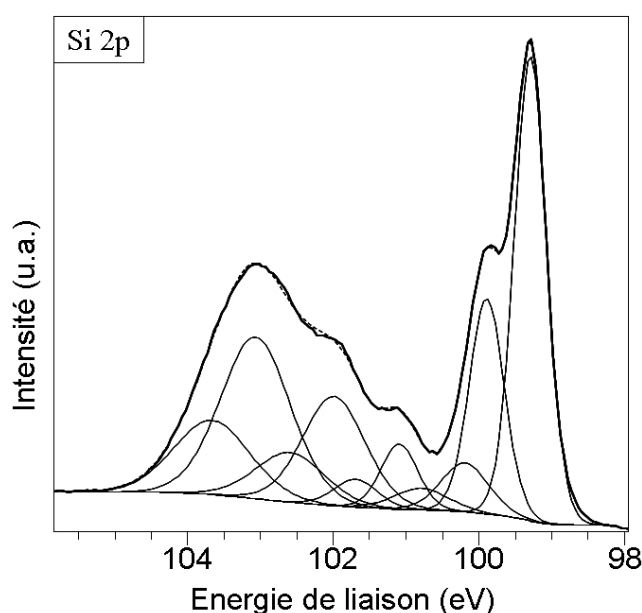


Fig. III.2 – Spectre SR-PES de la transition Si 2p après oxydation pendant 1h à 800 °C sous $P(O_2) = 2.10^{-5}$ mbar.

III-1-2 Cas des expériences réalisées sur le dispositif présent au laboratoire

III-1-2-1 Préparation de la surface de Si (100)

Le procédé RCA de préparation des surfaces de wafers de Si est le plus couramment employé dans l'industrie microélectronique. Il doit son nom au laboratoire Radio Corporation of America dans lequel il a été développé dans les années 1960 par W. Kern. Son action se déroule en trois étapes visant à éliminer les contaminants organiques, arracher la couche

d'oxyde natif et supprimer la contamination ionique ⁷. Bien que parfaitement justifié pour le nettoyage de wafers lors de la fabrication de transistors, ce procédé est contraignant.

Dans le cadre de cette étude, les substrats de silicium employés ne subissent pas de revêtement par des résines et sont donc soumis à moins de sources de pollution. Une méthode simplifiée a donc été adoptée. Elle consiste à attaquer la surface de l'échantillon avec une solution Piranha (H₂SO₄:H₂O₂:H₂O) pour retirer toute pollution organique et faire croître une couche d'oxyde chimique de silicium. La couche ainsi formée est éliminée dans un deuxième temps par une solution d'acide fluorhydrique. Les conditions précises des deux étapes sont les suivantes :

- agitation pendant 5 minutes dans une solution H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O (6 : 1 : 1) suivie d'un rinçage à l'eau désionisée,

- agitation pendant 10 secondes dans une solution HF : H₂O (1 : 9) suivie d'un rinçage à l'eau désionisée.

L'utilisation de l'acide fluorhydrique en dernière étape de la procédure permet en outre de passiver la surface du substrat de silicium par la création de liaisons Si-H ⁸ ce qui améliore la résistance à l'oxydation de la surface ⁹. L'échantillon est finalement prélevé, séché sous un flux de N₂, fixé sur la platine porte échantillon et immédiatement introduit dans l'enceinte ultravide.

III-1-2-2 La surface du substrat après préparation

La vérification par XPS de la composition élémentaire de la surface révèle la présence d'oxygène et de carbone, en plus de celle extrêmement majoritaire du silicium (Fig. III.3). Cependant, l'observation plus précise de la transition Si 2p ne montre qu'une seule contribution, à une énergie de liaison de 99,3 eV, relative au silicium dans son état non oxydé ¹. La présence de traces d'oxygène et de carbone semble donc correspondre à l'adsorption de CO_x lors de l'introduction sous vide. Un recuit de l'échantillon à 700 °C suffit à éliminer le carbone (Fig. III.3aβ), mais pas l'oxygène. Il peut alors s'agir d'oxygène dissout dans les couches superficielles du substrat de Si. Dans la mesure où un film d'oxyde de silicium va croître sur cette surface, l'oxygène résiduel ne pose pas de soucis particuliers.

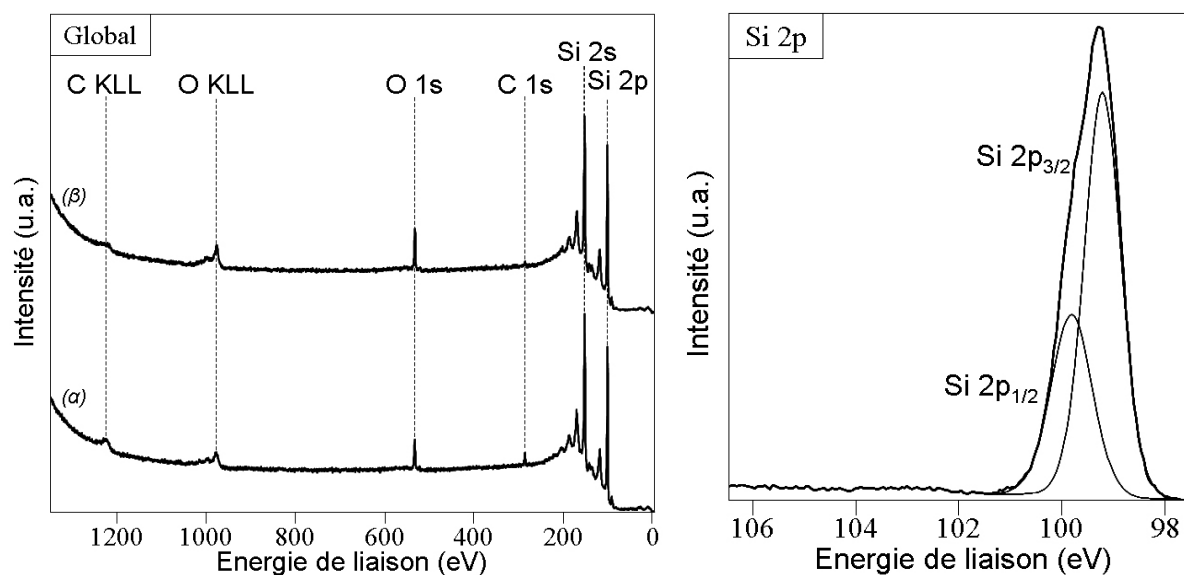


Fig. III.3 – Spectres XPS globaux, (a) après préparation de la surface et (b) après recuit à 975 K ; et spectre XPS de la transition Si 2p après préparation de la surface.

III-1-2-3 Croissance du film d'oxyde de silicium

L'oxydation est réalisée à 700 °C sous une pression d'oxygène de 1 mbar pendant une heure.

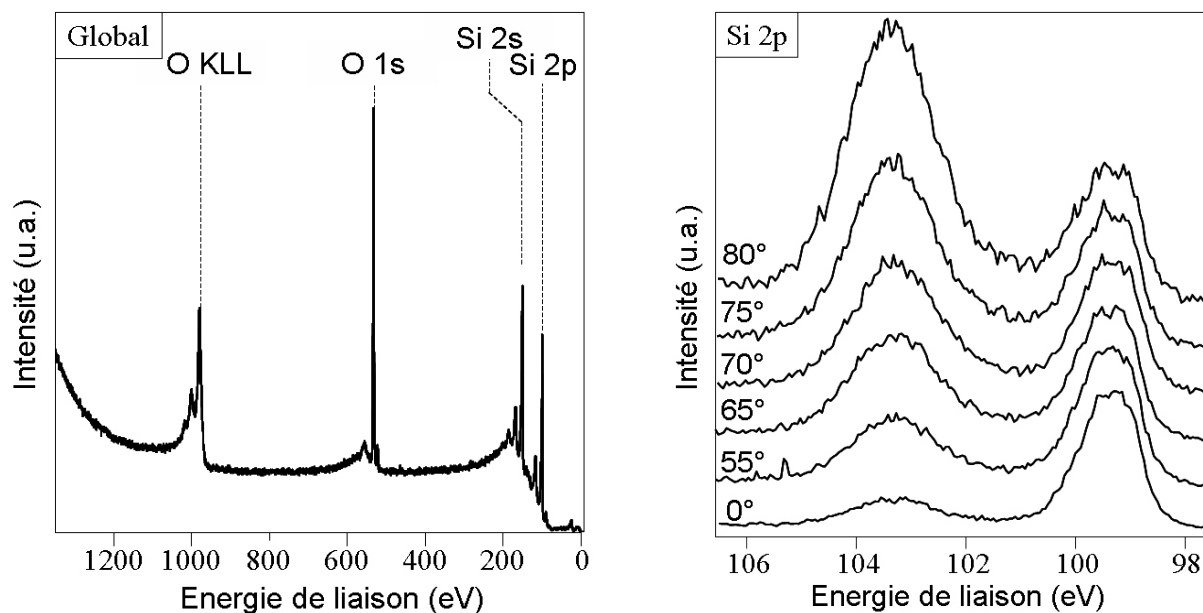


Fig. III.4 – Spectres XPS global et de la transition Si 2p après oxydation de la surface. Les spectres de la transition Si 2p ont été normalisés de manière à ce que le signal du silicium non oxydé soit identique pour tous les spectres.

L'analyse par XPS de la surface après oxydation confirme l'absence de carbone de pollution (Fig. III.4a). Seuls les signaux de l'oxygène et du silicium sont observables. L'analyse précise de la transition Si 2p révèle l'apparition d'une seconde composante située à 103,2 eV. Elle correspond majoritairement à l'oxyde de silicium SiO₂⁴. Cependant, l'analyse angulaire de la surface du film permet de constater la présence d'états d'oxydation intermédiaires du silicium. Celle-ci est caractérisée par des composantes présentes entre les doublets dus à SiO₂ et ceux dus au silicium non oxydé (Fig. III.5). L'intensité de ces composantes intermédiaires est fonction de l'angle de détection. Ceci indique que la stoechiométrie du film n'est pas parfaitement constante au fil de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Des sous oxydes semblent se trouver à l'interface alors que la stoechiométrie de la surface est SiO₂⁶.

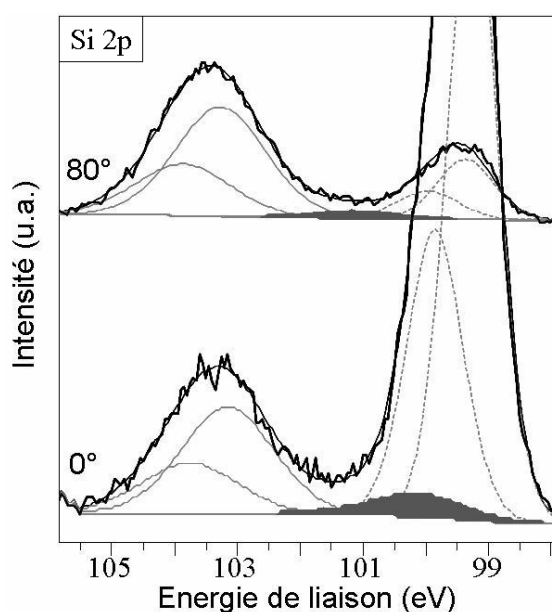


Fig. III.5 – Spectres XPS de la transition Si 2p. Mise en évidence des différences de composition de l'oxyde en fonction de l'angle de détection

De plus, en modélisant à l'aide du modèle de Fadley l'atténuation de l'intensité de la contribution du silicium métallique par la couche d'oxyde de silicium (Fig. III.6), il est possible d'estimer l'épaisseur et le taux de recouvrement de la couche d'oxyde formée. L'épaisseur calculée est alors de $2,2 \pm 0,1$ nm et le taux de recouvrement de $0,95 \pm 0,01$.

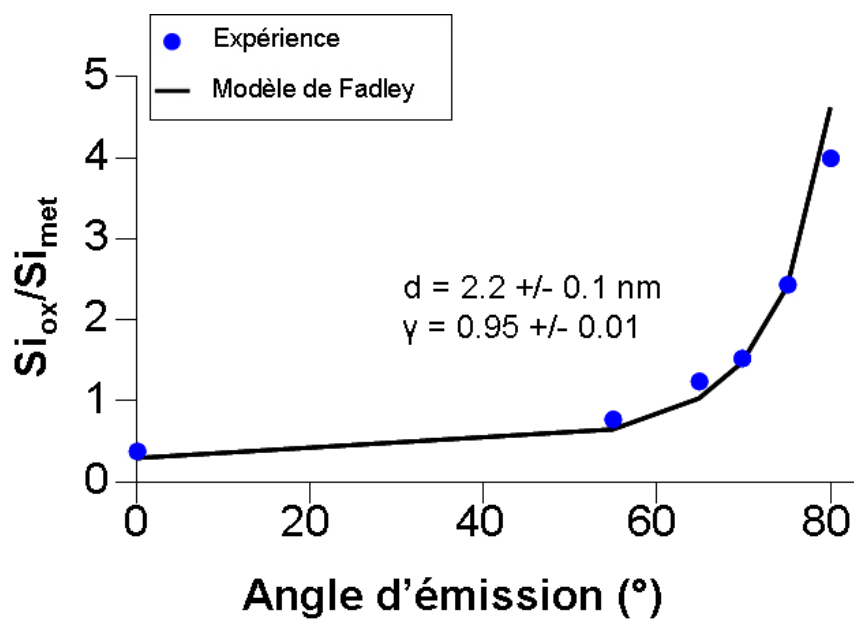
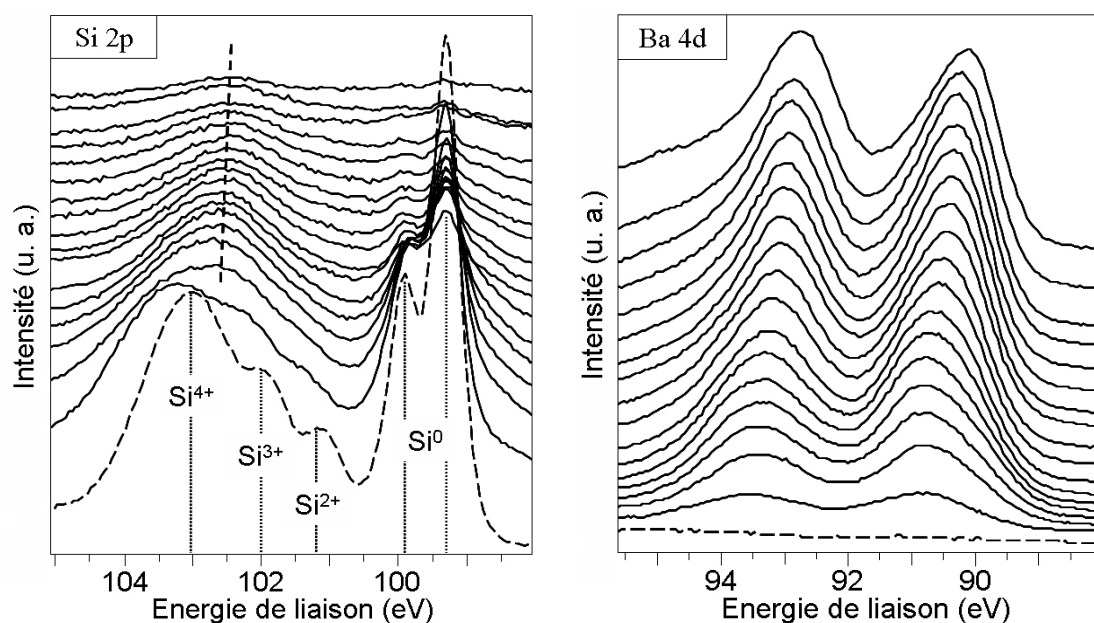


Fig. III.6 – Détermination par ARXPS de l'épaisseur de la couche de SiO₂. d : épaisseur de la couche ; γ : taux de recouvrement.

III-2 Réactivité du Ba vis-à-vis de SiO₂

III-2-1 Mode de croissance du Ba sur SiO₂

Le mécanisme de croissance du baryum sur l'oxyde de silicium est conditionné en partie par la réactivité du système. En outre, les propriétés finales du film seront intimement liées à sa morphologie et donc au mode de croissance. Aussi est-il nécessaire d'identifier ce mode de croissance. Pour cela, l'évaporation lente de baryum sur une couche de SiO₂ est effectuée par étapes. Le mécanisme de croissance est alors suivi à partir des évolutions des intensités des composantes du dépôt (Ba) et du substrat (Si) par SR-PES. Ces évolutions montrent une nette augmentation de la transition Ba 4d accompagnée de la diminution générale de l'intensité des diverses contributions de la transition Si 2p (Fig. III.7).



*Fig. III.7 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d
acquis au cours du dépôt de Ba/SiO₂ à température ambiante.*

Au cours de la réalisation du dépôt, la forme du massif Si 2p correspondant aux états oxydés du silicium évolue sensiblement (Fig. III.7). Ceci trahit une modification de la chimie de l'oxyde de silicium à travers une réaction avec le baryum (§ III-2-2-1), la détermination du mode de croissance est effectuée en ne considérant que les intensités des contributions Ba 4d

pour le dépôt et Si⁰ 2p pour le substrat. Les évolutions de ces intensités sont tracées en fonction du temps de dépôt (Fig. III.8). Ces évolutions semblent partiellement linéaires et l'identification de deux ruptures de pentes à intervalle régulier ($t_1 = 3,1$ min et $t_2 = 6,2$ min) est interprétée comme la formation successive de deux monocouches. Aux tous premiers instants, la croissance de baryum sur SiO₂ suit donc un mode de croissance couche par couche. Cependant, au-delà de la seconde monocouche, l'augmentation très faible de l'intensité de la contribution Ba 4d semble plutôt caractéristique de la formation d'îlots. Le mode de croissance est donc apparemment un mode intermédiaire de type Stranski-Krastanov.

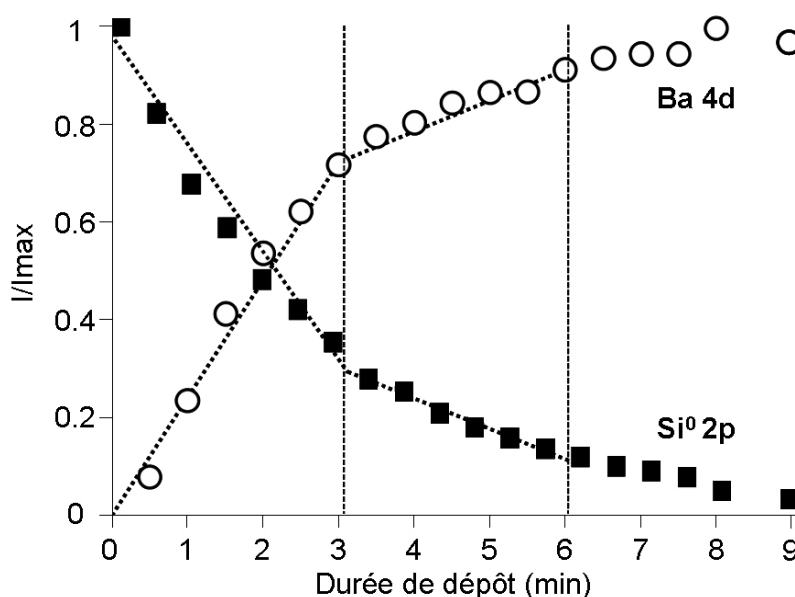


Fig. III.8 – Evolution des intensités relatives des transitions Ba 4d et Si⁰ 2p en fonction du temps de dépôt.

III-2-2 Réactivité interfaciale Ba/SiO₂ à température ambiante

III-2-2-1 Formation de silicate à l'interface

La présence du baryum sur le substrat après dépôt se traduit par l'apparition d'un unique doublet Ba 4d. Il est dû à l'éclatement des niveaux 4d_{5/2} et 4d_{3/2} lié au couplage spin orbite. L'éclatement présente un écart de 2,6 eV entre les deux composantes, en accord avec la littérature^{10, 11}. Aux premiers instants de la croissance (Fig. III.9b), la composante 4d_{5/2} se situe à une énergie de liaison égale à 90,7 eV et possède une largeur à mi-hauteur (FWHM) de

1,7 eV. Cette position énergétique reste inchangée jusqu'à l'achèvement de la première monocouche et peut être attribuée au silicate de baryum. Notamment, la largeur à mi hauteur semble beaucoup trop élevée pour correspondre à du baryum métallique ou oxydé. Le rapport d'aires entre les niveaux 4d_{3/2} et 4d_{5/2} est théoriquement de 0,67. Cependant, la valeur relevée dans le cas présent s'élève à 0,8. Une telle valeur a déjà pu être observée dans le cas du niveau 4d pour d'autres éléments. Elle peut révéler la dépendance du rapport d'intensités envers l'énergie des photons incidents et la nature du matériau¹². L'apparition de silicate dès les premières étapes du dépôt correspond à une oxydation du baryum, c'est-à-dire à un transfert de charges entre le baryum et le silicium. De tels transferts ont déjà pu être mis en évidence^{13, 14}.

En outre, la réactivité du baryum vis-à-vis de l'oxyde de silicium peut aussi être mise en évidence sur le massif Si 2p dès les premiers instants de la croissance. En effet, la présence de baryum induit, sur la transition Si 2p, un élargissement de toutes les composantes oxydes du massif et un déplacement de 0,2 eV vers les plus hautes énergies de ces composantes (Fig. III.9aβ) dès les étapes initiales du dépôt. Cette interaction se poursuit dans les étapes ultérieures du dépôt. Pour des quantités de baryum déposées comprises entre 0,4 eq.ML et 1 eq.ML, l'apparition d'une nouvelle composante à 102,7 eV, entre les composantes Si³⁺ et Si⁴⁺, peut aussi être le signe de la formation d'un nouveau composé (Fig. III.9aγ,δ,ε). Cette position intermédiaire, entre les composantes Si³⁺ et Si⁴⁺, est apparemment caractéristique de la formation d'un silicate^{13, 15, 16, 17, 18}. L'augmentation de l'intensité de ce signal se fait au détriment des composantes de l'oxyde de silicium. Il semble donc que la couche d'oxyde de silicium puisse être consommée au bénéfice de la formation d'un silicate, du moins à l'interface Ba/SiO₂.

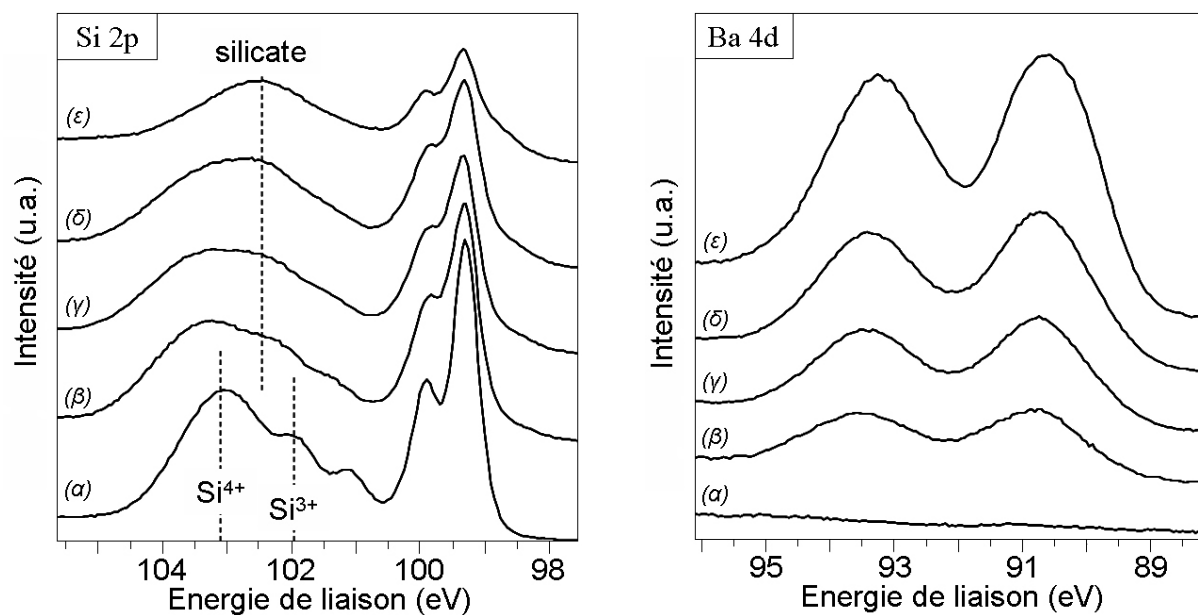


Fig. III.9 – Détail des spectres SR-PES des transitions (a) Si 2p et (b) Ba 4d acquis aux premières étapes du dépôt à température ambiante, (a) 0 eq. ML, (β) 0.2 eq. ML, (γ) 0.4 eq. ML, (δ) 0.5 eq. ML, (ε) 1 eq. ML.

III-2-2-2 Au-delà de la première monocouche déposée...

Dès lors que la croissance de la deuxième monocouche est amorcée, la contribution $4d_{5/2}$ du baryum, située à 90,7 eV et initialement attribuée à la présence de silicate de baryum, subit un déplacement vers les plus basses énergies de liaison. Ce déplacement est accompagné, sur la transition Si 2p, de la diminution en intensité du massif de l'oxyde et de son déplacement de 102,7 eV à 102,4 eV. Pour une quantité de baryum déposée supérieure à deux monocouches équivalentes, la contribution Ba $4d_{5/2}$ devient asymétrique et se situe à 90,1 eV. D'après les spectres de référence du baryum métallique et de l'oxyde de baryum obtenus au cours de cette étude (Fig. II.10), la présence concomitante de ces deux composantes peut-être envisagée. L'asymétrie du doublet Ba 4d vers les plus hautes énergies de liaisons peut alors être la résultante de l'interaction que subissent les photoélectrons avec les électrons libres du métal¹⁹. Cette asymétrie ne semble apparaître que pour les quantités de baryum déposées les plus importantes.

D'après le déplacement de la contribution Ba $4d_{5/2}$ et l'atténuation du massif de l'oxyde sur la transition Si 2p, la formation de silicate de baryum semble s'être arrêtée après

l'achèvement de la première monocouche équivalente. La présence de silicate à l'interface pourrait, en effet, limiter l'interdiffusion des espèces Ba et Si à température ambiante²⁰. En revanche, la diffusion d'oxygène jusqu'aux atomes superficiels de baryum nouvellement déposés semble se poursuivre. Il en résulte alors la formation d'un mélange d'oxyde de baryum et de baryum métallique. Cependant, l'asymétrie du doublet Ba 4d n'apparaît que tardivement lors de la réalisation du dépôt. Cela suggère que le baryum métallique se forme lorsque BaO ne peut plus apparaître, probablement parce que la diffusion de l'oxygène de l'oxyde de silicium à travers les inter-phases silicate et BaO est complètement inhibée.

En accord avec le mode de croissance 2D attribué à la formation des deux premières monocouches (§ III-2-1), l'oxyde de baryum serait principalement formé lors de la croissance de la seconde monocouche (Fig. III.10). La transition 2D/3D identifiée après la formation de la deuxième monocouche dans le mode de croissance de type Stranski-Krastanov ainsi que l'énergie libre de surface du baryum métallique plus élevée que celle de l'oxyde laissent présager que les dépôts ultérieurs conduisent à la formation superficielle d'îlots de baryum métallique (Fig. III.10). Cette hypothèse sera toutefois difficile à confirmer à partir de l'analyse *ex-situ* dans la mesure où le baryum métallique n'est pas stable sous air.

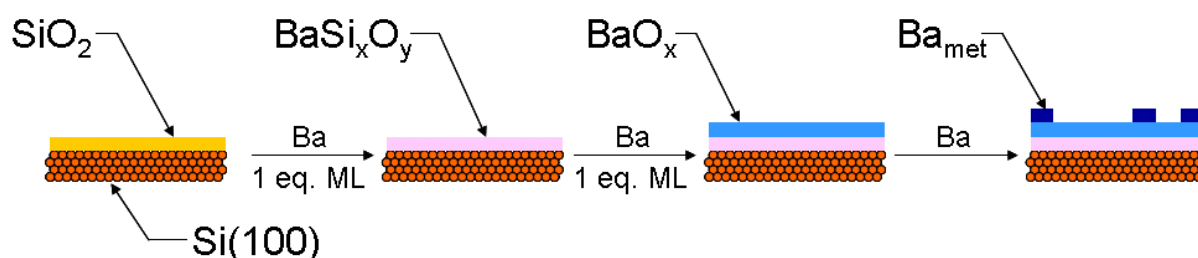


Fig. III.10 – Schématisation du mécanisme de croissance du baryum déposé à température ambiante sur une couche ultrafine d'oxyde de silicium thermique.

III-2-2-3 Conséquences d'un passage à l'air

La réaction interfaciale qui a lieu à température ambiante entre le baryum et l'oxyde de silicium se limite aux deux premières monocouches déposées. A ce stade de la croissance, le dépôt est constitué de silicate de baryum ainsi que de baryum sous forme métallique et oxydée. La remise à l'air d'un tel dépôt entraîne des modifications immédiates des spectres de

photoémission, notamment en ce qui concerne le niveau 1s du carbone. En effet, la transition C 1s (Fig. III.11aβ) exhibe alors deux composantes situées à 285,1 eV et 289,5 eV. La première semble être caractéristique du carbone de pollution alors que la seconde peut être assignée à la formation d'un carbonate de baryum²¹. L'analyse angulaire de la transition C 1s montre une évolution de l'intensité relative des deux composantes (Fig. III.11b). En augmentant l'angle de détection, la composante carbonate du massif C 1s du carbone est atténuée, alors que la seconde composante attribuée au carbone de pollution gagne en intensité. Ce résultat laisse supposer qu'un film de carbone de pollution a recouvert le dépôt lui-même converti en carbonate de baryum.

Les réactions de carbonatation du baryum et de l'oxyde de baryum, à température ambiante, présentent des énergies libres de formation très favorables (Tab. III.2). D'autre part, cette réaction semble pouvoir être catalysée par l'humidité de l'air²¹. Enfin, des travaux réalisés par *Tsami et al*²² ont montré que la réaction de carbonatation du baryum sous un flux de dioxyde de carbone est très rapide. Ces raisons peuvent expliquer le comportement du dépôt lorsqu'il est exposé à l'air atmosphérique.

| | |
|---|--|
| $Ba + 1/2O_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3$ | $\Delta G^0(298K) = -709 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $BaO + CO_2 \longrightarrow BaCO_3$ | $\Delta G^0(298K) = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

Tab. III.2 – Réactions de carbonatation du baryum et énergies libres de formation.

Cependant, des recuits sous vide de ces couches carbonatées, dans une gamme de température allant de 400 °C à 700 °C, montrent la disparition progressive de la composante située à 289,5 eV sans provoquer de modification de la composante précédemment attribuée au carbone de pollution (Fig. III.11aγ,δ,ε). Il apparaît donc possible de décomposer le carbonate de baryum par un recuit à des températures intermédiaires.

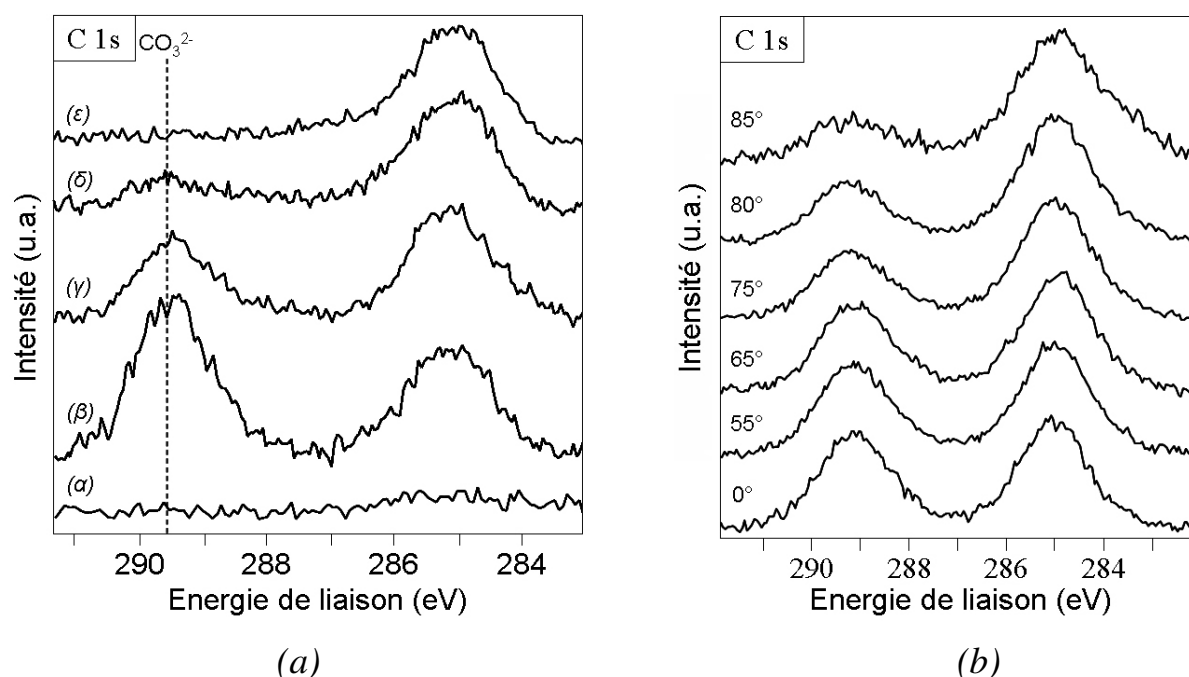


Fig. III.11 – (a) Spectres XPS de la transition C 1s acquis après (α) dépôt, (β) passage à l'air, (γ) recuit à 400 °C, (δ) recuit à 600 °C, (ε) recuit à 700 °C. (b) Spectres ARXPS de la transition C 1s acquis après passage à l'air.

III-3 Formation de silicate lors des recuits

III-3-1 Evolution en fonction de la température

III-3-1-1 Cas des dépôts de Ba inférieurs à une monocouche équivalente

L'évaporation de faibles quantités de baryum (typiquement une fraction de monocouche) sur une couche d'oxyde de silicium semble conduire à la formation à température ambiante de silicate de baryum. Ce résultat est étayé par la position énergétique des composantes de la transition Ba 4d et notamment de la composante 4d_{5/2} à 90,7 eV ainsi que par la présence de la composante du silicate sur le spectre de la transition Si 2p (Fig. III.12a et Fig. III.13a). Cependant la largeur inhabituelle de cette composante pourrait indiquer la présence d'oxyde de silicium résiduel en complément du silicate. Des recuits de 5 minutes sous ultra-haut vide ont alors été réalisés de manière à qualifier la stabilité des dépôts (Fig. III.12 et III.13).

Un premier traitement thermique à 300 °C n'entraîne pas de déplacement de la transition Ba 4d dont la position était initialement attribuée au silicate de baryum. En revanche, l'affinement de la composante silicate sur le spectre de la transition Si 2p et son centrage sur une position énergétique égale à 102,7 eV (Fig. III.12β et Fig. III.13β) est à noter. L'oxyde de silicium subsistant après le dépôt semble donc avoir disparu, laissant la place à une couche composée uniquement de silicate de baryum. De plus, l'absence d'une composante vers 98,5 eV sur la transition Si 2p indique que la formation du silicate ne s'accompagne pas de la formation d'un siliciure de baryum²³.

Les films obtenus restent inchangés après un deuxième recuit à 600 °C (Fig. III.12γ et III.13γ). Au-delà, le traitement thermique provoque une altération importante des films (Fig. III.12δ et III.13δ) : la transition Si 2p n'exhibe plus qu'un doublet à 99,3 eV, relatif au silicium non oxydé. Ceci met clairement en évidence la décomposition du silicate. Cela se traduit sur la transition Ba 4d par la présence d'un doublet unique à 90,1 eV et 92,7 eV, de largeur à mi-hauteur égale à 0,8 eV et parfaitement symétrique. Cette composante est relative à l'oxyde de baryum. Le recuit à 700 °C induit donc la dissociation du silicate accompagnée de la désorption des sous oxydes de silicium et de la formation d'un oxyde simple : BaO. Un comportement similaire a été observé dans le cas de silicates de lutécium²⁴.

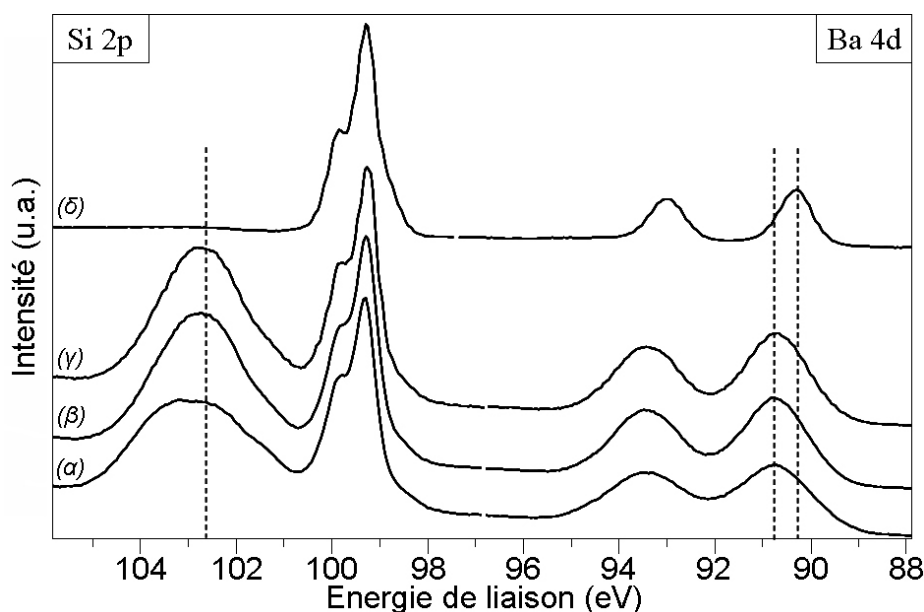


Fig. III.12 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d d'un dépôt de baryum équivalent à 0.2 eq. MC, (α) après dépôt, (β) après recuit à 300 °C, (γ) après recuit à 600 °C et (δ) après recuit à 700 °C.

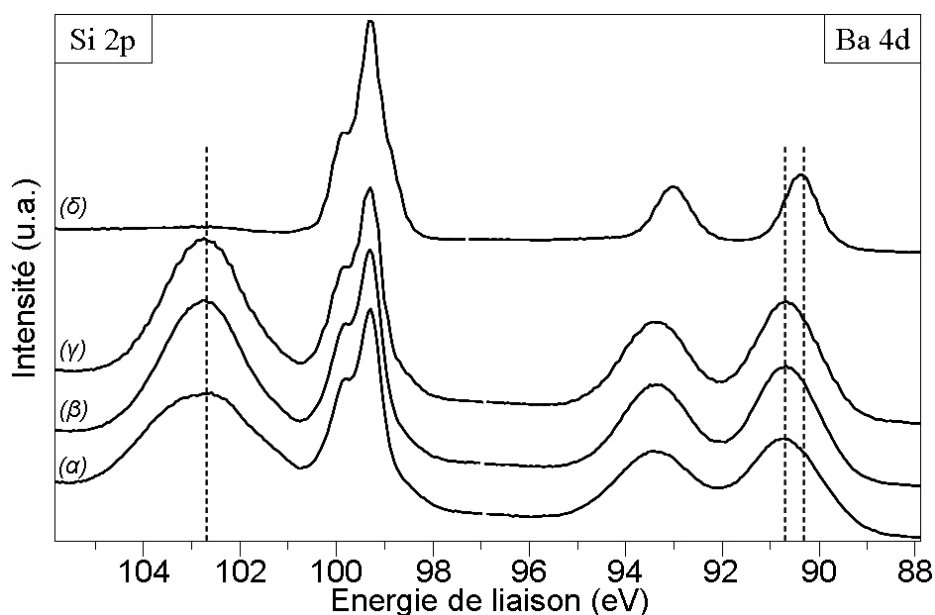


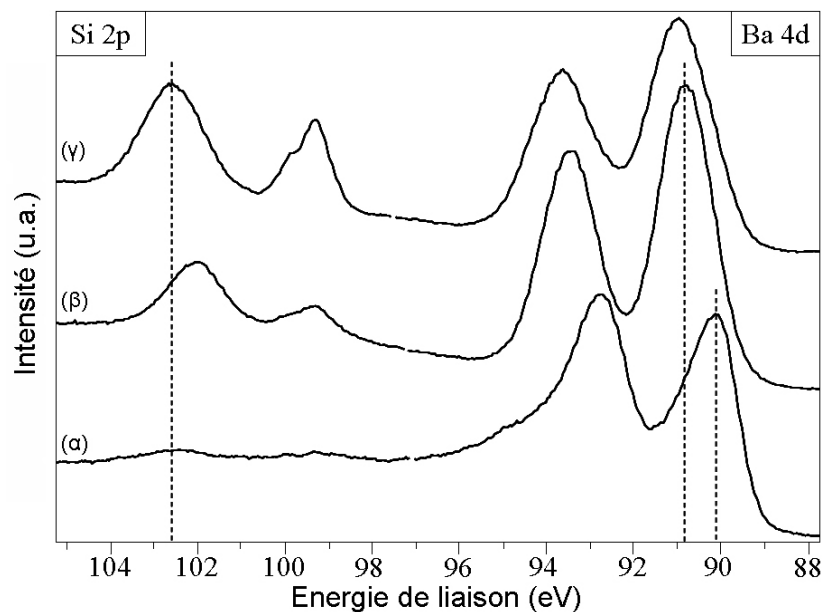
Fig. III.13 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d d'un dépôt de baryum équivalent à 0.4 eq. MC, (α) après dépôt, (β) après recuit à 300 °C, (γ) après recuit à 600 °C et (δ) après recuit à 700 °C.

III-3-1-2 Cas des dépôts constitués de plus d'une monocouche de baryum

Lors de dépôts de baryum constitués de plus d'une monocouche équivalente, un mélange de baryum oxydé ou non apparaît en plus du silicate interfacial. La composition de cette couche semble radicalement transformée par un recuit dès 300 °C (Fig. III.14β). La transition du silicium apparaît plus intense, en particulier dans le cas de la composante attribuée au silicate, située à 102 eV. Le recuit se traduit sur le spectre de la transition Ba 4d par la disparition de l'asymétrie et par une modification de la position énergétique des transitions Ba 4d. L'énergie de liaison de la transition Ba 4d_{5/2}, par exemple, évolue de 90,1 eV à 90,8 eV. Ces observations peuvent être attribuées à la disparition du mélange d'oxyde de baryum et de baryum métallique au bénéfice du silicate de baryum.

L'impact d'un recuit à 700 °C (Fig. III.14γ) est moins important que dans le cas d'un dépôt inférieur à une monocouche (Fig. III.13γ). On ne distingue effectivement que l'élargissement de l'unique composante présente sur la transition Ba 4d, en particulier vers les plus basses énergies de liaison ainsi que le déplacement vers les plus hautes énergies de

liaison de la composante silicate du massif Si 2p. Celle-ci passe en effet de 102,0 eV à 102,7 eV. Ces changements peuvent indiquer une légère modification de l'état chimique du silicate liée à la formation d'un silicate de composition différente ou bien l'amorçage de la décomposition.



*Fig. III.14 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d
d'un dépôt de baryum supérieur à 1 eq. MC,*

(α) après dépôt, (β) après recuit à 300 °C et (γ) après recuit à 700 °C.

III-3-1-3 Caractérisation des silicates de baryum sur le dispositif présent au laboratoire

Des échantillons ont été reproduits dans les conditions d'obtention de silicate de baryum précédemment identifiées (dépôt de baryum métallique sous UHV sur un film d'oxyde de silicium recuit à 600 °C). Ainsi, des dépôts de baryum équivalents à 2 nm ont été réalisés sur une couche d'oxyde de silicium de 2,2 nm.

Pour de tels échantillons, la présence du baryum se caractérise en XPS par l'apparition d'un doublet Ba 4d (Fig. III.15cβ), dont la composante 4d_{5/2} est située à 89,8 eV. Cette position énergétique est attribuée à l'oxyde de baryum²⁵. Par ailleurs, la réalisation du dépôt provoque un élargissement de la contribution de l'oxyde de silicium sur le massif correspondant à la transition Si 2p (Fig. III.15bβ). Enfin, deux composantes sont aisément

distinguable (à 528,5 eV et 532,1 eV) sur la transition O 1s (Fig. III.15a β). La première peut être attribuée à de l'oxyde de baryum²⁶ alors que la seconde est clairement caractéristique de l'oxyde de silicium.

La transition O 1s est très sensible à l'état chimique du dépôt puisque les liaisons de type O–Si et O–Ba peuvent y être distinguées. D'ailleurs, le recuit à haute température (600 °C) modifie l'état chimique du dépôt, puisque les composantes relatives aux liaisons O–Si et O–Ba disparaissent au profit d'un nouveau massif situé à une position énergétique intermédiaire (Fig. III.15a γ). Cette position énergétique et cette forme ont déjà été observées par *Bender et al.*²⁷ dans le cas de silicates de baryum massifs. Ces modifications se traduisent sur la transition Si 2p par le déplacement de la contribution oxyde à 101,5 eV et sur la transition Ba 4d par le déplacement de la composante 4d_{5/2} de 89,8 eV à 89,4 eV (Fig. III.15b γ et Fig. III.15c γ). Ces positions finalement obtenues correspondent à la formation de silicate de baryum.

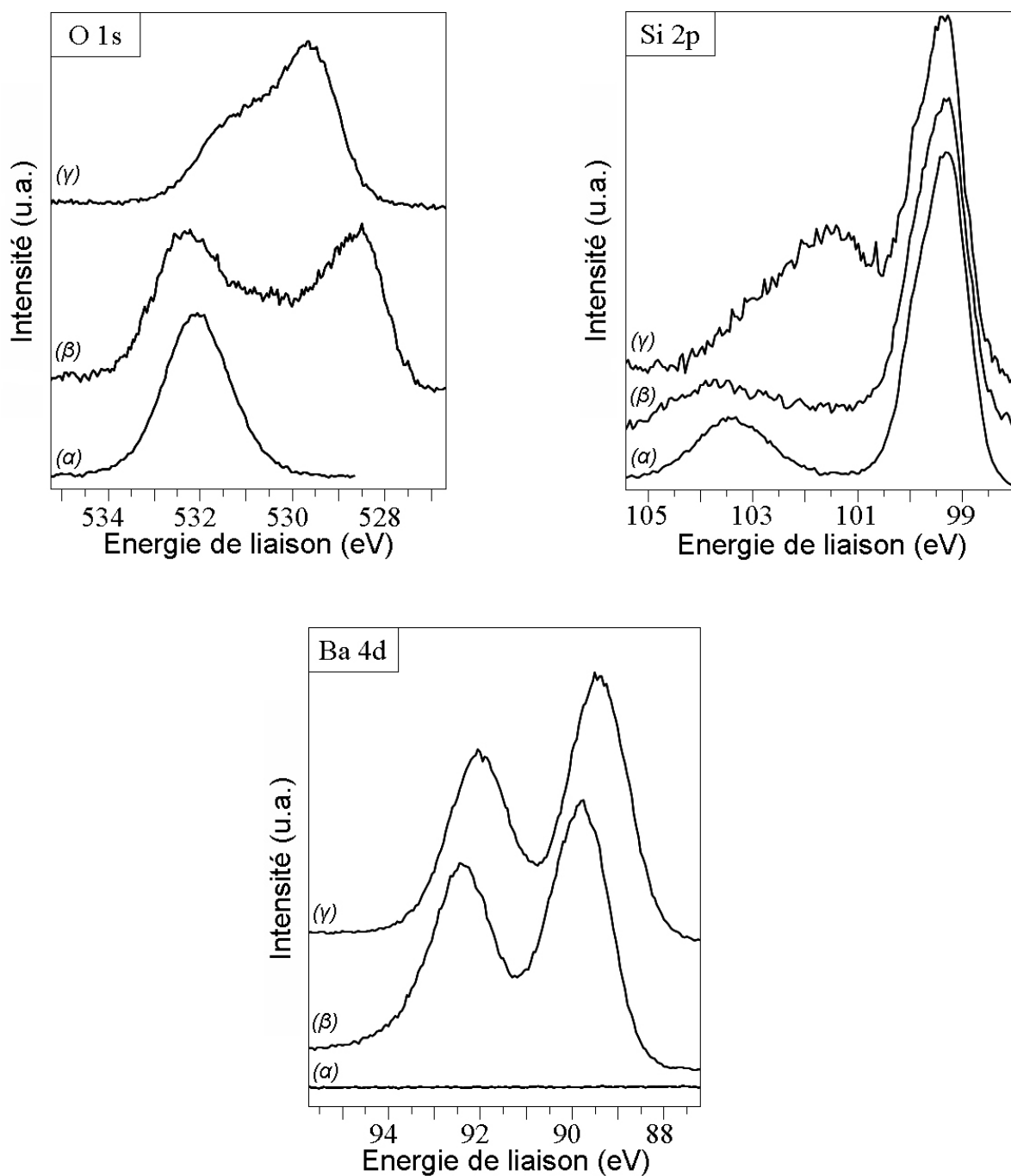


Fig. III.15 – Spectres XPS des transitions O 1s, Si 2p et Ba 4d acquis lors de l'élaboration d'un film de silicate de baryum. (α) après oxydation de la surface de silicium, (β) après dépôt de baryum et (γ) après recuit à 600 °C.

Cependant, les énergies de liaison obtenues en XPS diffèrent sensiblement des positions identifiées par SR-PES (Tab. III-3). Malgré cela, les écarts énergétiques restent identiques. Ces différences de positions énergétiques peuvent être attribuées aux effets de charge importants causés par le synchrotron. En effet, en raison d'un flux de photons incident

plus élevé qu'avec une source classique, le nombre d'électrons photoémis est beaucoup plus important. Cela peut entraîner la polarisation de la surface et ainsi freiner les électrons lors de leur sortie du matériau. Dans ce cas, l'énergie de liaison apparaît artificiellement plus élevée.

| | $E_{Si\ 2p}$ | $E_{Ba\ 4d}$ | $E_{Si\ 2p}$ – $E_{Ba\ 4d}$ |
|---------------|--------------|--------------|-----------------------------------|
| <i>SR-PES</i> | 102.7 | 90.7 | 12 |
| <i>XPS</i> | 101.5 | 89.4 | 12.1 |

Tab. III.3 – Comparaison des positions énergétiques de référence (en eV) obtenues par SR-PES et XPS, lors de la formation d'un silicate.

III-3-2 Caractérisation *ex-situ* du matériau obtenu

La caractérisation *ex-situ* des films a permis de compléter les résultats de photoémission obtenus *in-situ*. L'étude de la qualité de l'interface et de la répartition des espèces dans le film et le substrat a ainsi été réalisée. Cependant, pour interpréter sans ambiguïtés les résultats obtenus *ex-situ*, il faut dans un premier temps appréhender le comportement du film vis-à-vis de l'air ambiant.

III-3-2-1 Stabilité à l'air

En plus de l'intérêt qu'elle représente pour l'interprétation des caractérisations *ex-situ*, la stabilité du silicate de baryum lors d'un passage à l'air est primordiale car elle conditionne la possibilité d'utiliser ce matériau dans la production de transistors.

L'apparition simultanée d'une composante intense située à 531,8 eV sur la transition O 1s (Fig. III.16aβ) et d'une composante située à 285,7 eV sur la transition C 1s (Fig. III.16bβ) est cohérente avec la présence d'espèces CO₂. De plus, la diminution des intensités respectives des transitions Si 2p et Ba 4d suggère la formation d'un film au dessus du silicate

initialement formé. Le passage à l'air d'un silicate de baryum se traduit donc par l'apparition d'une couche de pollution. Il est, en revanche, important de noter l'absence de composante relative au carbonate de baryum sur la transition C 1s.

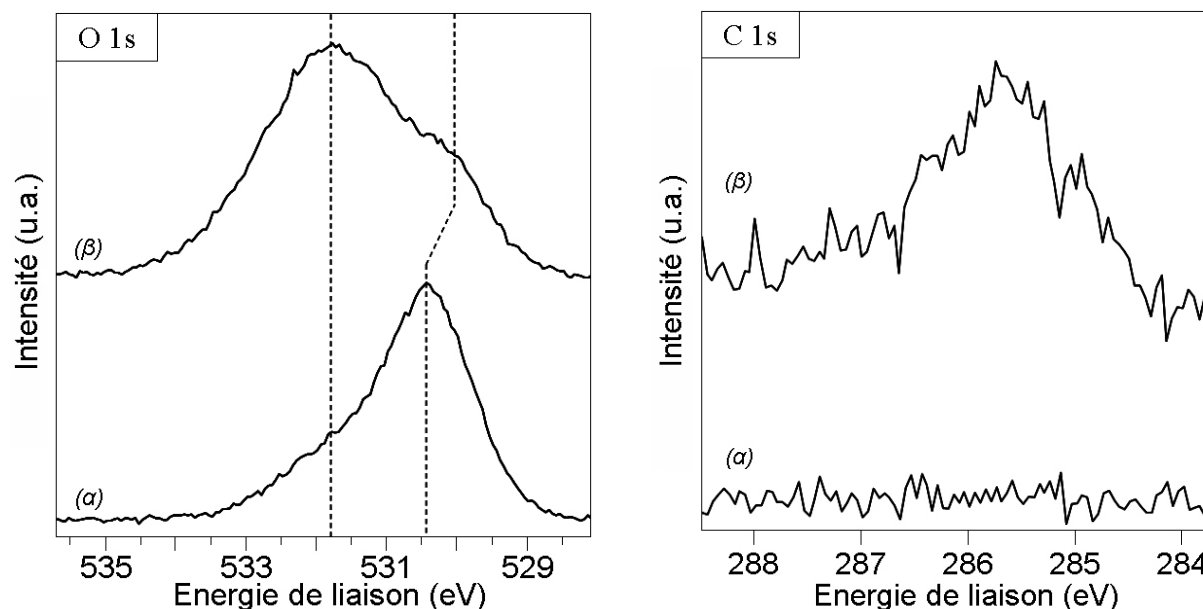


Fig. III.16 – Spectres XPS des transitions O 1s et C 1s,
(a) après formation du silicate et (b) après passage à l'air.

En outre, les composantes relatives au silicate de baryum sur les transitions O 1s, Si 2p et Ba 4d ne sont pas modifiées par cette couche de pollution et sont toujours présentes (Fig. III.17a β et Fig. III.17b β). Un déplacement de 0,1 eV et 0,2 eV vers les plus basses énergies de liaison, respectivement pour la composante du baryum et pour la composante de l'oxygène peut simplement être observé. L'absence d'une composante située vers 528,0 eV sur la transition O 1s permet toutefois d'écarter l'hypothèse de la formation de l'oxyde de baryum. Ces très légères modifications des spectres O 1s, Si 2p et Ba 4d n'indiquent donc pas de détérioration majeure du film de silicate.

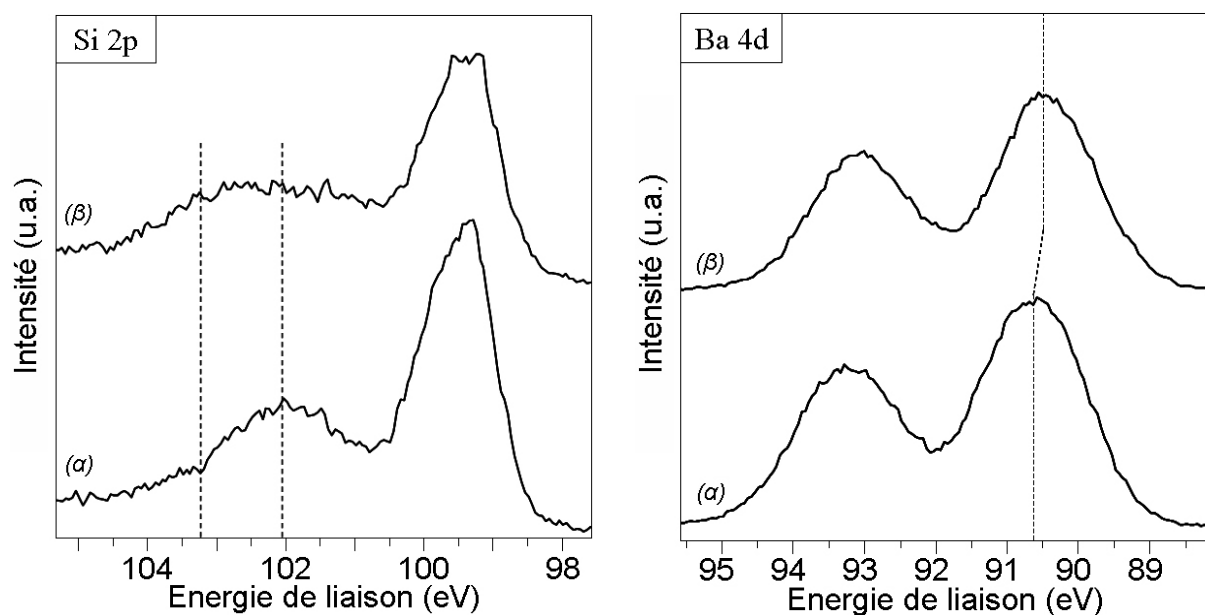


Fig. III.17 – Spectres XPS des transitions Si 2p et Ba 4d,
(α) après formation du silicate et (β) après passage à l'air.

Cependant, l'élargissement du pic du silicium vers les plus hautes énergies de liaison indique une modification sensible de son état chimique. Le baryum favorisant l'oxydation du silicium, cette modification peut être attribuée à une oxydation partielle du silicium sous air. L'analyse en angle ne permet pourtant pas de localiser cet oxyde de silicium nouvellement formé (Fig. III.18). Il est probablement réparti de manière homogène dans la couche, permettant ainsi d'écarter l'hypothèse d'avoir reformé une couche interfaciale d'oxyde de silicium.

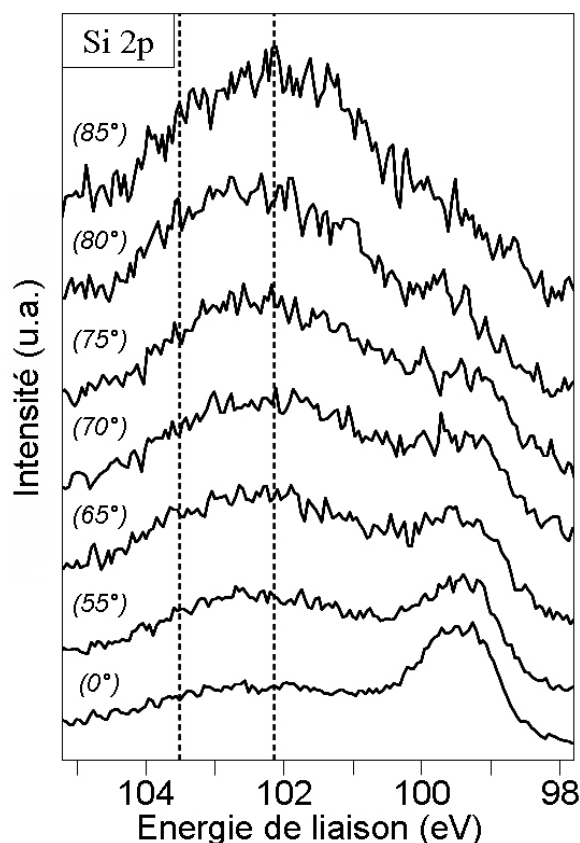


Fig. III.18 – Spectres ARXPS de la transition Si 2p après passage à l'air d'un film mince de silicate de baryum.

La remise à l'air de films minces de silicate de baryum provoque donc simplement l'apparition d'une couche superficielle de pollution. Cependant, le comportement est réellement différent d'un dépôt de baryum sur oxyde de silicium et met en évidence la stabilité du silicate de baryum.

III-3-2-2 Diffusion des espèces de Ba dans le substrat

Le budget thermique nécessaire à l'achèvement de la formation du silicate ou à la décomposition du carbonate peut provoquer la diffusion de baryum dans le substrat. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des profils de répartition des espèces O, Si et Ba ont été effectués par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) en mode dynamique sur des couches épaisses de plusieurs dizaines de nanomètres. Ces analyses ont permis, en outre, de préciser le nombre et la nature des couches présentes sur le substrat. Pour cela, des ions de faible énergie ($E_0 = 4$ keV) ont été privilégiés afin de limiter la profondeur d'implantation. Par

le calcul, elle est estimée à 3 ± 2 nm. Or il est admis que l'équilibre de pulvérisation est atteint après la pulvérisation d'une couche équivalente au triple de la profondeur d'implantation. En raison de l'extrême finesse des films, le mélange des espèces provoqué par le bombardement ionique rend donc difficile l'identification exacte des interfaces. Cependant, la modification des effets de matrice aux interfaces permet de révéler les changements d'environnements chimiques, d'une couche à l'autre.

Un exemple représentatif des différents films élaborés est présenté (Fig. III.19). En premier lieu, les signaux élevés de BaO⁺ et O⁻ peuvent révéler la présence d'oxyde de baryum. Cependant, il a été montré que le passage à l'air d'un film d'oxyde de baryum entraîne sa carbonatation immédiate (§ II-2c). Par conséquent, la couche superficielle est probablement composée essentiellement de carbonate de baryum. Au-delà de la première interface, le plateau visible sur le signal BaSi⁺ indique la présence d'une deuxième couche de composition différente. L'absence de siliciure de baryum ayant été vérifiée précédemment et en raison de la présence d'oxygène, l'hypothèse portant sur la formation d'une couche de silicate est privilégiée. L'apparition, ensuite, d'une deuxième interface révèle la présence du substrat, caractérisée par la constance du signal Si⁺. La présence des deux interfaces indique donc la formation d'une couche superficielle et d'une couche interfaciale, respectivement composées de carbonate et de silicate de baryum.

Cependant, au-delà de la seconde interface, l'évolution des signaux BaO⁺ et BaSi⁺ révèle la présence de baryum dans le substrat. La profondeur de diffusion est estimée par profilométrie à 40 ± 5 nm. Ce résultat est en accord avec les travaux de *Boubekeur et al.*²⁸ et *Kilian et al.*²⁹. Tous deux ont étudié la diffusion de Ba/poly-Si/SiO₂/Si et Ba/SiO₂/Si entre 800 °C et 1000 °C sous différentes atmosphères et ont observé la diffusion du baryum dans le silicium à des profondeurs de l'ordre de 50 nm. Dans le cas de *Boubekeur*, la diffusion de baryum n'avait cependant pas perturbé les propriétés électriques de l'empilement.

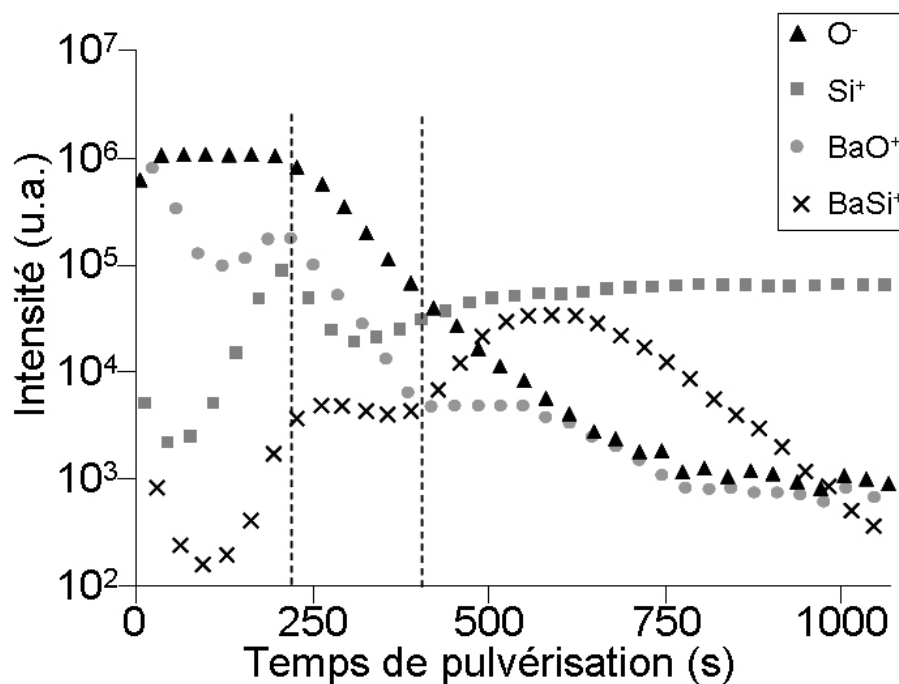


Fig. III.19 – Profil SIMS d'un film de silicate de baryum.

Conditions de pulvérisation : 4 keV, 10 nA.cm⁻².

III-3-2-3 Analyse de la qualité de l'interface

La caractérisation des films épais de silicate a été poursuivie en microscopie électronique en transmission (Fig. III.19a). L'observation par cette technique de films d'une épaisseur d'environ 20 nm montre la présence de deux couches à la surface du substrat (Fig. III.20a). L'observation en mode « haute résolution » de la couche la plus claire montre, de surcroît, une interface nette au contact du substrat (Fig. III.20b). Par ailleurs, l'absence sur ce cliché de cristallites dans la couche la plus claire semble indiquer que la structure est amorphe.

En accord avec les résultats SIMS précédents (§ III-3-2-2), la couche claire au contact du substrat Si (100) correspond donc au silicate de baryum alors que la couche foncée correspond au carbonate de baryum. Au-delà de cette couche, la vaste zone claire est attribuée à la colle utilisée pour la préparation de l'échantillon. La diffusion de baryum observée en SIMS n'a en outre pas dégradé la qualité de l'interface.

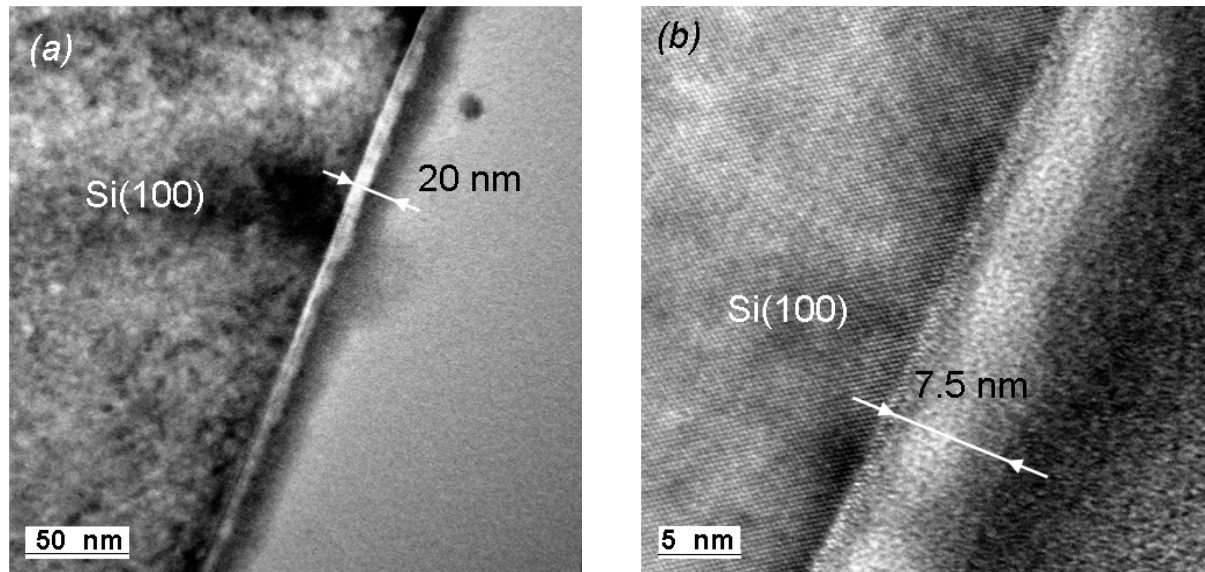


Fig. III.20 – Images (a) CTEM et (b) HRTEM d'un film de silicate de baryum.

III-4 Conclusions

La réactivité du baryum sur une couche d'oxyde de silicium thermique a été étudiée *in-situ* par SR-PES et XPS. Ces résultats ont été complétés par des analyses MET et SIMS *ex-situ*. Une réaction interfaciale entre le baryum et l'oxyde de silicium a conduit à un mode de croissance mixte de type Stranski-Krastanov. La réaction se déroulant à température ambiante a abouti à la formation de silicate de baryum sur la couche interfaciale. Au-delà, le dépôt de baryum a conduit à la formation d'oxyde de baryum puis de baryum métallique. Cependant, cette hétérogénéité peut être gommée par un recuit. Dès 300 °C, la formation du silicate de baryum est complétée. La stabilité du matériau ainsi formé est suffisante pour supporter un passage à l'air durant plusieurs jours. Toutefois, les recuits nécessaires à la formation du silicate ont causé la diffusion de baryum dans le substrat, sans pour autant dégrader la qualité de l'interface film/substrat. Cela montre qu'il est possible, par l'ajout de baryum, de consommer une couche interfaciale de SiO₂ au profit d'un matériau stable.

Par ailleurs, la stabilité thermique des films de silicate de baryum a été évaluée. Deux comportements sont identifiés. En deçà d'une monocouche équivalente de baryum, la stabilité thermique est médiocre. Un recuit à 700 °C suffit à décomposer le silicate. En revanche, au-delà d'une monocouche, le film résiste à un tel recuit, même si les prémices de la décomposition semblent apparaître.

Le comportement prometteur du silicate de baryum demande cependant plus d'investigations, en particulier pour étudier la possibilité de le former sans l'intermédiaire d'une couche d'oxyde de silicium.

Bibliographie

- ¹ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. First edition”, Perkin-Elmer Corporation (1979).
- ² W. Widdra, D. Bröcker, T. Gießel, I.V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P.M. Schmidt, R. Weber, I. Will, B. Winter, “Time-resolved core level photoemission: surface photovoltage dynamics of the SiO₂/Si(1 0 0) interface”, *Surface Science* 543 (2003) 87-94.
- ³ M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve and E.L. Garfunkel , “Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits”, *Journal of Applied Physics* 90/5 (2001) 2057-2121.
- ⁴ F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger, “Microscopic structure of the SiO₂/Si interface”, *Phys. Rev. B* 38/9 (1988) 6084-6096.
- ⁵ F.J. Himpsel, P. Heimann, T.-C. Chiang and D.E. Eastman, “Geometry-Dependent Si 2p Surface Core-Level Excitations for Si(111) and Si(100) Surfaces”, *Phys. Rev. Letters* 45/13 (1980) 1112-1115.
- ⁶ F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot and F. Sirotti, “Suboxides at the Si/SiO₂ interface: a Si2p core level study with synchrotron radiation”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 216 (1997) 148-155.
- ⁷ W. Kern and D.A. Puotinen, "Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for use in semiconductor technology", *RCA review* 6 (1970) 187.
- ⁸ H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, M. Rebien, “Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates”, *Materials Science and Engineering B73* (2000) 178-183.

- ⁹ T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa, “The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching”, *J. Appl. Phys.* 64/7 (1988) 3516-3521.
- ¹⁰ D. Vlachos, M. Kamaratos and S.D. Foulas, “Barium and oxygen interaction on the Ni(110) surface at low coverages studied by soft x-ray photoemission spectroscopy: Ba negative binding energy shifts and their correlation with Auger electron spectroscopy shifts”, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 6997-7011.
- ¹¹ E. Ozensoy, C.H. F. Peden and J. Szanyi, “Ba Deposition and Oxidation on θ -Al₂O₃/NiAl(100) Ultrathin Films. Part I: Anaerobic Deposition Conditions”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17001-17008.
- ¹² G. Margaritondo, J.E. Rowe and S.B. Christman, “Photoionization cross section of d-core levels in solids: A synchrotron radiation study of the spin orbit branching ratio”, *Phys. Rev. B* 19/6 (1979) 2850-2855.
- ¹³ G. Lupina, T. Schroeder, J. Dabrowski, Ch. Wenger, A. Mane, G. Lippert, H.-J. Müssig, P. Hoffmann and D. Schmeisser, “Praseodymium silicate layers with atomically abrupt interface on Si(100)”, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 092901.
- ¹⁴ E. Ozensoy, C.H. F. Peden and J. Szanyi, “Ba Deposition and Oxidation on θ -Al₂O₃/NiAl(100) Ultrathin Films. Part II: O₂(g) Assisted Ba Oxidation”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17009-17014.
- ¹⁵ H. Kato, T. Nango, T. Miyagawa, T. Katagiri, K.S. Seol, Y. Ohki, “Plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of high-permittivity hafnium and zirconium silicate films”, *Journal of Applied Physics* 92/2 (2002) 1106-1111.
- ¹⁶ O. Renault, D. Samour, J.-F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, N. T. Barrett and P. Besson, “HfO₂-SiO₂ interface chemistry studied by synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Physics Letters* 81/19 (2002) 3627-3629.

¹⁷ D. Schmeißer, G. Lupina, H.J. Muessig, “Interface reactivity of Pr and SiO₂ at 4H-SiC(0 0 1)”, *Materials Science and Engineering B* 118 (2005) 19-22.

¹⁸ D. Niu, R.W. Ashcraft, M.J. Kelly, J.J. Chambers, T.M. Klein and G.N. Parsons, “Elementary reaction schemes for physical and chemical vapour deposition of transition metal oxides on silicon for high-k gate dielectric applications”, *Journal of Applied Physics* 91/9 (2002) 6173-6180.

¹⁹ M. Kamaratos, D. Vlachos and S.D. Foulis, “Electronic Properties of Barium Ultrathin Layers on the Ni(110) Surface”, *Surface Review and Letters* 12/5-6 (2005) 721-725.

²⁰ E. Ozensoy, C.H. F. Peden and J. Szanyi, “Ba Deposition and Oxidation on θ -Al₂O₃/NiAl(100) Ultrathin Films. Part I: Anaerobic Deposition Conditions”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17001-17008.

²¹ P.A.W. van der Heide, “Photoelectron binding energy shifts observed during oxidation of group IIA, IIIA and IVA elemental surfaces”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 151 (2006) 79-91.

²² A. Tsami, F. Grillo, M. Bowker and R.M. Nix, “Model NSR catalysts: Fabrication and reactivity of barium oxide layers on Cu(111)”, *Surface Science* 600 (2006) 3403–3418.

²³ H. Dong, X.P. Ai and H.X. Yang, “Carbon/Ba–Fe–Si alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries”, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 952-957.

²⁴ A. Zenkevich, Yu. Lebedinskii, S. Spiga, C. Wiemer, G. Scarel, M. Fanciulli, “Effects of thermal treatments on chemical composition and electrical properties of ultra-thin Lu oxide layers on Si”, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 2263-2266.

²⁵ A. Mesarwi and A. Ignatiev, “X-ray photoemission study of the Ba/Si(100) interface and the oxidation of Si promoted by Ba overlayers”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 9/4 (1991) 2264-2268.

-
- ²⁶ T.L. Barr, "Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides", *J. Vac. Sci. Technol. A* 9/3 (1991) 1793-1805.
- ²⁷ S. Bender, R. Franke, E. Hartmann, V. Lansmann, M. Jansen, J. Hormes, "X-ray absorption and photoemission electron spectroscopic investigation of crystalline and amorphous barium silicates", *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 99-108.
- ²⁸ H. Boubekour, T. Mikolajick, A. Bauer, L. Frey and H. Ryssel, "Effect of barium contamination on gate oxide integrity in high-k dram", *Journal of Non-Crystalline Solids* 303 (2002) 12-16.
- ²⁹ G. Kilian, M. Rommel, W. Pamler, E. Unger, A. Höpfner, B.O. Kolbesen, "Some aspects of the high-temperature behavior of bismuth, strontium and barium on silicon surfaces studied by total reflection X-ray fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 2313-2319.

CHAPITRE IV

Formation de films de silicate de baryum par co-déposition de Ba et O₂

| | |
|--|------------|
| IV-1 Formation de silicate directement sur Si par des cycles O₂/Ba | 105 |
| IV-1-1 Effet de la première exposition à l'oxygène | 106 |
| IV-1-2 Observation générale du comportement | 107 |
| IV-1-3 Influence de la température | 109 |
| IV-1-4 Influence de l'oxygène..... | 112 |
| IV-1-5 Stabilité lors des traitements thermiques..... | 114 |
| IV-1-6 Etat de l'interface, diffusion de baryum | 115 |
| IV-2 Formation de silicate directement sur Si par évaporation de Ba sous une pression partielle de O₂..... | 117 |
| IV-2-1 Déroulement de la croissance | 117 |
| IV-2-2 Stabilité lors des traitements thermiques..... | 119 |
| IV-2-3 Etat de l'interface, diffusion de baryum | 120 |
| IV-3 Evaluation de la constante diélectrique | 122 |
| IV-4 Conclusions..... | 124 |
| Bibliographie..... | 126 |

Le chapitre précédent a montré la possibilité de consommer à température ambiante une couche interfaciale de SiO₂, par un dépôt de baryum, au profit de la formation d'un silicate de baryum. Cependant, la formation de silicate est limitée à une ou quelques monocouches et l'incorporation de trop importantes quantités de baryum conduit à la formation d'un second film principalement composé d'oxyde de baryum. Afin de pouvoir envisager la croissance de silicates de baryum directement au contact du substrat de silicium tout en maîtrisant l'épaisseur du film, il nous est apparu nécessaire de contrôler l'apport d'oxygène et de baryum. Pour cela, des cycles de dépôts O₂/Ba et des dépôts de baryum sous une pression partielle d'oxygène ont été effectués à différentes températures. Les films minces élaborés ont été caractérisés *in-situ* sur la ligne SGM1 de l'anneau ASTRID (ISA, Aarhus) alors que des films plus épais ont été réalisés sur le dispositif présent au laboratoire de Dijon.

IV-1 Formation de silicate directement sur Si par des cycles O₂/Ba

Des cycles de dépôts O₂/Ba ont été réalisés dans un premier temps afin d'étudier précisément les mécanismes mis en jeu et de contrôler l'incidence de la température du substrat. Pour cela, des croissances ont été réalisées à température ambiante, 450 °C, 580 °C et 700 °C. Après avoir identifié les conditions de température optimales, l'effet de la dose d'oxygène a également été abordé.

Le choix d'exposer prioritairement la surface à l'oxygène se justifie par la volonté d'écartier la possibilité de former dès les premiers instants un siliciure de baryum. En effet, la formation de siliciure de baryum lors du dépôt de baryum sur une surface de silicium a déjà été rapportée ¹. En outre, dans le cadre de la formation d'oxydes de grille, la présence de siliciure à l'interface canal/oxyde de grille est à proscrire car elle favorise l'augmentation des courants de fuite ².

IV-1-1 Effet de la première exposition à l'oxygène

La surface des échantillons a été préparée selon le protocole décrit au chapitre III (§ 1-1-1). Ensuite, l'exposition de la surface à l'oxygène a été réalisée. Des différences ont été observées en fonction de la température et de la dose d'oxygène. En effet, dans le cas d'une dose d'oxygène de 100 L (1.10^{-6} Torr pendant 100 s) à température ambiante, le massif de l'oxyde de silicium visible sur la transition Si 2p exhibe deux composantes principales à 101,1 eV et 102,0 eV, relatives aux états Si²⁺ et Si³⁺ (Fig. IV.1a α). Pour une même dose d'oxygène sur le substrat maintenu à température plus élevée, on note en premier lieu l'augmentation progressive de l'aire du massif de l'oxyde (Fig. IV.1a β, γ, δ). En outre, l'apparition, pour une température d'exposition encore plus élevée, et la croissance d'une nouvelle composante à 103,0 eV indique la formation de SiO₂. Cependant, l'augmentation de la stoechiométrie moyenne x de l'oxyde SiO _{x} , calculée selon (Eq. III.1) en fonction de la température n'est pas continue. Une forme de plateau est observée entre 450 °C ($x = 1,50$) et 580 °C ($x = 1,46$). Ces deux stoechiométries sont identiques, à l'erreur expérimentale près. Apparemment, dans cette gamme de température, après la croissance très rapide d'une couche superficielle d'oxyde, la croissance ultérieure de celle-ci est inhibée³. Seule l'oxydation à 700 °C permet de modifier sensiblement la stoechiométrie de l'oxyde.

La diminution de la dose d'oxygène à 6 L (1.10^{-7} mbar pendant 60 s), en revanche, provoque une baisse immédiate du signal global du massif de l'oxyde, comme peut en attester la figure IV.1b, notamment pour une exposition réalisée à 580 °C.

Par conséquent, le choix de différentes doses d'oxygène et de différentes températures conduit à la formation d'oxydes de silicium variés, tant en quantité qu'en composition. Ces dissemblances sont à prendre en considération lors de la réalisation ultérieure de dépôts de baryum.

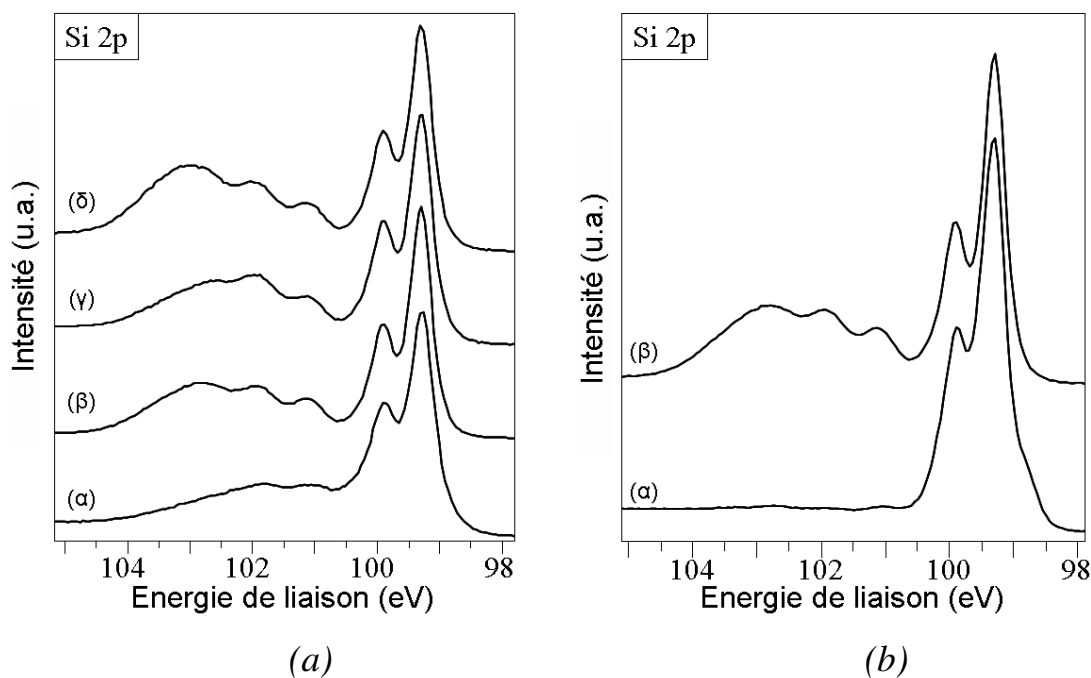


Fig. IV.1 – Spectres XPS de la transition Si 2p après oxydation du silicium. (a) Pour une dose d'oxygène de 100 L à (α) température ambiante, (β) 450 °C, (γ) 580 °C et (δ) 700 °C. (b) À 580 °C, pour une dose d'oxygène de (α) 6 L et (β) 100 L.

IV-1-2 Observation générale du comportement

Les cycles de dépôts O₂/Ba ont tout d'abord été étudiés à température ambiante (Fig. IV.2). L'apport de baryum sur la surface légèrement oxydée (SiO_{1,15}) (Fig. IV.1aα) se caractérise par l'apparition du doublet de la transition Ba 4d, dont la composante Ba 4d_{5/2} se trouve à 90,5 eV avec une largeur à mi-hauteur de 1,6 eV. La présence de baryum entraîne une modification du massif attribué à l'oxyde sur la transition Si 2p, notamment la diminution de l'intensité des composantes relatives aux états Si¹⁺, Si²⁺ et Si⁴⁺. La composante se trouvant à 102,0 eV, correspondant initialement aux ions Si³⁺, ne semble pas affectée car le massif reste intense à cette énergie. L'ajout d'oxygène au système SiO_x/Ba ne change alors ni la position ni la largeur à mi hauteur de la composante Ba 4d_{5/2}. Il occasionne en revanche une augmentation importante de l'intensité du massif attribué à l'oxyde sur la transition Si 2p et un déplacement de 102,0 eV à 102,2 eV de sa composante principale. Cette augmentation importante du signal est attribuée à l'oxydation du silicium catalysée par la présence de baryum^{4, 5}. Elle peut être due à la réduction de l'énergie de dissociation du dioxygène par le baryum, facilitant alors la diffusion d'oxygène atomique vers le silicium⁶.

De plus, les observations faites précédemment sur la réactivité interfaciale entre le baryum et l'oxyde de silicium ont permis de conclure à la formation de silicate de baryum interfacial (§ III-2-2-1). Un comportement similaire pouvait être attendu dans le cas présent. Pourtant, la position de la composante « silicate » sur la transition Si 2p diffère légèrement de celle attendue (102,0 eV au lieu de 102,7 eV). En raison de la très faible quantité d'oxyde de silicium initialement présente, il est possible que le silicate formé ait une stoechiométrie différente qui modifie l'énergie de liaison du silicium impliqué dans le composé. L'ajout ultérieur d'oxygène provoque d'ailleurs une légère oxydation du silicate comme en témoigne le déplacement des contributions dans le massif Si 2p, de 102,0 eV à 102,2 eV.

Les ajouts suivants de baryum et d'oxygène provoquent des décalages successifs du massif de l'oxyde de silicium et du doublet du baryum. La contribution du silicium non oxydé, en revanche, n'est pas affectée par ces mouvements. L'ajout de baryum provoque systématiquement un décalage des transitions Ba 4d et des composantes Si 2p liées au silicium oxydé vers les plus hautes énergies de liaisons. La position résultante de la composante Ba 4d_{5/2} est 90,6 eV alors que la composante attribuée au signal du silicate au sein de la transition Si 2p atteint 102,7 eV. Lors d'une exposition à l'oxygène, les deux composantes subissent un décalage vers les plus basses énergies de liaison et se trouvent respectivement à 90,1 eV et 102,1 eV. Un tel comportement pourrait suggérer la présence d'effets de charges. En effet, l'éjection des photoélectrons provoque la création de charges positives dans le matériau. Dans le cas d'un isolant, ces charges ne sont pas évacuées et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Elles peuvent alors freiner les électrons photoémis en interagissant avec eux. L'électron perd de l'énergie cinétique et apparaît artificiellement à une énergie de liaison plus élevée. Or, l'ajout d'oxygène, qui pourrait provoquer l'apparition d'effets de charges, est systématiquement accompagné d'un décalage vers les plus basses énergies de liaisons. Il est donc possible d'affirmer que ces décalages ne sont pas dus à des effets de charges. D'autres phénomènes tels que du « band-bending » peuvent être impliqués. En effet, ce phénomène implique une variation locale de l'énergie des électrons lorsque deux matériaux, dont les niveaux de Fermi diffèrent, sont en contact. La comparaison des écarts de position énergétique sera donc privilégiée par la suite.

A ce titre, la vérification des écarts entre la composante silicate de la transition Si 2p et de la composante Ba 4d_{5/2} du baryum a conduit à constater des séparations de 12,1 eV et 12,0 eV, respectivement après l'ajout de baryum et après l'ajout d'oxygène. Ces écarts

énergétiques sont sensiblement les mêmes que ceux constatés par XPS et SR-PES dans le chapitre précédent (Tab. III.3) lors de la formation d'un silicate.

En outre, après deux cycles, l'ajout ultérieur de baryum entraîne systématiquement l'asymétrie et l'élargissement des deux composantes de la transition Ba 4d. Ce comportement peut révéler la présence de baryum à l'état métallique (§ III-2-2-2). Cette forme particulière du massif Ba 4d disparaît lors de l'ajout d'oxygène. Deux composantes de faible largeur à mi-hauteur (FWHM (Ba 4d_{5/2}) = 1,5 eV) et symétriques apparaissent alors. Enfin, cycle après cycle, la diminution de l'intensité du massif du silicium non oxydé et de la composante du silicate est notée. Elle révèle le recouvrement progressif du substrat par le film en formation.

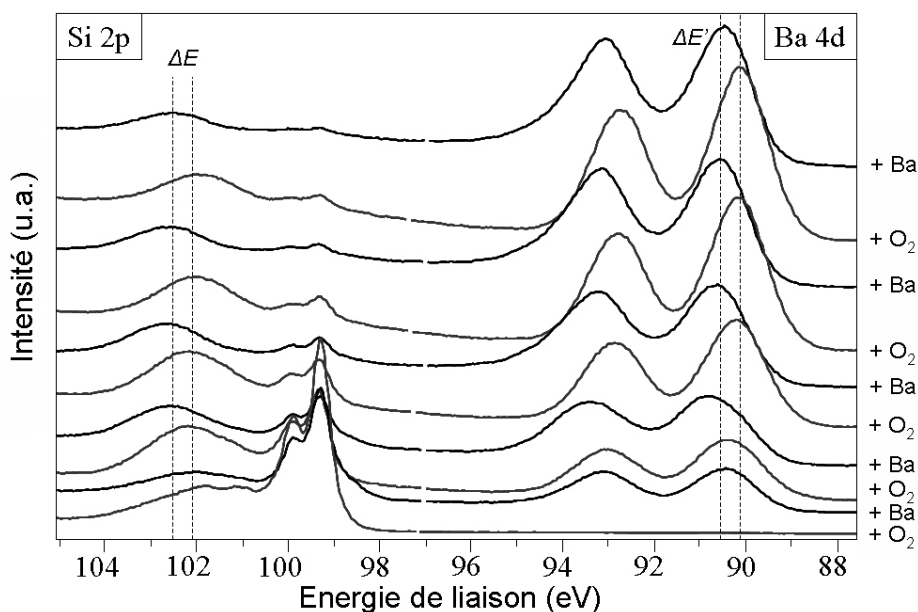


Fig. IV.2 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance à température ambiante, par expositions à l'oxygène (100 L) et dépôts de baryum successifs.

IV-1-3 Influence de la température

L'augmentation de la température du substrat, lors de la réalisation de cycles expositions à O₂/dépôt de Ba, a été étudiée entre 450 °C et 700 °C. Pour une croissance effectuée à 450 °C, un comportement général similaire à celui observé à température ambiante peut être révélé (Fig. IV.3). L'apparition d'une composante majoritaire située à 102,7 eV sur la transition Si 2p est identifiée dès le deuxième cycle de croissance. Elle est accompagnée,

sur la transition Ba 4d, d'un doublet dont la composante Ba 4d_{5/2} se situe à 90,7 eV. Les décalages dus au « band bending » observés à température ambiante sont atténués, si bien que la composante du silicium dans le silicate évolue dans un intervalle compris entre 102,7 eV et 102,9 eV alors que la composante Ba 4d_{5/2} est comprise entre 91,0 eV et 90,7 eV. L'écart énergétique entre les composantes silicate de Si 2p et Ba 4d_{5/2} vaut 12,0 eV et ne varie pas. Ceci semble être le signe de la formation d'une phase bien particulière.

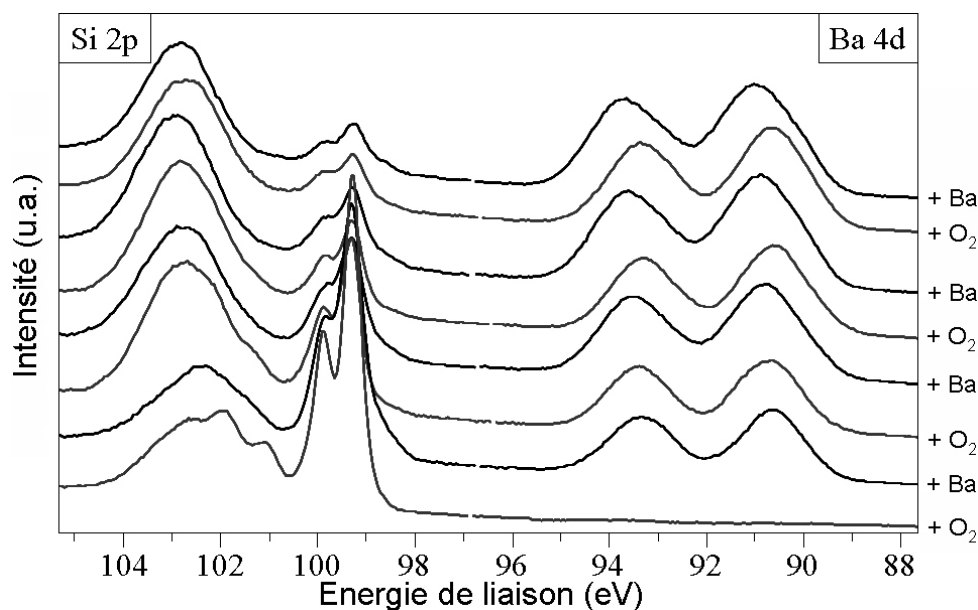


Fig. IV.3 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance à 450 °C, par expositions à l'oxygène (100 L) et dépôts de baryum successifs.

A 580 °C et 700 °C, le comportement général est identique : l'apparition d'une contribution majoritaire sur la transition du silicium, située entre 102,0 eV et 102,7 eV, est systématiquement observée et peut être attribuée à la formation d'un silicate. Les dépôts successifs de baryum n'entraînent pas de diminution de l'intensité de cette composante, contrairement à la composante du silicium non oxydée, initialement présente à 99,3 eV, qui disparaît rapidement.

En revanche, des différences sont observées sur la transition Ba 4d au début de la croissance. En effet, l'ajout de baryum provoque l'apparition de deux composantes espacées de 1,0 eV sur le pic Ba 4d_{5/2}. La première est située à 90,0 eV et la seconde à 91,0 eV. L'ajout d'oxygène entraîne la modification du massif. Il en résulte une seule composante symétrique,

centrée sur 90,5 eV. La poursuite de la croissance au-delà de ces deux premiers cycles O₂/Ba n'entraîne plus ces disparités. La position énergétique de la contribution Ba 4d_{5/2} évolue entre 90,7 eV et 90,3 eV et cette unique composante présente une largeur à mi-hauteur de 1,5 eV. Deux régimes peuvent donc être distingués lors de la croissance. Le premier, aux premiers instants de la croissance, semble conduire à la formation simultanée de silicate de baryum et d'oxyde de baryum. Cependant, un second régime de croissance apparaît rapidement et conduit uniquement à la formation de silicate de baryum. Sur la transition Si 2p, l'atténuation du signal du silicium non oxydé alors que le signal du silicate reste élevé, indique que le substrat est totalement recouvert par un film en formation alors que du silicium est engagé dans le silicate au fur et à mesure de sa formation. Il semble par conséquent possible, lorsque la croissance se fait à suffisamment haute température, de contrôler, dans une certaine mesure, l'épaisseur du film formé. Afin de limiter les phénomènes de diffusion du baryum dans le substrat lors du traitement thermique (§ III-3-2-2), une température de 580 °C semble être le meilleur compromis pour la réalisation de ces films.

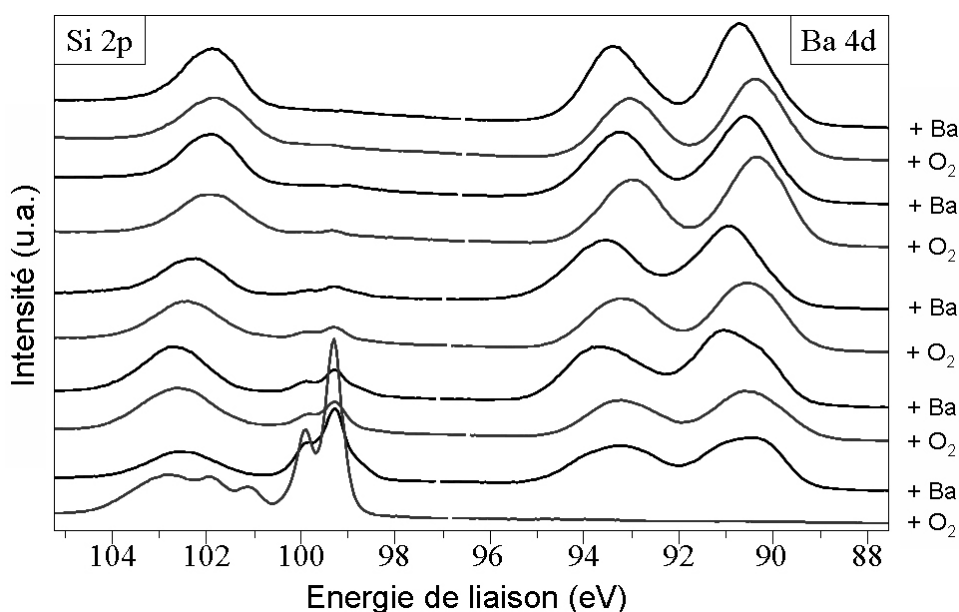


Fig. IV.4 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance à 580 °C, par expositions à l'oxygène (100 L) et dépôts de baryum successifs.

En outre, le suivi de l'évolution de la bande de valence au cours des différentes étapes du dépôt a été effectué (Fig. IV.5). Après l'oxydation de la surface de silicium par une dose de 100 L d'oxygène, la bande O 2p apparaît à 7,0 eV. Le premier ajout de baryum cause l'atténuation de cette contribution et provoque l'apparition d'une nouvelle composante à 5,9

eV. Ce comportement persiste durant les deux premiers cycles O₂/Ba. La structure de la bande de valence se transforme ensuite pour donner lieu à quatre composantes situées à 5,4 eV, 6,6 eV, 8,7 eV et 10,7 eV. Cette transformation coïncide avec les modifications observées sur la transition Ba 4d. Une telle bande de valence pourrait donc être la signature d'un silicate de baryum. Cependant, l'implication du baryum dans un composé provoque une modification de sa structure électronique ($[Xe]6s^25d^0 \rightarrow [Xe]6s^{2-x}5d^x$). Les états 6s et 5d du baryum étant très proches, des hybridations 6s-5d existent alors et rendent complexe l'interprétation de la bande de valence⁷. Néanmoins, une étude équivalente portant sur la formation de films minces de silicates de praséodyme a rapporté l'observation de bandes de valences similaires⁸.

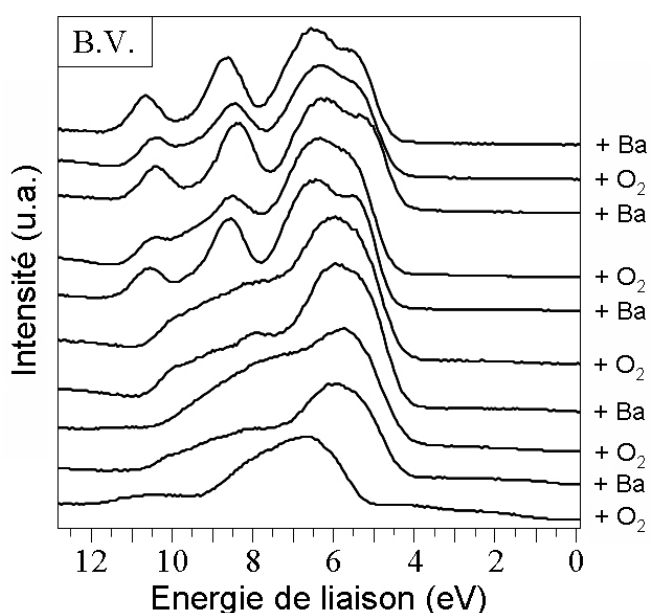


Fig. IV.5 – Spectres SR-PES de la bande de valence au cours de la croissance à 580 °C, par expositions à l'oxygène (100 L) et dépôts de baryum successifs.

IV-1-4 Influence de l'oxygène

L'influence sur la croissance de la dose d'oxygène a également été étudiée à 580 °C. Pour cela, une croissance a été réalisée dans des conditions moins riches en oxygène : la dose d'oxygène à chaque cycle a été réduite de 100 L à 6 L par cycle. Le suivi des transitions Si 2p et Ba 4d dévoile un comportement similaire au cas où la dose d'O₂ était de 100 L (Fig. IV.6) : une composante principale apparaît rapidement sur le massif du silicium oxydé. Sa position évolue entre 102,2 eV et 102,7 eV. Elle est accompagnée de l'atténuation du massif du

silicium non oxydé, ce qui indique le recouvrement du substrat par le film en formation. Sur la transition Ba 4d, le début de la croissance s'exprime par l'apparition d'un doublet dont la composante Ba 4d_{5/2} se trouve à 90,2 eV et présente une largeur à mi-hauteur de 0,8 eV, caractéristique de l'oxyde de baryum. Cette composante est décalée de 0,3 eV vers les plus hautes énergies de liaison dès l'ajout d'oxygène. La largeur à mi-hauteur augmente également de 0,8 eV à 1,6 eV. Par la suite, la présence de deux composantes dans la contribution Ba 4d_{5/2} apparaît durant quelques cycles avant de disparaître au profit d'une unique composante située à 90,9 eV (FWHM = 1,4 eV).

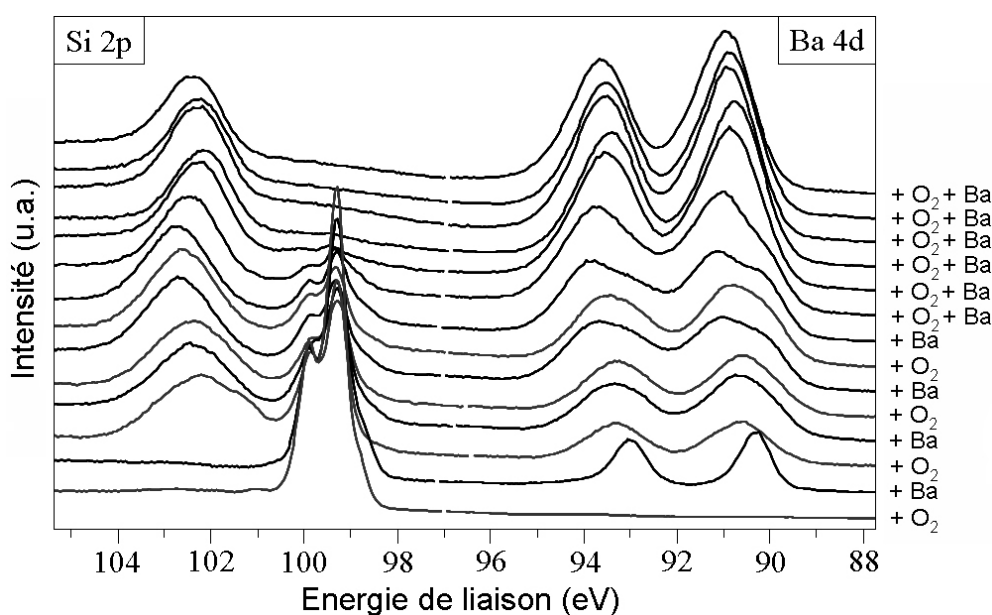


Fig. IV.6 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance élaborée, à 580 °C, par expositions à l'oxygène (6 L) et dépôts de baryum successifs.

L'évolution de la bande de valence (Fig. IV.7) dévoile un comportement très proche de celui observé dans le cas d'une croissance employant de plus grandes quantités d'oxygène (Fig. IV.5). Elle conforte donc l'hypothèse qu'il est possible de former un silicate de baryum même en limitant l'apport d'oxygène.

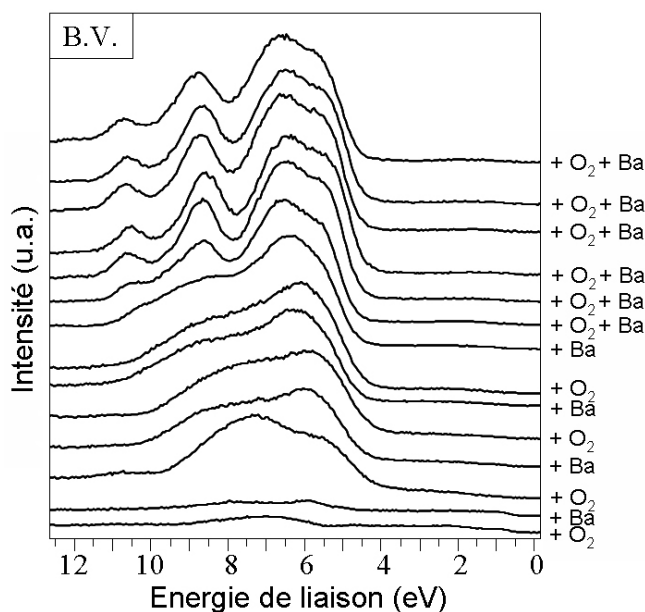


Fig. IV.7 – Spectres SR-PES de la bande de valence au cours de la croissance élaborée, à 580 °C, par expositions à l’oxygène (6 L) et dépôts de baryum successifs.

IV-1-5 Stabilité lors des traitements thermiques

Lors de la fabrication d’un transistor, l’activation des dopants nécessite des recuits à une température classiquement comprise entre 900 °C et 1050 °C. Bien que la tendance actuelle vise à abaisser cette température vers 600 °C⁹, il est indispensable que l’oxyde de grille puisse résister à de telles températures. Pour ces raisons, les couches de silicate ont été portées à haute température sous UHV pendant 5 minutes afin d’évaluer leur stabilité thermique.

Les premiers recuits, à 700 °C et 820 °C causent une augmentation globale du signal sur les transitions Si 2p et Ba 4d, mais peu de modifications sur la forme des spectres. Les positions énergétiques du massif de l’oxyde sur la transition Si 2p et de la contribution Ba 4d_{5/2}, respectivement à 102,8 eV et 91,0 eV, restent cohérentes avec la présence d’un silicate de baryum. Seul le recuit à 900 °C cause des changements. La réapparition du massif du silicium non oxydé est accompagnée de la diminution drastique de la composante du silicate. Sur la transition Ba 4d, l’intensité du signal est également fortement réduite. Deux composantes sont nettement distinguables sur la contribution Ba 4d_{5/2}, à 91,0 eV (FWHM = 1,6 eV) et 90,2 eV (FWHM = 0,9 eV). Ces modifications sont attribuées à la décomposition

partielle du silicate de baryum dont la composante se stabilise à 91,0 eV en oxyde de baryum dont la composante est facilement identifiable à 90,2 eV. La faible largeur à mi-hauteur de cette composante est caractéristique de BaO.

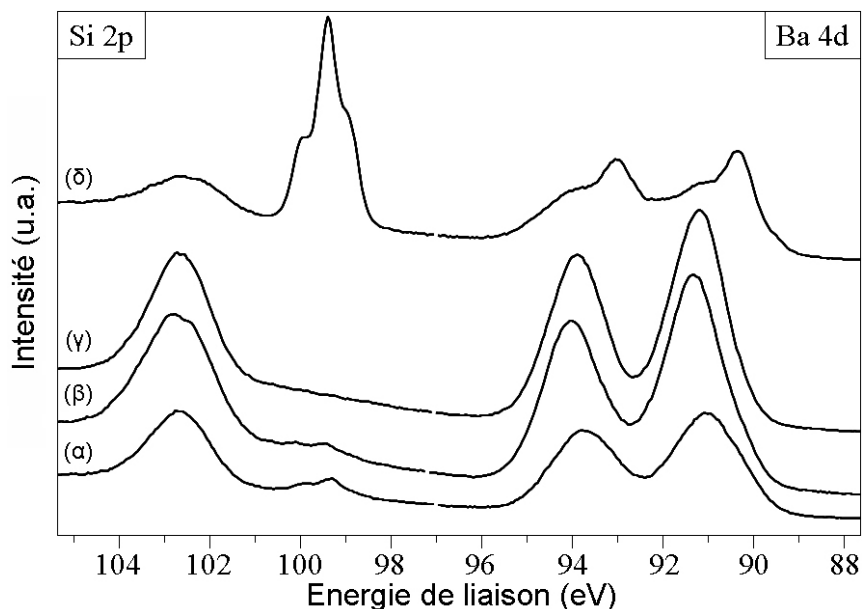


Fig. IV.8 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d d'un film de silicate de baryum élaboré à 580 °C, par expositions à l'oxygène (6 L) et dépôts de baryum successifs. (α) Après croissance et après recuits à (β) 700 °C, (γ) 820 °C et (δ) 900 °C.

IV-1-6 Etat de l'interface, diffusion de baryum

Des films épais, de plusieurs dizaines de nanomètres, ont été reproduits sur le dispositif présent au laboratoire, dans les conditions optimales définies précédemment par photoémission. L'analyse *ex-situ* par microscopie électronique en transmission de ces échantillons a permis d'observer la qualité de l'interface. Un cliché CTEM caractéristique est présenté figure IV.9. Il révèle la présence du film de silicate directement au contact du substrat de silicium. La présence d'une couche interfaciale indésirable, de SiO₂ par exemple, peut-être écartée. En revanche, la rugosité de l'interface semble importante. Celle-ci pourrait être due à la réaction d'oxydation du silicium catalysée par le baryum, en présence d'oxygène. Ces conditions de formation du silicate ne permettent donc peut-être pas d'obtenir une interface abrupte. Néanmoins, cette rugosité était peut-être présente initialement à la surface du substrat de silicium.

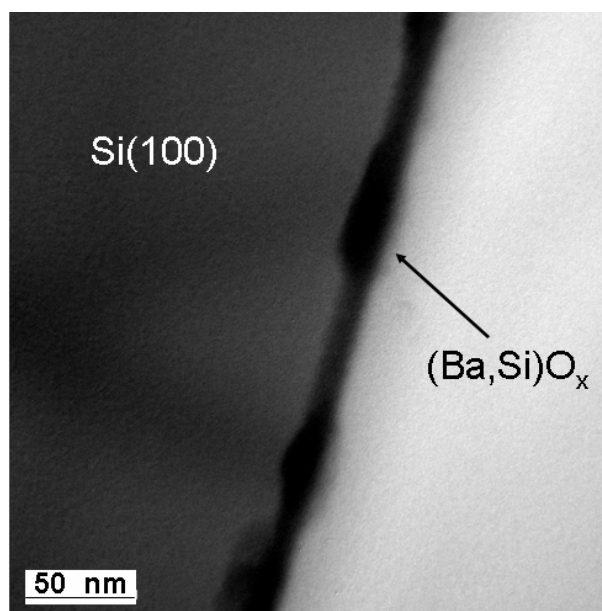


Fig. IV.9 – Image CTEM d'un film de silicate de baryum, élaboré à 580 °C, par expositions à l'oxygène (6L) et évaporations de baryum successives.

Des analyses complémentaires menées en SIMS en mode dynamique ont permis l'obtention de profils de répartition des espèces $^{16}\text{O}^-$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{154}\text{BaO}^+$ et $^{182}\text{BaSiO}^+$ (Fig. IV.10). Deux interfaces sont révélées par ces résultats qui indiquent clairement la présence de deux couches de compositions différentes. Le film superficiel se caractérise par des signaux $^{154}\text{BaO}^+$ et $^{16}\text{O}^-$ élevés. En accord avec les résultats obtenus précédemment dans une situation similaire (§ III-3-2-2), ce film est probablement composé principalement de carbonate de baryum qui se serait formé au contact de l'atmosphère ambiante.

La seconde couche montre un signal $^{182}\text{BaSiO}^+$ élevé accompagné de la diminution linéaire de l'intensité des signaux $^{16}\text{O}^-$ et $^{154}\text{BaO}^+$. A la lumière des résultats obtenus par photoémission (§ IV-1-3), ces évolutions peuvent être interprétées par la présence d'un film de silicate de baryum. Le prolongement de l'analyse au-delà de l'interface silicate/substrat met en évidence la diffusion de baryum et d'oxygène au sein de la couche. La profondeur de diffusion du baryum est estimée par profilométrie à 65 ± 5 nm. Cette profondeur de diffusion, plus importante que pour des échantillons élaborés par évaporation de baryum sur SiO₂ suivie d'un recuit, peut être due à la présence initiale d'une très petite quantité d'oxyde de silicium

lors du premier dépôt de baryum. L'absence d'un film superficiel important d'oxyde de silicium qui pouvait inhiber la diffusion de Ba dans le substrat peut en être la cause.

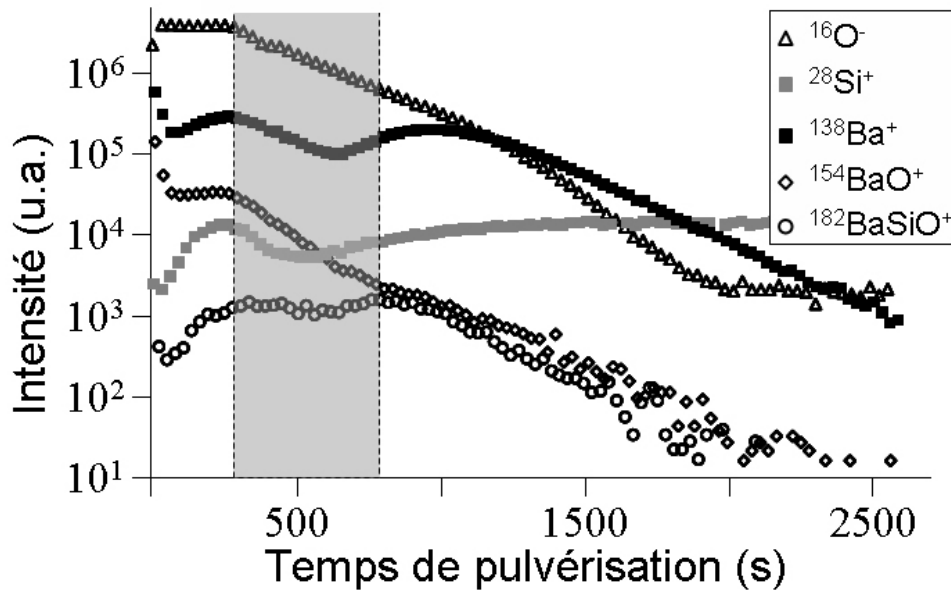


Fig. IV.10 – Profil SIMS d'un film de silicate de baryum, élaboré à 580 °C, par expositions à l'oxygène (6L) et évaporations de baryum successives.

Conditions de pulvérisation : 4 keV, 10 nA.cm⁻².

IV-2 Formation de silicate directement sur Si par évaporation de Ba sous une pression partielle de O₂

Les résultats obtenus lors de l'élaboration de films par évaporations de baryum et expositions à l'oxygène successives ont permis de définir les paramètres optimum de formation du silicate de baryum. Ainsi, l'utilisation d'une température de 580 °C et d'une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} mbar a été retenue pour élaborer en une seule étape des films de silicate de baryum au contact direct du substrat de silicium.

IV-2-1 Déroulement de la croissance

Le suivi par SR-PES de la croissance du film est reporté sur les figures IV.11 et IV.12. L'apport de baryum sur la surface, en présence d'oxygène, se traduit sur la transition Ba 4d par l'apparition d'un doublet dont la composante 4d_{5/2} se trouve à 90,7 eV avec une largeur à mi-hauteur de 1,5 eV. La présence d'oxygène dans le film formé se caractérise par une

composante à 102,3 eV au sein de la transition Si 2p. En accord avec les résultats précédents, ces positions sont cohérentes avec la formation de silicate. La poursuite du dépôt provoque le dédoublement du doublet Ba 4d. Deux contributions peuvent ainsi être observées sur la composante 4d_{5/2}, à 91,0 eV et 90,1 eV. La contribution de plus haute énergie subit ensuite un léger déplacement de 91,0 eV à 91,1 eV lors de la croissance du film. Ces modifications sont accompagnées, sur la transition Si 2p, du déplacement du massif de l'oxyde, de 102,3 eV à 102,6 eV. Au-delà de la quatrième étape de dépôt, la contribution de basse énergie du doublet Ba 4d disparaît. Une seule contribution subsiste, à 90,7 eV sur la composante 4d_{5/2}. Sur la transition Si 2p, le massif de l'oxyde adopte quant à lui une nouvelle position à 102,0 eV. Ces positions demeurent ensuite inchangées jusqu'à la fin de la croissance.

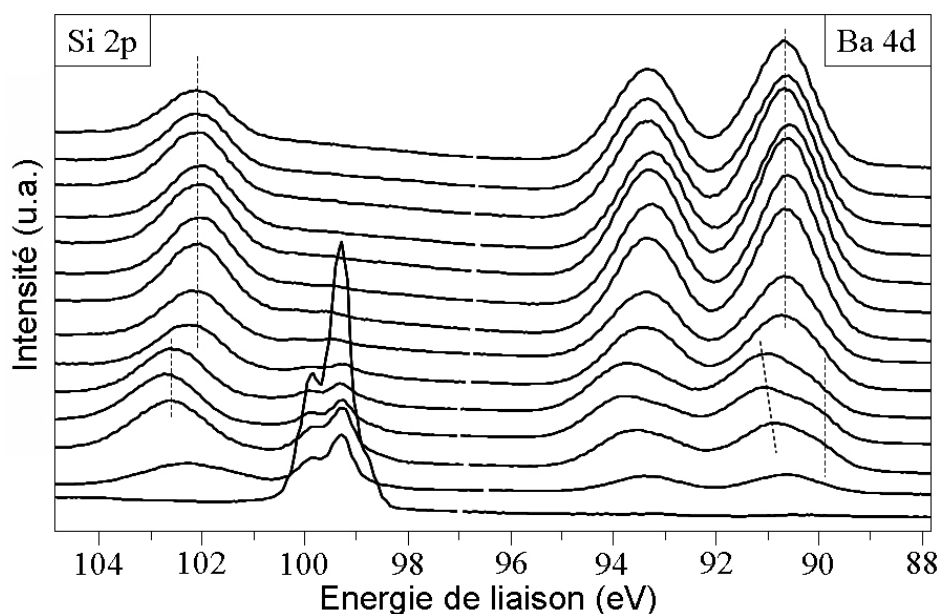


Fig. IV.11 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance élaborée à 580 °C sous une pression partielle d'oxygène de 1.10^7 mbar.

Ces observations se traduisent au niveau de la bande de valence (Fig. IV.12) par l'apparition de la bande O 2p après la première étape de dépôt. Les trois étapes suivantes voient l'augmentation d'une contribution à 6,5 eV. La structure de la bande de valence n'évolue réellement qu'à partir de la quatrième étape, avec l'émergence de nouvelles composantes à 5,4 eV, 8,7 eV et 10,4 eV. La présence de ces différentes composantes se confirme lors de la suite du dépôt. Finalement, la bande de valence observée à la fin de la

croissance du film est comparable à celle relevée précédemment lors de la formation de silicate de baryum (§ IV-1-2).

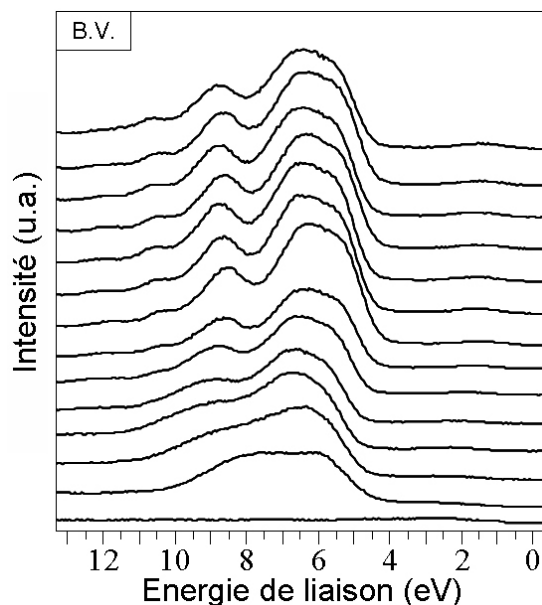


Fig. IV.12 – Spectres SR-PES de la bande de valence au cours de la croissance élaborée à 580 °C sous une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} mbar.

L'observation de deux contributions dans le doublet Ba 4d aux premiers stades de la croissance indique certainement la formation simultanée de silicate de baryum et de BaO aux premiers instants de la croissance. Au-delà, la formation de silicate prend le dessus et l'oxyde de baryum semble disparaître.

Par ailleurs, ces paramètres de croissance semblent permettre d'élaborer des couches parfaitement mouillantes de silicate de baryum, comme peut en attester la disparition rapide du signal du silicium non oxydé.

IV-2-2 Stabilité lors des traitements thermiques

La résistance en température du silicate de baryum a été évaluée par des traitements thermiques sous vide. Aucune modification n'est relevée sur les transitions Si 2p et Ba 4d en dessous de 900 °C. En revanche, à 900 °C, la disparition complète du massif de l'oxyde sur la transition Si 2p indique clairement la décomposition du silicate. Sur la surface, ne subsiste

alors que du silicium non oxydé et du baryum dont la composante Ba 4d_{5/2} se situe à 90,0 eV. De toute évidence, il s'agit de BaO qui se caractérise par une très faible largeur à mi-hauteur.

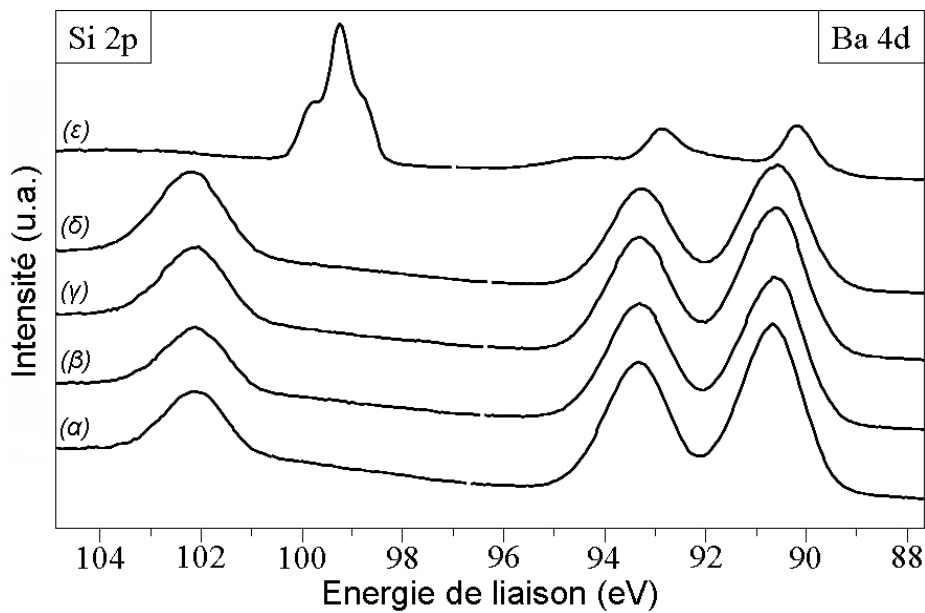


Fig. IV.13 – Spectres SR-PES des transitions Si 2p et Ba 4d au cours de la croissance élaborée à 580 °C sous une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} mbar. (α) Après croissance et après recuits à (β) 650 °C, (γ) 700 °C, (δ) 820 °C et (ε) 900 °C.

IV-2-3 Etat de l'interface, diffusion de baryum

La reproduction d'échantillons, sur le dispositif du laboratoire, dans les conditions définies précédemment, a permis de produire des films épais de silicate. L'observation de l'interface par microscopie électronique en transmission en mode conventionnel révèle une interface abrupte entre le substrat de silicium et la couche de silicate (Fig. IV.14). De plus, aucune couche interfaciale d'oxyde de silicium n'est observée.

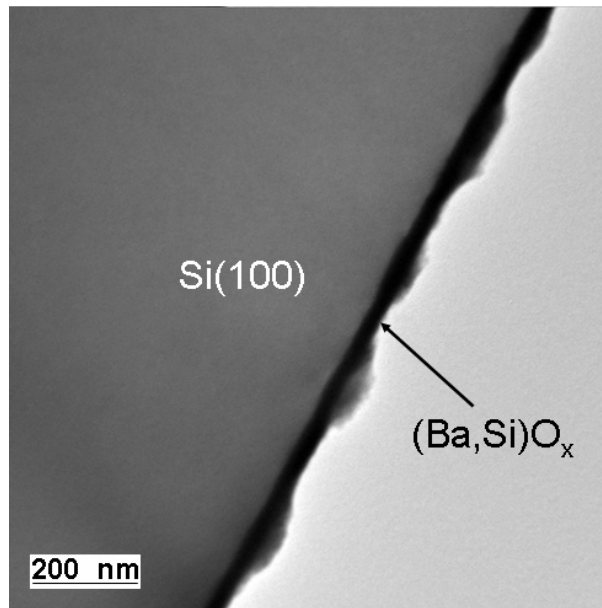


Fig. IV.14 – Image CTEM d'un film de silicate de baryum, élaboré à 580 °C, sous une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} mbar.

La réalisation de profils de répartition des espèces par SIMS en mode dynamique complète cette étude. L'évolution des espèces $^{16}\text{O}^-$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{154}\text{BaO}^+$ et $^{182}\text{BaSiO}^+$ est présentée figure IV.15. Le constat fait précédemment (§ IV-1-5) peut être renouvelé. Deux interfaces sont mises en évidence par les maxima visibles sur les profils $^{28}\text{Si}^+$ et $^{138}\text{Ba}^+$. La couche superficielle présente des signaux $^{16}\text{O}^-$ et $^{154}\text{BaO}^+$ importants. En raison des observations faites précédemment, la présence de carbonate de baryum est privilégiée (§ III-2-2-3). La seconde couche affiche, quant à elle, un signal $^{182}\text{BaSiO}^+$ constant. En accord avec les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons, la présence de silicate de baryum à l'interface semble donc la plus probable. D'autre part, les conditions utilisées entraînent encore la diffusion de baryum au sein du substrat.

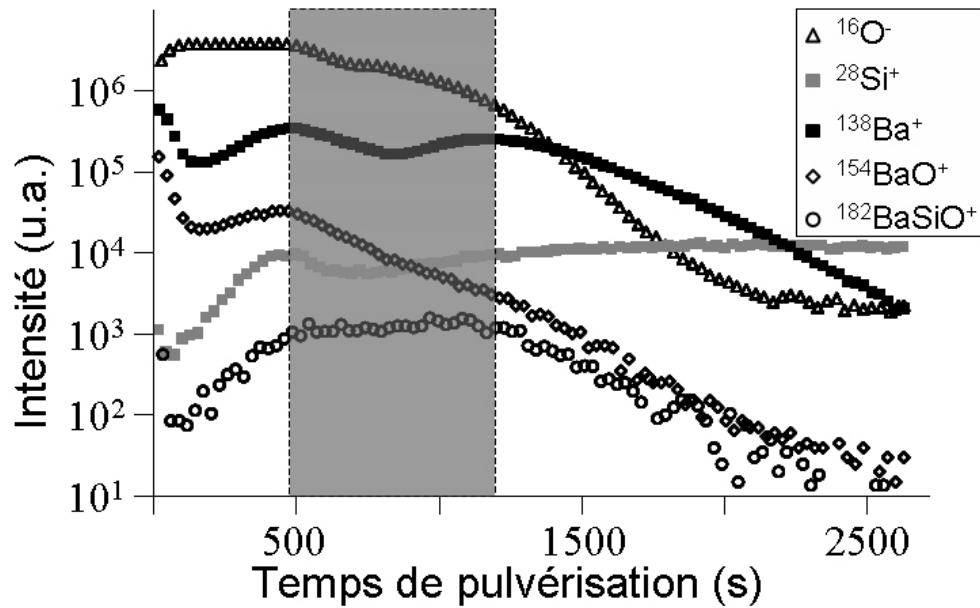


Fig. IV.15 – Profil SIMS d'un film de silicate de baryum, élaboré à 580 °C, sous une pression partielle d'oxygène de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Conditions de pulvérisation : 4 keV, $10 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

IV-3 Evaluation de la constante diélectrique

Pour faire les mesures, une tension V_G a été appliquée aux bornes de l'empilement nMOS. Cette tension est la superposition d'une tension continue de polarisation V_G^0 et d'un signal alternatif $A \cdot \sin(2\pi f)$ de faible amplitude ($A = 30 \text{ mV}$). En fonction de la tension V_G , le pont d'impédance enregistre la réponse du circuit (module et phase de l'impédance complexe), traite les mesures et en extrait, entre autres, la capacité.

L'allure des courbes obtenues de la capacité C tracée en fonction de la tension V_G est présentée figure IV.16. Trois régimes de fonctionnement sont identifiés en fonction de la nature des charges à proximité de l'interface. Parmi eux on distingue le régime d'accumulation, obtenu lorsque $V_G > V_{Th}$. Dans ce cas, le contact arrière (situé à l'arrière du substrat de silicium) transmet les charges négatives qui traversent le substrat de silicium jusqu'à l'interface substrat/silicate de baryum. Pour qu'il y ait un équilibre de charges, des charges positives s'accumulent à l'interface silicate de baryum/aluminium. La structure peut alors être modélisée comme un condensateur plan, dont la capacité s'exprime selon l'équation I.2.

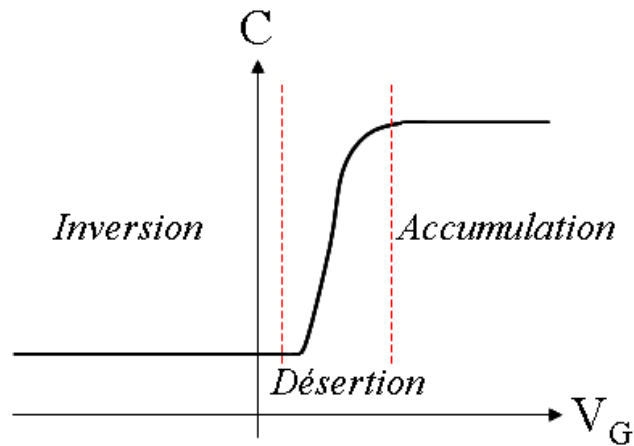


Fig. IV.16 – Caractéristique $C(V_G)$ d'un empilement nMOS.

Un tel comportement a été observé, par exemple, dans le cas d'un échantillon de silicate de baryum de 4 ± 1 nm élaboré par évaporation de baryum sur un substrat chauffé à 580 °C, sous une pression partielle d'oxygène de 1.10^{-7} mbar. Après la croissance, une électrode d'aluminium de 100 μm de diamètre a été déposée. Lors de la mesure, l'empilement MOS ainsi préparé a été testé en régime d'accumulation à une fréquence de 100 kHz (Fig. IV.17). La capacité maximale obtenue s'élève à 620 pF. D'après l'équation I.2, cela correspond à une constante diélectrique de 35 ± 9 .

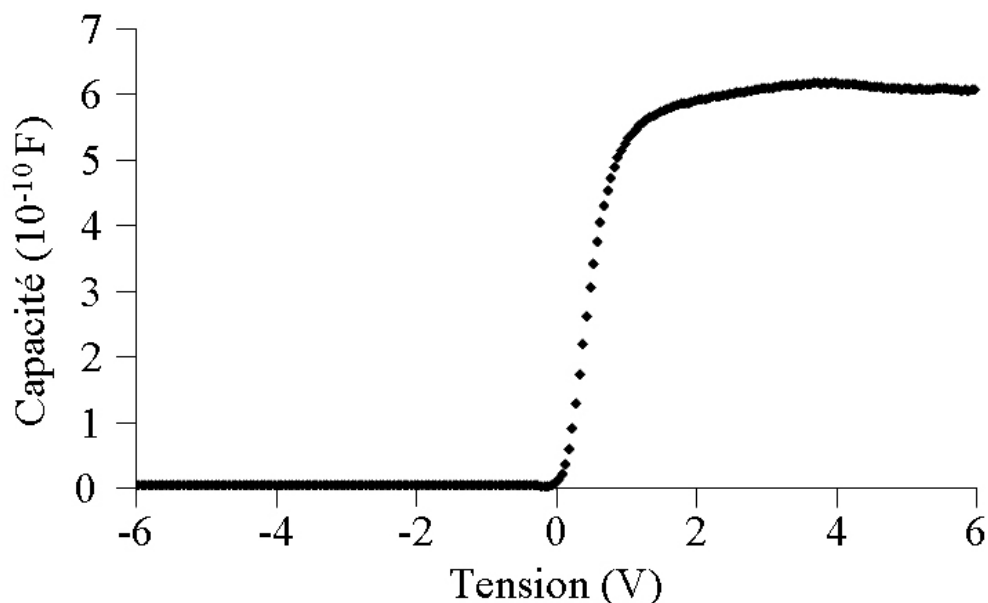


Fig. IV.17 – Caractéristique $C(V_G)$ d'un empilement MOS élaboré à partir d'un film de silicate de baryum d'épaisseur 4 ± 1 nm. Conditions d'analyse : $V_G = V_G^0 + A \sin(2\pi f)$, avec $A = 30$ mV et $f = 100$ kHz.

Ce résultat, bien qu'encourageant, est à manipuler avec précautions. En effet, de nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur les mesures. En particulier, les conditions d'élaboration des électrodes semblent importantes. Dans le cas présent, le dépôt des électrodes d'aluminium a nécessité le passage à l'air des échantillons. Bien qu'il n'occasionne pas de modifications du film de silicate (§ III-3-2-1), il peut entraîner la formation d'une très fine couche de pollution à la surface du film, qui se trouvera par la suite à l'interface silicate/aluminium.

IV-4 Conclusions

La formation de films minces de silicate de baryum au contact direct du silicium a été étudiée. Dans un premier temps, la réalisation de cycles de croissance, alternant des expositions à l'oxygène et des évaporations de baryum, a permis de cerner l'influence de la température du substrat et de la quantité d'oxygène sur la formation du silicate. L'utilisation d'une température de 580 °C et d'une quantité d'oxygène de 6 L par cycle a donné les résultats les plus satisfaisants. La caractérisation par HRTEM et SIMS des silicates de baryum obtenus confirme l'absence d'oxyde de silicium interfacial. En revanche, la rugosité de l'interface est importante.

Les paramètres de température et de quantité d'oxygène retenus ont ensuite été utilisés pour l'évaporation de baryum sous une pression partielle d'oxygène. La formation de silicate de baryum a été confirmée par SR-PES. De plus, les clichés HRTEM révèlent une interface abrupte et l'absence de rugosité. Néanmoins, ces protocoles d'élaboration n'ont pas permis d'éviter la diffusion de baryum au sein du substrat, comme peuvent en attester les profils de diffusions obtenus par SIMS en mode dynamique.

Enfin, le dépôt d'électrodes d'aluminium sur certains échantillons a permis d'envisager des caractérisations électriques du silicate de baryum. Ainsi, la caractéristique C(V) d'un échantillon de silicate de baryum a été reportée. Les valeurs relevées ont permis d'évaluer la constante diélectrique du matériau à 35 ± 9 . Cette valeur est encourageante, mais des analyses plus poussées sont nécessaires pour s'assurer des propriétés des films minces de silicate de baryum.

Bibliographie

- ¹ Y. Takeda, T. Urano, T. Ohtani, K. Tamiya and S. Hongo, “Adsorption structure and silicide formation of Ba on the Si(001) surface”, *Surface Science* 402-404 (1998) 692-696.
- ² H. Kobayashi, K. Imamura, K.-I. Fukayama, S.-S. Im, O. Maida, Y.-B. Kim, H.-C. Kim and D.-K. Choi, “Complete prevention of reaction at HfO₂/Si interfaces by 1 nm silicon nitride layer”, *Surface Science*, 602/11 (2008) 1948-1953.
- ³ H. Kageshima, M. Uematsu and K. Shiraishi, “Theory of thermal Si oxide growth rate taking into account interfacial Si emission effects”, *Microelectronic Engineering* 59 (2001) 301–309.
- ⁴ A. Mesarwi and A. Ignatiev, “X-ray photoemission study of the Ba/Si(100) interface and the oxidation of Si promoted by Ba overlayers”, *J. Vac. Sci. Technol A* 9/4 (1991) 2264-2268.
- ⁵ W.C. Fan and A. Ignatiev, “Effect of Ba on oxidation of the Si(100) surface”, *Physical Review B* 44/7 (1991) 3110-3114.
- ⁶ W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, R. Cimino, W. Braun and S. Witzel, “Reactions at the Gd-Si(111)7x7 interface : Promotion of Si oxidation”, *Physical Review B* 42/17 (1990) 11073-1078.
- ⁷ M.E. Preil, J.E. Fischer, S.B. DiCenzo and G.K. Wertheim, “Barium intra-atomic reconfiguration in BaC₆”, *Physical Review B* 30/6 (1984) 3536-3538.
- ⁸ D. Schmeisser, “The Pr₂O₃/Si(0 0 1) interface”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6 (2003) 59–70.
- ⁹ G. Łupina, J. Dabrowski, P. Formanek, D. Schmeisser, R. Sorge, C. Wenger, P. Zaumseil and H.-J. Müssig, “Solid-state reaction between Pr and SiO₂ studied by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 7 (2004) 215–220.

CHAPITRE V

Réalisation de films par MOCVD

| | |
|--|-----|
| V-1 Croissance d'un film | 128 |
| V-1-1 Déroulement de la croissance | 128 |
| V-1-2 Mise en évidence de la croissance d'un film | 129 |
| V-1-3 Cas particulier du signal du carbone | 130 |
| V-1-4 Analyse de la composition chimique du film | 131 |
| V-1-4-1 Identification des composés formés | 131 |
| V-1-4-2 Influence de la température | 134 |
| V-1-4-3 Influence de la pression d'oxygène | 136 |
| V-2 Confirmation de la formation d'un silicate | 136 |
| V-2-1 Contrôle de la présence du silicate de baryum | 136 |
| V-2-2 Identification de silicate à l'interface | 138 |
| V-3 Analyse <i>ex-situ</i> | 139 |
| V-3-1 Contrôle de la morphologie par AFM | 139 |
| V-3-2 Etude de la diffusion des espèces par SIMS | 142 |
| V-4 Conclusions | 144 |
| Bibliographie | 146 |

V-1 Croissance d'un film

Les premiers essais ont été réalisés dans le but de vérifier la possibilité d'obtenir un dépôt avec le système de sublimation mis en place (§ II-4-3-2). Pour cela, la température du substrat a été fixée à 600 °C avec une température du précurseur comprise entre 100 °C et 140 °C pendant le dépôt.

V-1-1 Déroulement de la croissance

Le système de production de vapeurs de précurseur développé au cours de cette thèse, ne permet pas, en l'état actuel, de réguler la température du précurseur. Le chauffage du précurseur a donc consisté en une augmentation lente de la température. Le relevé des pressions et des températures au cours du dépôt a cependant été effectué. L'observation, sur la figure V.1, des variations de la pression dans le réacteur, associée à l'évolution de la température du précurseur, permet d'identifier deux zones de comportement du précurseur. La première, entre t_1 et t_2 révèle une brusque augmentation de la pression au-delà de 7.10^{-5} mbar alors que dans un second temps, entre t_2 et t_3 , elle se stabilise à environ 2.10^{-5} mbar. En accord avec le comportement du précurseur précédemment évoqué (§ III-2-2-3), l'augmentation brutale de la pression est attribuée au départ des molécules de tétraglyme alors que le plateau pourrait correspondre à la sublimation de $Ba(TMHD)_2$ libéré des molécules tétraglyme. Par conséquent, le dépôt de baryum se déroule entre les temps t_2 et t_3 . La diminution de pression après t_3 révèle, quant à elle, le fait que la totalité du précurseur initialement présent a été sublimée.

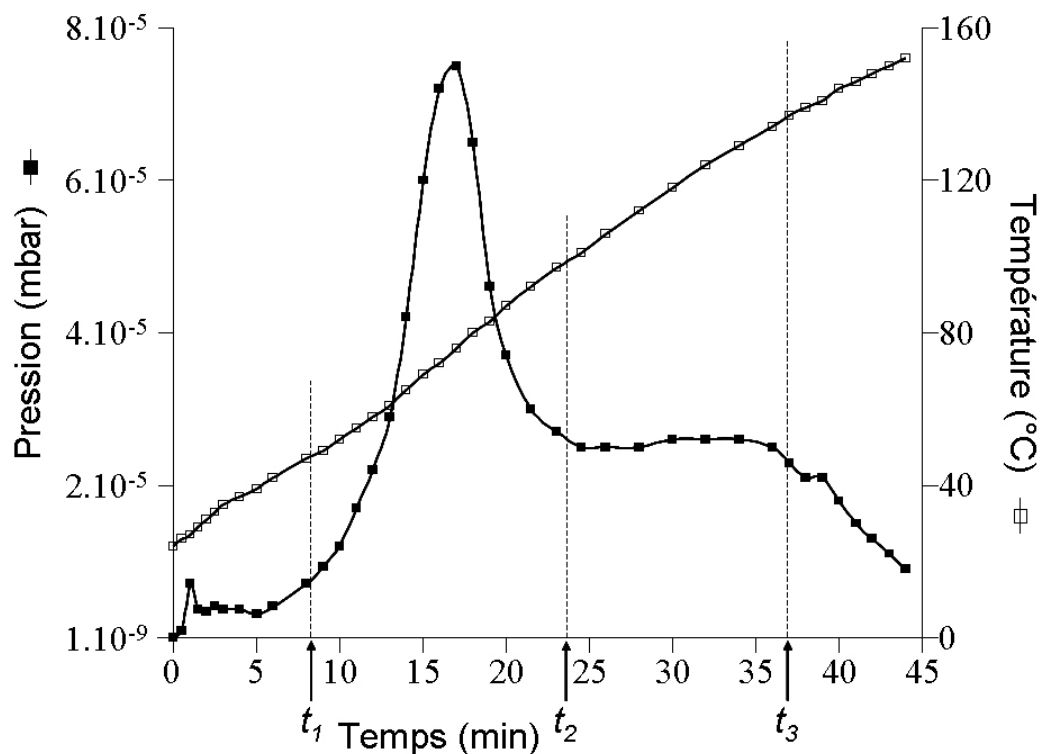


Fig. V.1 – Evolution de la température du précurseur et de la pression du réacteur lors d’une croissance MOCVD. t_1 : début de libération du tétraglyme, t_2 : fin de libération du tétraglyme et début de sublimation de $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$, t_3 : fin de sublimation de $\text{Ba}(\text{TMHD})_2$.

V-1-2 Mise en évidence de la croissance d’un film

La formation d’un film a été vérifiée par spectroscopie de photoélectrons *in-situ* par comparaison des analyses élémentaires effectuées avant et après la croissance (Fig. V.2). L’apparition de contributions relatives au baryum, observées suite à la réalisation du dépôt, est accompagnée de l’atténuation du signal du silicium, ainsi que d’une augmentation de l’intensité sur les transitions O 1s et C 1s.

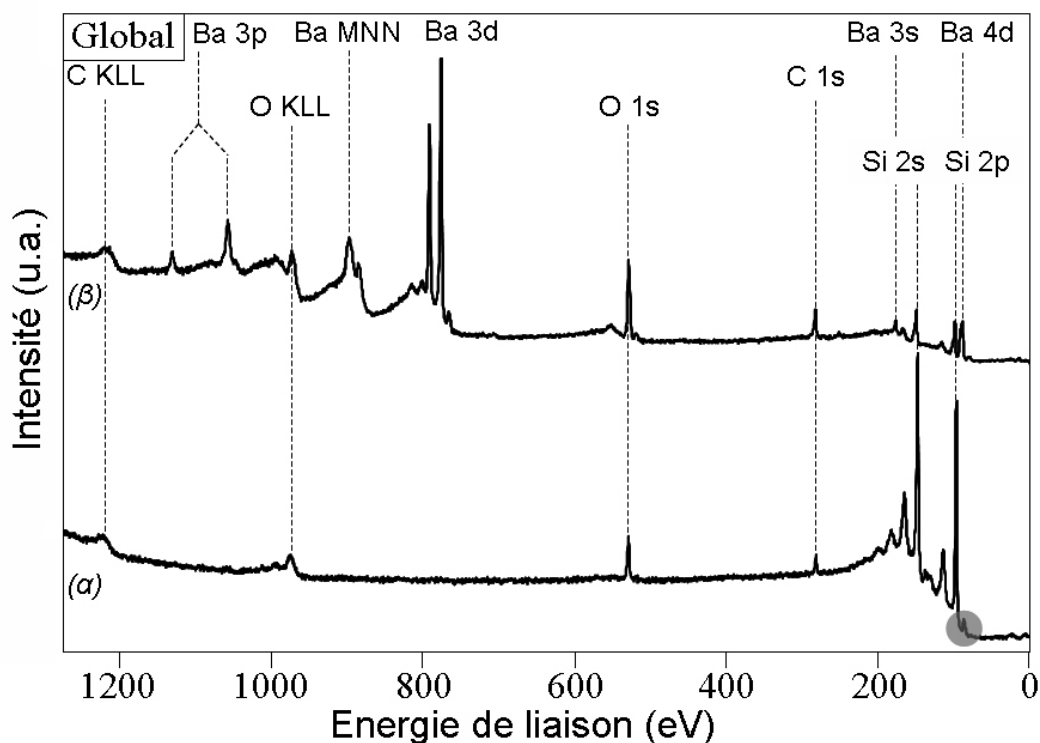


Fig. V.2 – Mise en évidence par XPS de la présence de baryum déposé par MOCVD sur silicium. (a) Avant dépôt, spectre d'une surface de silicium hydrogéné, (b) après dépôt de baryum. Le cercle grisé sur le spectre (a) est dû à la non monochromaticité de la source Al $K\alpha$ utilisée et n'indique pas la présence de baryum.

V-1-3 Cas particulier du signal du carbone

L'augmentation conséquente du signal du carbone détectée après la croissance semble suggérer que la décomposition du précurseur est incomplète et que des résidus sont incorporés dans le film au cours de la croissance. L'analyse angulaire des films permet l'obtention du rapport d'intensité C 1s/Ba 4d en fonction de l'angle de détection (Fig. V.3). Si cette évolution montre que du carbone est présent en grand nombre au sein de la couche, l'augmentation du rapport indique cependant que le carbone est majoritairement localisé à l'extrême surface du film. D'autre part, l'évolution du rapport d'intensités est exponentielle, semblable à celle d'un rapport d'intensité de type film/substrat¹. Ces observations confortent l'hypothèse de la désorption incomplète des produits de décomposition. En effet, il est possible que la désorption des sous-produits soit l'étape limitante de la croissance. Ils sont normalement éliminés au cours de la croissance, mais lorsque la croissance s'achève, l'apport

d'espèces réactives cesse et la désorption des sous-produits n'est plus activée. Cela entraîne alors l'accumulation d'espèces carbonées à l'extrême surface du film.

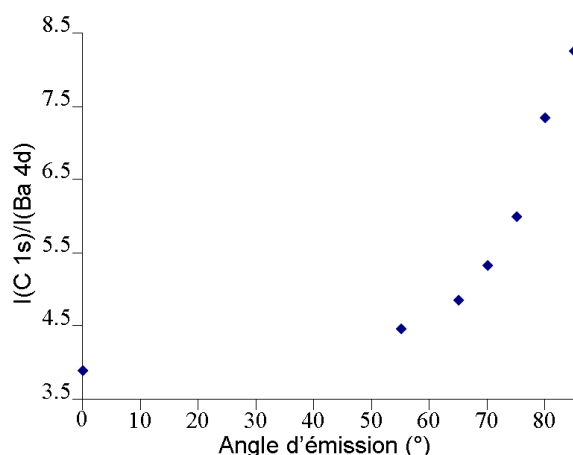


Fig. V.3 – Evolution du rapport d'intensité du signal des transitions C 1s et Ba 4d en fonction de l'angle de détection pour une croissance effectuée à 700 °C sous $P(O_2) = 2.10^{-6}$ mbar.

V-1-4 Analyse de la composition chimique du film

V-1-4-1 Identification des composés formés

Les spectres détaillés des transitions O 1s, C 1s, Si 2p et Ba 4d (Fig. V.4) relatifs à la croissance réalisée à 600 °C sont présentés figure V.4. Sur la transition O 1s de l'oxygène, une composante majoritaire est identifiée à 530,0 eV ainsi qu'un épaulement vers les plus basses énergies de liaison à 528,0 eV (Fig. V.4a). La transition du silicium présente uniquement la composante du silicium métallique. Aucune autre composante entre 100,0 eV et 104,0 eV relative à des espèces oxydées (Fig. V.4c) n'est observable, même pour une détection rasante des électrons, plus sensible à la surface. Les deux composantes identifiées sur la transition O 1s sont donc attribuées à des composés contenant du baryum et du carbone. Contrairement aux résultats obtenus par *Kim et al.*², aucune composante n'est relevée sur la transition C 1s vers 290,0 eV (Fig. V.4b). L'éventualité d'avoir formé un carbonate de baryum peut donc être écartée. C'est pourquoi la composante la plus intense, à 530,0 eV, est attribuée à des liaisons O–C alors que la seconde, à 528,0 eV, est mise sur le compte des

liaisons O–Ba ³. La position énergétique de la composante présente sur la transition Ba 4d à 90,1 eV, correspondant à du baryum sous forme de BaO, confirme cette observation ⁴.

Cependant, la transition Ba 4d présente un épaulement vers les plus basses énergies de liaison (vers 87,6 eV) (Fig. V.4d α). Il s'agit d'un pic fantôme correspondant à la transition Si 2p à 99,3 eV. En effet, en raison de la non monochromaticité de la source Al K α utilisée, les rayonnements satellites K α_3 et K α_4 provoquent l'apparition de pics fantômes respectivement à 9,6 eV et 11,5 eV du signal induit par le rayonnement Al K α , avec une intensité relative de l'ordre de 10 % ⁵. Ce phénomène est visible dans ce cas en raison de l'extrême finesse du dépôt réalisé. Il disparaît dès que le recouvrement du substrat de silicium est plus important. Ce phénomène parasite a été corrigé par voie logicielle avec *CasaXPS* (Fig. V.4d β).

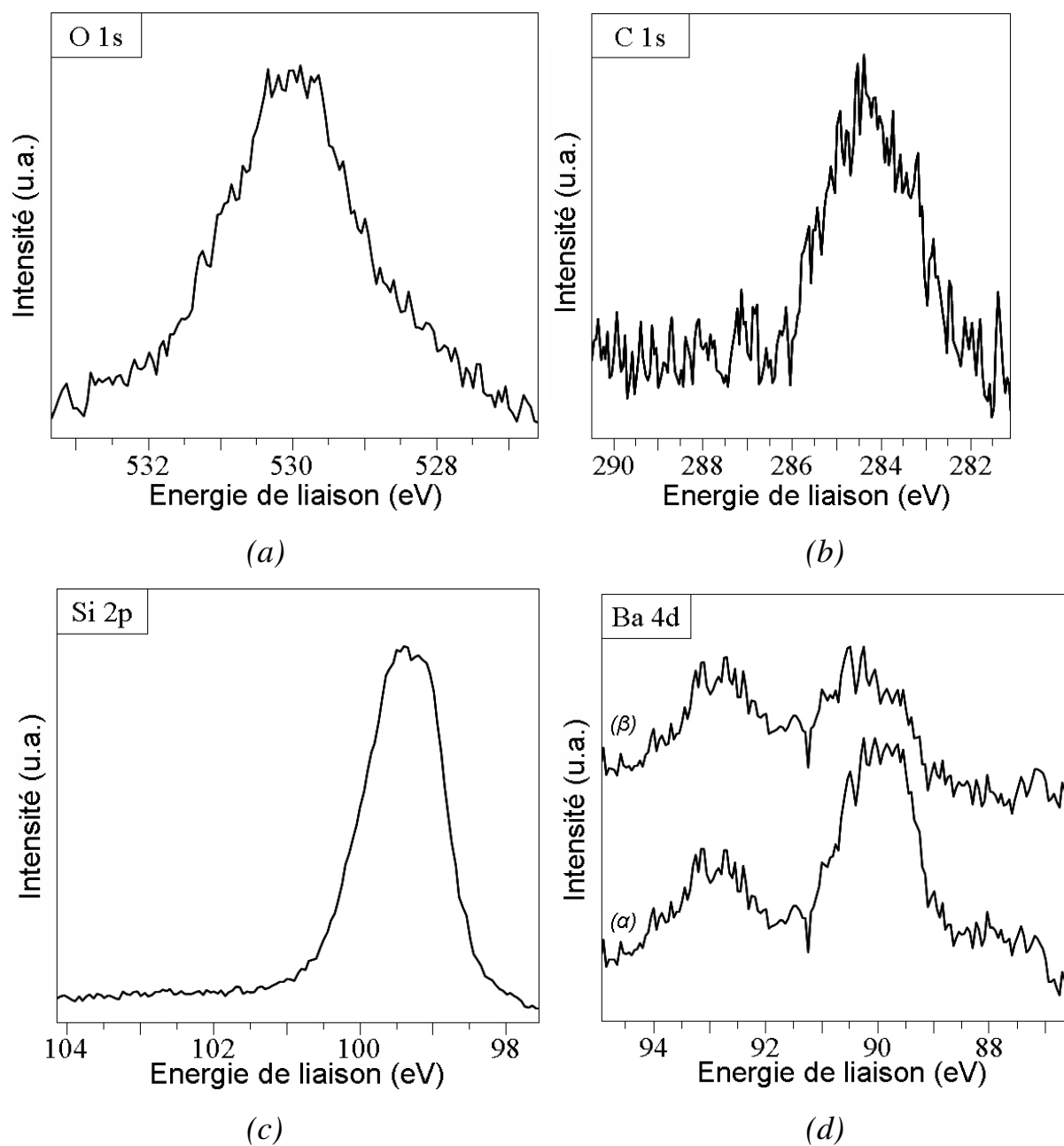


Fig. V.4 – Spectres XPS, réalisés après dépôt MOCVD de baryum, des transitions (a) O 1s, (b) C 1s, (c) Si 2p et (d) Ba 4d. La transition Ba 4d met en évidence la contribution satellite (a) avant traitement logiciel et (b) après traitement logiciel.

V-1-4-2 Influence de la température

L'influence de la température du substrat lors des dépôts a été étudiée entre 500 °C et 700 °C (Fig. V.5). La présence systématique d'un doublet sur la transition Ba 4d confirme le dépôt de baryum (Fig. V.5d). En outre, une augmentation de l'intensité du signal indique que la vitesse de croissance du baryum s'élève avec la température du substrat. Cependant, une augmentation similaire du signal du carbone est observée (Fig. V.5b) et le rapport d'intensité C 1s/Ba 4d n'est que peu diminué. La décomposition du précurseur n'est apparemment pas optimisée par une augmentation de la température du substrat.

L'élévation de la température du substrat modifie également le spectre de la transition O 1s par l'augmentation de la composante O–Ba à 528,0 eV (Fig. V.5a α,β,γ). Celle-ci est accompagnée d'un léger déplacement de la composante Ba 4d_{5/2} de 90,1 eV à 90,0 eV. Ces tendances confirment l'hypothèse de la formation d'oxyde de baryum.

D'autre part, l'émergence sur la transition Si 2p d'une nouvelle composante, située à 102,0 eV, indique la formation d'un nouveau composé à partir de 600 °C (Fig. V.5c β,γ). Ceci n'implique toutefois pas l'apparition d'une nouvelle contribution sur le spectre de l'oxygène, notamment à 532,0 eV, ce qui aurait pu être le signe de la présence de liaisons O–Si. La possibilité de former un oxyde de silicium est donc écartée. En revanche, lors de la formation d'un silicate de baryum, la contribution de l'oxygène se situe vers 530,0 eV (§ III-3-1-3). Or cette position énergétique peut aussi correspondre aux liaisons O–C dues à la décomposition incomplète du précurseur. Il semble donc possible que ces deux contributions se superposent et rendent improbable une désomation. Néanmoins, à partir de l'observation de la transition Si 2p, l'hypothèse de la formation d'un silicate de baryum peut être privilégiée par rapport à la possibilité de former un oxyde de silicium.

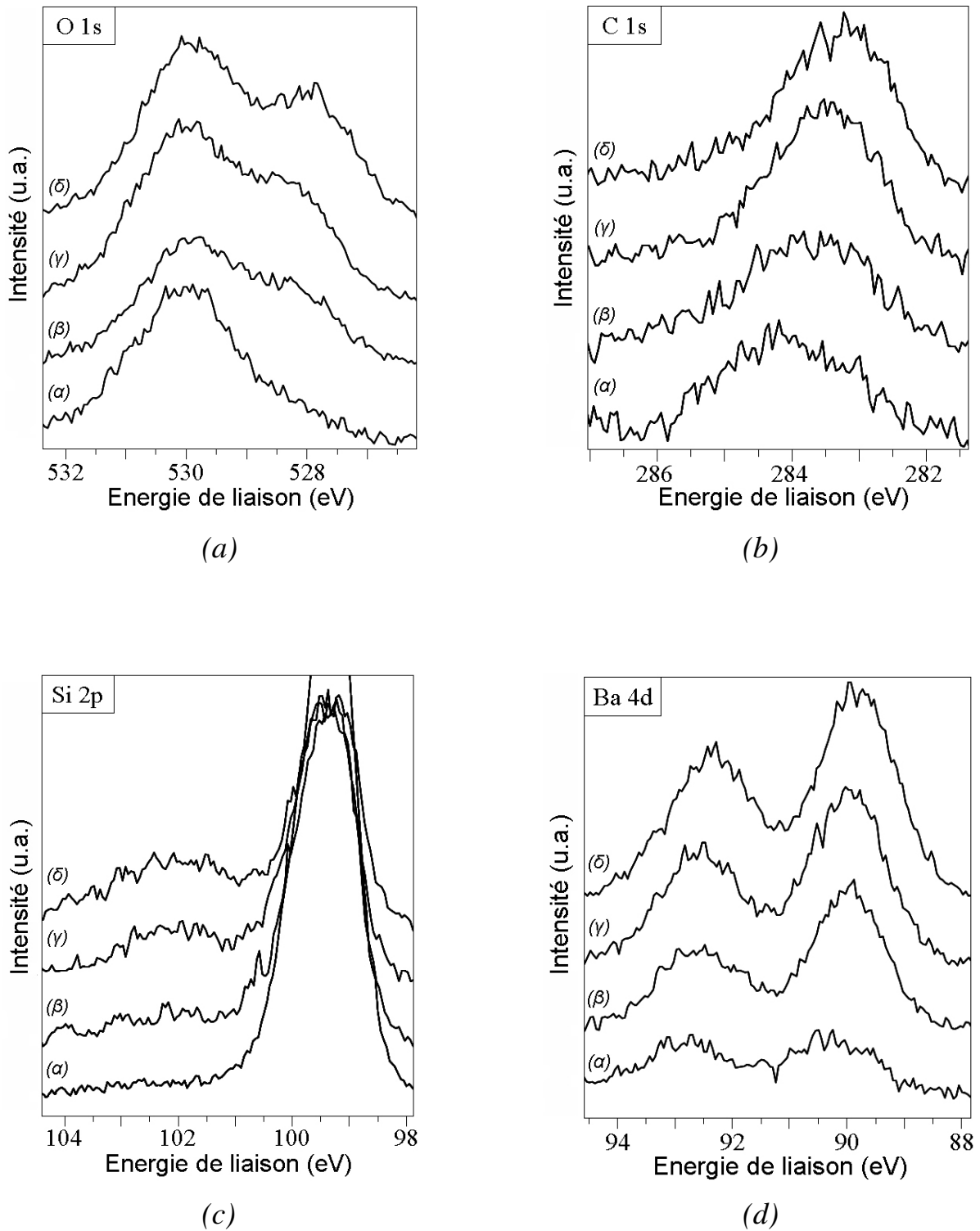


Fig. V.5 – Spectres XPS, réalisés après dépôt MOCVD de baryum, des transitions (a) O 1s, (b) C 1s, (c) Si 2p et (d) Ba 4d. Conditions de croissance : (α) 500 °C – $P(O_2) = 0$ mbar, (β) 600 °C – $P(O_2) = 0$ mbar, (γ) 700 °C – $P(O_2) = 0$ mbar et (δ) 700 °C – $P(O_2) = 2.10^{-6}$ mbar.

V-1-4-3 Influence de la pression d'oxygène

L'influence de l'oxygène a également été étudiée. La présence de carbone en quantités importantes est toujours observée (Fig. V.5b) et la diminution du rapport d'intensité C 1s/Ba 4d est minime. Peu de modifications, par rapport aux dépôts effectués sans ajout d'oxygène, sont observées à des températures inférieures à 700 °C. Les dépôts réalisés à 700 °C confirment quant à eux les tendances constatées sans oxygène : l'apparition d'une composante sur la transition Si 2p vers 102,0 eV (Fig. V.5cδ) accompagnée du déplacement de la contribution du baryum de 90,0 eV à 89,8 eV (Fig. V.5dδ). Ce comportement abonde dans le sens de la formation d'un silicate. Par ailleurs, l'augmentation de la composante située à 528,0 eV sur la transition O 1s (Fig. V.5cδ) lors de l'emploi d'oxygène montre que la formation d'oxyde de baryum est logiquement favorisée par l'ajout d'oxygène au cours de la croissance.

V-2 Confirmation de la formation d'un silicate

L'apparition d'une nouvelle composante vers 102,0 eV sur la transition Si 2p dans certaines conditions d'élaboration suggère la formation d'un silicate de baryum. Afin d'éclaircir la nature et la localisation de ce nouveau composé, de plus amples investigations ont été réalisées.

V-2-1 Contrôle de la présence du silicate de baryum

Les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons sur les films MOCVD ont été comparés aux résultats obtenus pour des films élaborés par évaporation de baryum sur une couche d'oxyde de silicium et traités thermiquement (§ III-3-1-3).

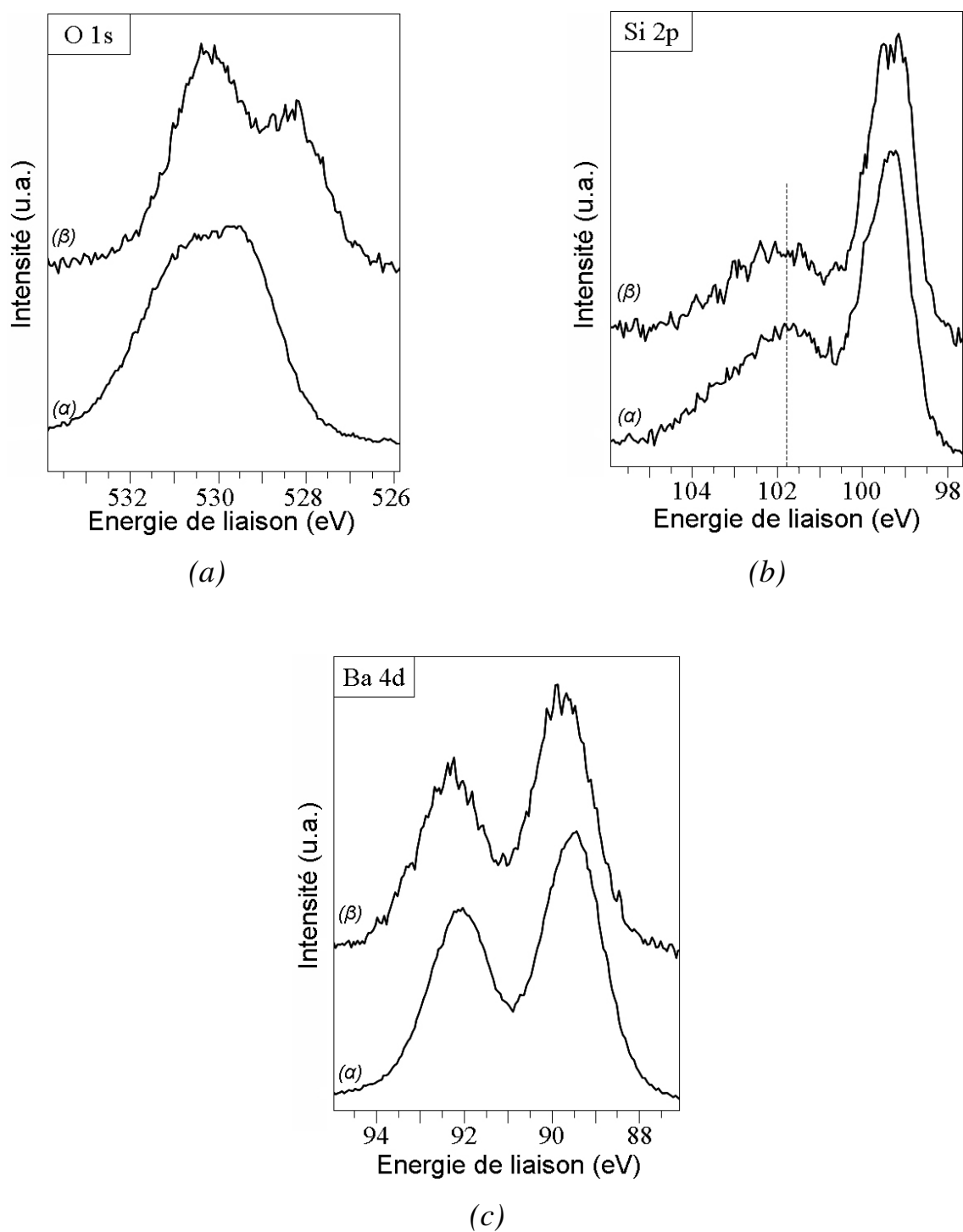


Fig. V.6 – Spectres XPS des transitions (a) O 1s, (b) Si 2p et (c) Ba 4d permettant la comparaison entre (α) une référence du silicate de baryum précédemment établie et (β) un film obtenu par croissance MOCVD à 700 °C sous $P(O_2) = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar .

Il en résulte de fortes similitudes, en particulier au niveau des transitions Si 2p et Ba 4d. La transition O 1s, plus complexe dans le cas des échantillons obtenus par MOCVD en

raison de la superposition de deux composantes, ne permet cependant pas d'identifier avec certitude la présence de silicate de baryum.

V-2-2 Identification de silicate à l'interface

L'étude de la transition O 1s apporte des informations complémentaires sur la localisation de ce nouveau composé. En augmentant l'angle de détection par rapport à la normale, la composante attribuée au mélange O-C et Si-O-Ba est atténuée alors que la composante correspondant à l'oxygène dans BaO gagne en intensité (Fig. V.7). Cette évolution indique, en premier lieu, la présence superficielle d'oxyde de baryum. Par ailleurs, l'analyse angulaire du film a également montré que le carbone est concentré dans la partie superficielle du film (§ V-1-2). Par conséquent, la diminution d'intensité de la composante attribuée au mélange O-C et Si-O-Ba lorsque l'angle de détection augmente, ne peut être due qu'à la diminution du signal de la composante Si-O-Ba. On peut dès lors émettre l'hypothèse qu'une interface de silicate de baryum se crée aux premiers instants de la formation du film. Celle-ci est ensuite surmontée par un oxyde de baryum. Cette structuration pourrait être modélisée par le modèle ARXPS « double couches » développé par A. Brevet⁶. Cependant, les importantes quantités de carbone incorporées dans le film rendent difficile l'évaluation de certains paramètres, en particulier celle du libre parcours moyen des photoélectrons dans les couches formées lors du dépôt.

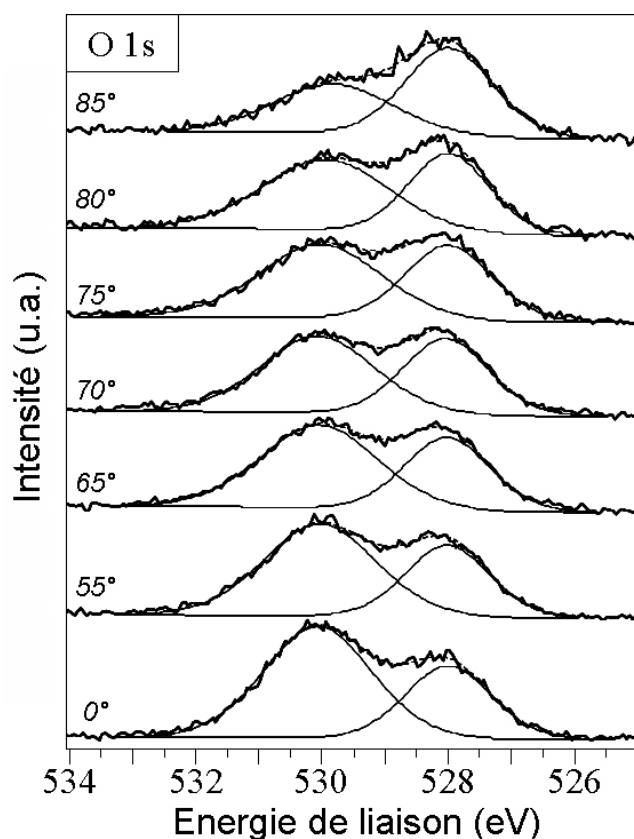


Fig. V.7 – Spectres XPS de l'orbitale O 1s, après croissance MOCVD à 700 °C sous $P(O_2) = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar, en fonction de l'angle de détection. Les spectres ont été normalisés de manière à ce que le signal de la composante O–Ba soit identique pour tous les spectres.

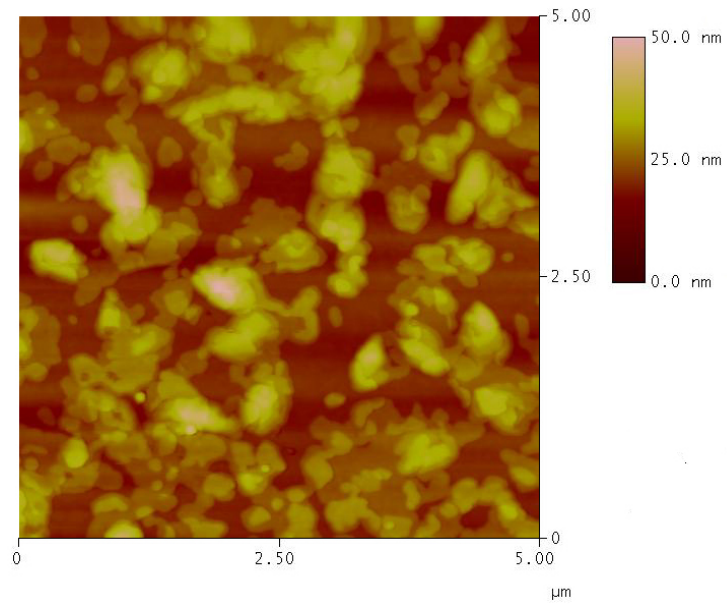
V-3 Analyse ex-situ

V-3-1 Contrôle de la morphologie par AFM

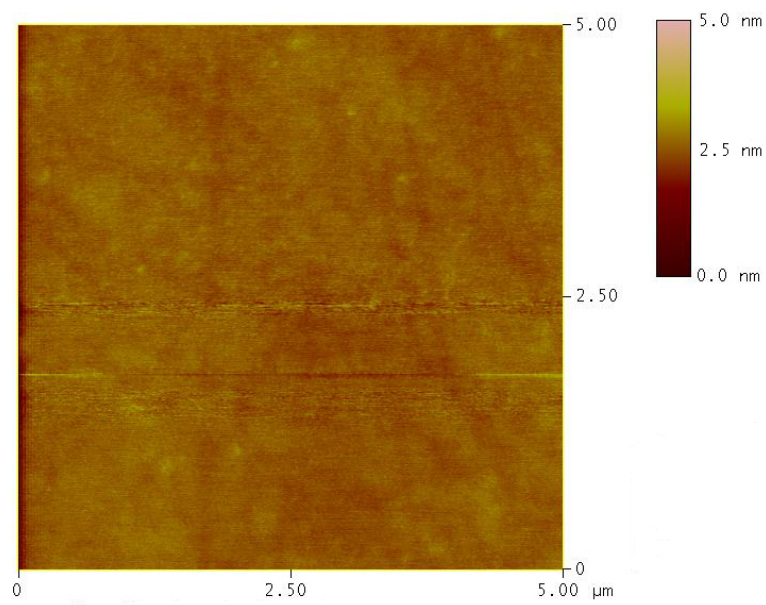
La morphologie des films a été observée par AFM sous air. La figure V.8a illustre une morphologie caractéristique d'un film obtenu en absence d'oxygène lors de la croissance. La figure révèle une surface fortement accidentée. Il en résulte une rugosité moyenne élevée, de l'ordre de 4,0 nm. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette rugosité. Cependant il est possible de privilégier les conséquences du mode de croissance : celui-ci peut correspondre à la formation d'îlots. En effet, dans le cas d'un dépôt réalisé sans oxygène, les analyses XPS ne révèlent pas d'oxydation du silicium. Il ne semble donc pas se produire de réaction interfaciale. Sans cette réaction, le mode de croissance du baryum a toutes les chances d'être

du type Volmer-Weber (3D). En effet, l'énergie de surface du baryum est probablement supérieure à celle de la surface passivée de silicium, ce qui conduit à ce type de croissance. Cependant, la quantité importante de carbone détectée dans le dépôt conduit à considérer cette hypothèse avec beaucoup de précautions. La largeur des îlots varie entre 0,1 μm et 1 μm et ils peuvent atteindre une hauteur de l'ordre de 40 nm.

A l'opposé, la morphologie des films élaborés sous oxygène (Fig. V.8b) est parfaitement lisse et couvrante. Aucun îlot n'est détectable et la rugosité moyenne de la surface analysée est environ de 0,1 nm. Ainsi, dans le cas d'échantillons réalisés sous oxygène, le dépôt semble parfaitement couvrant. Ce point peut être à relier au fait que l'oxygène injecté dans le réacteur produit une réaction interfaciale. Cette réaction peut alors être à l'origine d'un mode de croissance de type 2D. En outre, il est possible que le film parfaitement mouillant ainsi formé passive la surface en créant une barrière de diffusion, limitant de ce fait la diffusion des résidus de décomposition.



(a)



(b)

Fig. V.8 – Images AFM de dépôts CVD réalisés à 700 °C, (a) sans oxygène et (b) sous une pression partielle d'oxygène ($P_{O_2}=2.10^{-6}$ mbar).

V-3-2 Etude de la diffusion des espèces par SIMS

Afin de confirmer les observations faites *in-situ* par spectroscopie de photoélectrons, mais aussi pour étudier la diffusion du baryum dans le volume du substrat de silicium, le profil de répartition des espèces $^{28}\text{Si}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{154}\text{BaO}^+$ et $^{182}\text{BaSiO}^+$ a été réalisé par SIMS en mode dynamique (Fig. V.9). Toutefois, aux vues de la morphologie des films (Fig. V.8), des précautions doivent être prises quant à l'exploitation des profils de répartition obtenus pour les films élaborés par MOCVD en l'absence d'oxygène. En effet, dans ce cas, lors de la pulvérisation il peut y avoir effectivement pulvérisation du film mais également pulvérisation simultanée du substrat de silicium. Il est alors par conséquent impossible de distinguer les espèces présentes dans le film des espèces ayant diffusé dans le substrat. Pour ces raisons, seuls les profils de répartition obtenus pour des échantillons élaborés sous oxygène sont présentés.

Sur la figure V.9, un maximum est très rapidement atteint pour chacun des signaux enregistrés, après quelques secondes de pulvérisation. Cependant, le maximum relevé sur le signal des ions $^{182}\text{BaSiO}^+$ apparaît plus tardivement. Il suggère une hétérogénéité dans la couche déposée par MOCVD et peut indiquer la présence de plusieurs interfaces. Au-delà de cette zone, la constance du signal des ions $^{28}\text{Si}^+$ indique la présence du substrat. Cependant, la diffusion du baryum est évidente au-delà de cette limite. La profondeur de diffusion, estimée par profilométrie, s'élève à 37 ± 5 nm. Cette valeur est comparable à celle observée pour des échantillons de silicate de baryum réalisés par évaporation de baryum métallique (§ III-3-2-2) à une température ambiante.

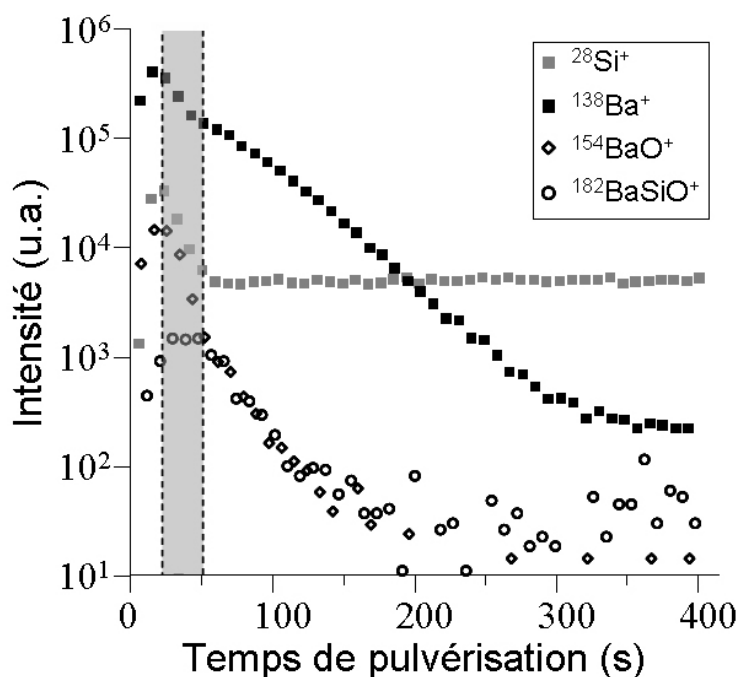


Fig. V.9 – Profil SIMS des ions $^{28}\text{Si}^+$, $^{138}\text{Ba}^+$, $^{154}\text{BaO}^+$ et $^{182}\text{BaSiO}^+$ d'un film élaboré par MOCVD à 700 °C sous une pression partielle d'oxygène de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.
Conditions de pulvérisation : 4 keV, $10 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En raison des quantités importantes de carbone et d'oxygène incorporées lors de la croissance de baryum par MOCVD, la répartition de ces espèces a également été étudiée par SIMS dynamique (Fig. V.X2). Ces analyses révèlent la présence de carbone et d'oxygène au sein du substrat. La profondeur de diffusion est toutefois systématiquement moins élevée que celle du baryum. En effet, pour un dépôt réalisé sous une pression partielle d'oxygène (Fig. V.X2b) à 700 °C, la diffusion est restreinte pour le carbone et l'oxygène. Les profondeurs de diffusion sont évaluées par profilométrie à 9 ± 5 nm pour le carbone et 13 ± 5 nm pour l'oxygène. Par conséquent, la formation d'un film parfaitement couvrant semble limiter la présence d'oxygène et de carbone au sein du substrat.

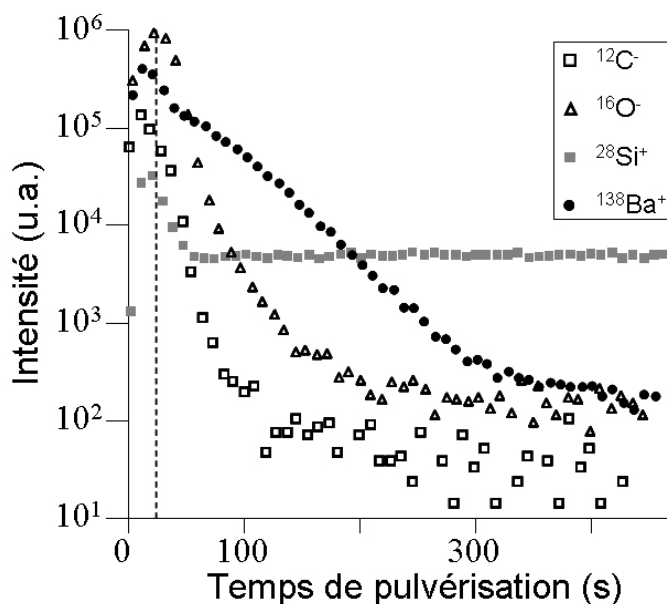


Fig. V.X2 – Profils SIMS des ions $^{12}\text{C}^-$, $^{16}\text{O}^-$, $^{28}\text{Si}^+$ et $^{138}\text{Ba}^+$ d'un film MOCVD élaboré à 700°C , sous une pression partielle d'oxygène ($P_{\text{O}_2}=2.10^{-6}$ mbar). Conditions de pulvérisation : 4 keV , 10 nA.cm^{-2} .

V-4 Conclusions

La croissance MOCVD de films de baryum a été étudiée sur un dispositif original permettant de limiter les distances de transport du précurseur en phase gazeuse (§ II-4-3-2). Des films ont été obtenus pour des températures de croissance comprises entre 500°C et 700°C et pour des pressions d'oxygènes s'élevant jusqu'à 2.10^{-6} mbar.

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons réalisée *in-situ* a révélé, aux plus basses températures, la formation d'oxyde de baryum en contact avec le substrat de silicium non oxydé. L'élévation de la température et de la pression d'oxygène semble favoriser la formation d'un silicate de baryum. Cette hypothèse a été confirmée lors de la comparaison des films obtenus par MOCVD avec ceux obtenus par évaporation de baryum sur une couche d'oxyde de silicium. L'analyse angulaire de la composition du film met à jour une hétérogénéité de la répartition de ces deux composés dans le film. A la lumière de ces résultats, la formation d'un silicate de baryum à l'interface recouvert par de l'oxyde de baryum est privilégiée. En outre, la diffusion de baryum dans le substrat est constatée par spectrométrie de masse d'ions secondaires.

Cependant, d'importantes quantités de carbone sont détectées dans le film. Elles peuvent provenir de la désorption incomplète des sous produits de réaction. L'augmentation de la température et de la pression d'oxygène n'ont pas suffi à réduire significativement les quantités de carbone. Cependant, il a déjà été rapporté que l'ajout d'ammoniac, au moment du dépôt de strontium à partir de Sr(TMHD)_2 , permet d'une part une meilleure stabilité du précurseur en phase vapeur et d'autre part l'incorporation de plus faibles quantités de carbone⁷. Cette possibilité semble prometteuse et est à étudier en priorité pour l'amélioration de la qualité des films obtenus avec le dispositif utilisé.

Bibliographie

- ¹ D. Briggs and J.C. Rivière, "Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs and M.P. Seah", chapitre 3, p. 134, Wiley, New-York (1990).
- ² H.-C. Kim, Y.-S. Kim, Y.-B. Kim and D.-K. Choi, "Characterization of (Ba, Sr)RuO₃ films deposited by metal organic chemical vapor deposition", Journal of Non-Crystalline Solids 336 (2004) 107–112.
- ³ T.L. Barr, "Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides", J. Vac. Sci. Technol. A 9/3 (1991) 1793-1805.
- ⁴ A. Mesarwi and A. Ignatiev, "X-ray photoemission study of the Ba/Si(100) interface and the oxidation of Si promoted by Ba overlayers", J. Vac. Sci. Technol. A 9/3 (1991) 2264-2268.
- ⁵ J. Grimblot, "L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques", p.13, Editions Masson (1995).
- ⁶ A. Brevet, "Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2006).
- ⁷ K. No, J.S. Lee, H.W. Song, W.J. Lee, B.G. Yu, Z.T. Jiang, "Preparation and characterization of (Sr_{1-x}Ti_x)O₃ and (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films using ECR plasma assisted MOCVD", Materials Research Society Symposium Proceedings 433 (1996) 9-20.

CONCLUSION GENERALE

La miniaturisation des dispositifs élémentaires de la technologie CMOS impose le remplacement de l'oxyde de silicium. Dans le cadre de la recherche d'un matériau alternatif pour la formation de l'oxyde de grille, de nombreux matériaux ont été pressentis. Cependant, des problèmes d'instabilité ou la formation d'oxyde de silicium interfacial ont été rapportés. La démarche que nous avons adoptée a consisté à tenter de consommer cette couche interfaciale d'oxyde de silicium au profit de la formation d'un matériau poly-cationique. Les données thermodynamiques existant sur le baryum et ses oxydes ont motivé ce choix. Nos objectifs étaient alors d'étudier les possibilités de former ce matériau, que ce soit par des voies physiques ou chimiques. Pour cela, des dispositifs originaux couplant des techniques d'élaboration et de caractérisation *in-situ* par photoémission (XPS et SR-PES) ont été utilisés. Les résultats obtenus ont été complétés *ex-situ* par des analyses SIMS, HRTEM et AFM principalement.

L'étude préliminaire des premiers instants de la croissance du baryum sur un film mince de SiO_2 a mis en évidence une réactivité interfaciale conduisant à un mode de croissance mixte de type Stranski-Krastanov mais surtout à la formation d'un silicate de baryum à température ambiante. Néanmoins, la formation de ce silicate se limite à la monocouche interfaciale et la poursuite du dépôt au-delà conduit à la formation d'oxyde de baryum et de baryum métallique. Un recuit sous vide à 300 °C suffit à gommer cette hétérogénéité et donne lieu à l'achèvement de la formation du silicate de baryum sur plusieurs monocouches. Le couplage des différentes techniques d'analyse confirme alors la disparition de la couche initiale d'oxyde de silicium et la formation d'une interface abrupte entre le silicate de baryum et le substrat.

Dans un second temps, la possibilité d'élaborer un film de silicate de baryum en s'affranchissant de la couche initiale d'oxyde de silicium a été étudiée. La réalisation de cycles de croissance, alternant des expositions à l'oxygène et des évaporations de baryum, a permis de cerner l'influence tant de la température du substrat que de la quantité d'oxygène sur la formation du silicate. Une température du substrat de 580 °C et une pression d'oxygène de 1.10^{-7} mbar ont été retenues pour ensuite réaliser des évaporations de baryum sous une pression partielle d'oxygène. Ces paramètres ont permis l'élaboration de films de silicate de baryum d'épaisseur contrôlée, au contact direct du substrat de silicium. Le matériau obtenu résiste à des traitements thermiques sous vide, mais se décompose pour des températures supérieures à 900 °C. D'autre part, la résistance des films de silicate de baryum envers l'air ambiant a également été mise en évidence. Enfin, la réalisation d'empilements MOS a permis une première estimation de la constante diélectrique de ces films. Celle-ci est extrêmement encourageante puisqu'elle atteint une valeur de 35.

Ces premiers résultats ont motivé la réalisation de croissances par MOCVD. Un dispositif développé pour cette étude, dans le but de réduire la distance de transport du précurseur en phase gazeuse, a permis le dépôt de baryum sur un substrat de silicium. L'analyse in-situ par XPS a révélé, aux plus basses températures de croissance, la formation d'oxyde de baryum en contact avec le substrat de silicium non oxydé. Toutefois, il a été montré que la formation interfaciale de silicate de baryum peut être favorisée par l'élévation de la température et par une pression partielle d'oxygène. Cependant, l'incorporation dans le film d'importantes quantités de carbone a été mise en évidence.

Ce travail de thèse nécessite de nombreux compléments, notamment en ce qui concerne l'élaboration par MOCVD. En effet, bien que la possibilité de former un silicate de baryum par cette technique ait été démontrée, il semble primordial de limiter l'incorporation de carbone. Cela passe par une meilleure compréhension de la décomposition du précurseur. De plus, il a été rapporté que l'utilisation d'ammoniac lors de dépôts MOCVD de strontium avec Sr(TMHD)_2 permet d'éliminer le carbone dans le matériau final¹. Il pourrait donc être enrichissant d'envisager une étude similaire menée à partir du précurseur Ba(TMHD)_2 tetraglyme. Des expériences préliminaires sont d'ailleurs en cours dans notre équipe de recherche sur un précurseur semblable, le Ba(TMHD)_2 triglyme. Les premiers résultats montrent une diminution de 25 % de la quantité de carbone présente dans le film en utilisant une pression partielle d'ammoniac de 2.10^{-6} mbar. Cette performance prometteuse

devra être améliorée par un ajustement de la pression d'ammoniac et de la température de croissance.

D'autre part, les premières caractérisations menées sur des empilements MOS ont montré des résultats encourageants. Il serait intéressant, par des caractérisations C-V, de confirmer ces résultats et d'étudier le comportement des empilements MOS en fonction de la température et de la fréquence. Enfin, l'élaboration de transistors permettrait de poursuivre la caractérisation des propriétés des films minces de silicate de baryum qui peuvent être élaborés aujourd'hui, en particulier en ce qui concerne les courants de fuite.

¹ K. No, J.S. Lee, H.W. Song, W.J. Lee, B.G. Yu, Z.T. Jiang, "Preparation and characterization of (Sr_{1-x}Ti_x)O₃ and (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films using ECR plasma assisted MOCVD", Materials Research Society Symposium Proceedings 433 (1996) 9-20.

La miniaturisation des dispositifs élémentaires de la technologie CMOS impose le remplacement de l'oxyde de silicium pour l'élaboration de l'oxyde de grille. Par l'identification des conditions de formation du silicate de baryum au contact direct du substrat de silicium, cette étude a révélé un candidat potentiel. En premier lieu, la réaction entre Ba et SiO₂ aboutissant à la formation d'un silicate de baryum a été mise en évidence *in-situ* par XPS et SR-PES. Dans un second temps, des films de silicate de baryum ont été élaborés par co-déposition de baryum et d'oxygène à une température de 580 °C. Des traitements thermiques sous vide ont montré que le silicate de baryum est stable jusqu'à 900 °C. Des analyses *ex-situ* par SIMS et MET ont révélé une interface abrupte avec le substrat. Enfin, un dispositif dédié à la réalisation de croissances par MOCVD a été développé. Il a permis de montrer la possibilité de former un silicate de baryum. La réaction est favorisée lorsque le dépôt se déroule à température élevée, sous une pression partielle d'oxygène.

Mots clés : silicate de baryum, high-k, XPS, SR-PES, réactivité interfaciale.

Down-scaling of elementary CMOS elements requires the replacement of SiO₂ as a gate oxide. By the identification of the formation conditions of barium silicate in direct contact of a silicon substrate, this study revealed a potential candidate. First of all, a reaction between Ba and SiO₂ leading to the formation of barium silicate as been evidenced by *in-situ* XPS and SR-PES analyses. Then, barium silicate films have been elaborated by oxygen and barium co-deposition at 580 °C. Thermal treatments under vacuum showed that barium silicate was thermally stable up to 900 °C. TEM and SIMS *ex-situ* analyses revealed a sharp interface with the substrate. Finally, an experimental setup dedicated to MOCVD has been elaborated. It has been used to show the possibility of forming a barium silicate. The reaction is promoted by high temperature and partial oxygen pressure.

Keywords : barium silicate, high-k, SR-PES, interfacial reactivity.