

Premiers instants de croissances MOCVD

Sylvie Bourgeois, Maria del Carmen Marco de Lucas, Bruno Domenichini, Luc Imhoff, Valérie Potin

- Chemical Vapor Deposition, Thin Film Growth, Surface Analyses -

Cadre

Thèses d'Aude Brevet (soutenue en 2006) et de Thomas Geneves (soutenue en 2008), Post doc de M. Mitoraj (2010).
Projet COBELIS "Couches Barrières Electriques Isolantes" avec l'Institut FEMTO-ST dans le cadre du PRES Bourgogne - Franche-Comté (2008-2010).

Contexte

L'élaboration de matériaux sous la forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variées (films protecteurs, films actifs, ...). Lors de la croissance de ces objets, les premiers instants sont primordiaux car ils déterminent les propriétés ultérieures de la couche. L'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface est donc essentielle. Par ailleurs, alors que les travaux concernant la réactivité entre un matériau déposé par PVD et un substrat sont nombreux, peu d'études portent sur la compréhension des réactions de surface entre un précurseur et un substrat, notamment aux premiers instants de la croissance.

Objectif

Pour pallier à cette lacune, un ensemble expérimental (cf. figure 1), innovant pour les dépôts CVD, destiné à l'étude de la réactivité des surfaces aussi bien modèles que réelles, a été mis au point. Il comporte un module de préparation de couches minces par CVD dans des conditions de croissance déterminées, couplé à un dispositif d'analyses chimiques de surfaces. Il permet l'étude de l'interface film mince/substrat, ainsi que celle des premiers instants de la croissance, grâce à une analyse *in-situ* en particulier par XPS en détection normale et résolue angulairement ainsi que par l'étude de la phase gazeuse pendant la croissance (spectrométrie de masse).

Concernant cette thématique, deux études ont été menées : la première concerne la croissance MOCVD du système modèle TiO_2 sur silicium, et la deuxième celle de couches ultra-minces de silicate de baryum en vue d'une application en tant qu'oxyde de grille alternatif.

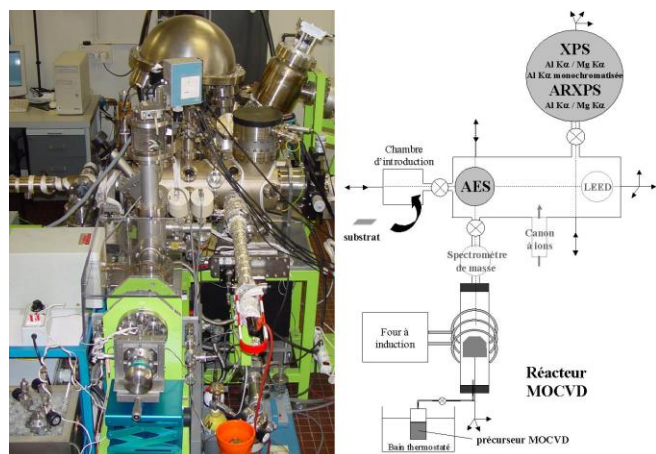


Figure 1 : dispositif expérimental couplant réacteur MOCVD aux analyses *in-situ*.

Résultats

L'étude *in-situ* des premiers instants de la croissance MOCVD de TiO_2 sur des substrats de $\text{Si}(100)$ a ainsi été réalisée et complétée par des caractérisations *ex-situ*. Deux phénomènes originaux ont été mis en évidence : la formation d'une couche de SiO_x interfaciale par oxydation du substrat par le précurseur tétraisopropoxyde de titane IV et la diffusion de silicium au sein

de la couche de TiO_2 . D'un point de vue structural, le lien a été fait entre les premières particules observées au début de la croissance et les grains constituant des couches de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. En outre, des analyses par XPS en angle variable ont permis le développement d'un modèle d'atténuation des signaux conduisant à la détermination des épaisseurs des deux couches distinctes qui constituent le film (SiO_x et TiO_2 dopé par du Si). Ainsi, l'outil d'analyses *in-situ* développé a permis d'accéder à des informations complémentaires de celles obtenues par des analyses *ex-situ* utilisées plus classiquement telle que la microscopie HRTEM.

L'intérêt de cette approche originale concernant l'étude de la réactivité interfaciale d'une croissance CVD peut aujourd'hui être généralisée à d'autres systèmes. Les résultats obtenus concernant le système modèle TiO_2/Si ont notamment servi de base à l'étude de la croissance de couches ultra-minces de silicate de baryum que ce soit par MOCVD ou par PVD. Les analyses *in-situ* réalisées avec le dispositif expérimental précédent, ainsi que des analyses *ex-situ* effectuées par SIMS et MET ont révélé qu'il est possible de produire une interface abrupte entre le substrat de silicium et une couche nanométrique de silicate de baryum en consommant l'oxyde de silicium natif dans une réaction interfaciale (figure 2).

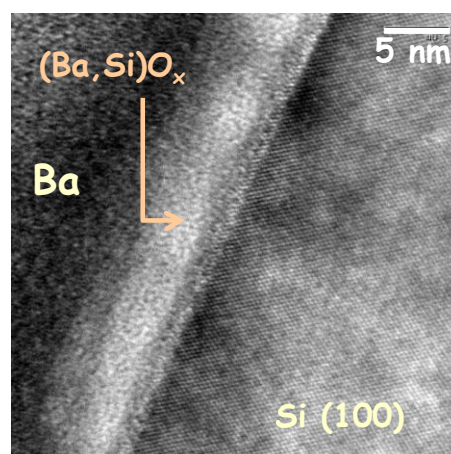


Figure 2 : cliché MET par la tranche d'un dépôt de baryum réalisé sur une surface de silicium préalablement recouverte d'une couche d'oxyde natif. Après recuit, une interphase de silicate de baryum apparaît directement au contact du silicium monocristallin.

Les premières analyses électriques effectuées à l'IMEP de Grenoble montrent un comportement diélectrique prometteur pour l'utilisation de ce matériau comme oxyde de grille alternatif du fait de sa grande constante diélectrique (~20).

Par ailleurs, une étude complémentaire par SRPES (spectrométrie de photoélectrons électrons initiée par le rayonnement synchrotron) a permis de déterminer des conditions optimales (vitesse de dépôt du Ba, pression partielle d' O_2 , température du substrat) de la croissance de couches ultra minces de silicate de baryum par PVD.

Production

- 8 publications, 10 communications

- **Publication la plus significative :**

Coexistence of several structural phases in MOCVD TiO_2 layers: evolution from nanometer to micrometer thick films, A. Brevet, M.C. Marco de Lucas, V. Potin, R. Chassagnon, L. Imhoff, B. Domenichini, S. Bourgeois,

Journal of Physics D : Applied Physics, 42 (2009) 175302.

(doi: [10.1088/0022-3727/42/17/175302](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/175302))