

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**  
Département de Physique

# **THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

Spécialité : Physique

**OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION DES  
COUCHES MINCES DES HETEROSTRUCTURES PAR  
SIMULATION DE LA CROISSANCE HETEROEPITAXIQUE**

Par

**ALI MESSAOUD ANISSA**

Devant le jury composé de :

M. BENTAIBA	Professeur, U. Saad Dahlab à Blida	Président
A. CHIKOUCHE	Directeur de Recherche, UDES à Bou-Ismaïl	Rapporteur
A. ESTEVE	Directeur de Recherche, LAAS-CNRS à Toulouse (France)	Co-Rapporteur
M.S. BELKAID	Professeur, U. Mouloud Mammeri à Tizi-Ouzou	Examineur
F. HANNANE	Professeur, U. Saad Dahlab à Blida	Examineur
K. FERDJANI	Professeur, U. Saad Dahlab à Blida	Examineur

Blida, Juillet 2012

## RESUME

Ce travail concerne l'optimisation des conditions d'élaboration des couches minces des hétérostructures de la filière  $A_xB_{1-x}C/D_uE_{u-1}F$  pour les semi-conducteurs (par exemple CdTe/GaAs ou GaAs/Si pour  $x=1, u=1 \dots$ ) ou de la filière  $A_xB_yC_z/D_uE_vF_w$  pour les oxydes (par exemple  $SiO_2/Si$ ;  $ZrO_2/Si$  ou  $ZrO_2/SiO_2/Si$ ;  $HfO_2/Si$  ou  $HfO_2/SiO_2/Si, \dots$ ) par développement d'un outil de simulation Monte Carlo cinétique de la croissance hétéroépitaxiale des couches minces. Notre application à la croissance de  $SiO_2/Si(100)_{2 \times 1}$  par l'oxydation thermique sèche du  $Si(100)_{2 \times 1}$  est très originale. Il est mis en évidence les limites et faiblesse de la modélisation continue et la nécessité d'introduire la simulation à l'échelle atomique pour aider à mieux comprendre le mécanisme de formation des couches ultra minces aux premiers instants de croissance de l'hétérostructure. Différents mécanismes élémentaires et les énergies d'activation associées ont été introduits pour simuler les configurations choisies pour faire cette étude dans un système à grand nombre d'atomes. La validation de notre simulation s'est effectuée sur la base des données expérimentales obtenues à l'aide de la technique RHEED ou de la spectroscopie de photoémission synchrotron (XPS) et la microscopie à effet tunnel (STM) parmi d'autres. Il a alors été montré, par le couplage de notre simulateur aux logiciels de visualisation graphique, que l'ajustement des paramètres physico-chimiques, telles que le coefficient de transfert de charges (en O), la température d'oxydation et la pression du flux incident  $O_2$ , conditionnent les résultats obtenus, en particulier, la composition chimique des oxydes à l'interface  $SiO_2/Si(100)$ , la structure cristalline de l'oxyde natif sur le silicium, la rugosité et la distribution des défauts en surface et de contraintes à l'interface  $SiO_2/Si$ .

## ABSTRACT

This work concerns the optimization of conditions of development of thin layers of heterostructures of formula  $A_xB_{1-x}C/D_uE_{u-1}F$  (for example CdTe or GaAs/Si for  $x=1, u=1\dots$ ) or  $A_xB_yC_z/D_uE_vF_w$  (for example  $SiO_2/Si$ ;  $ZrO_2/Si$  or  $ZrO_2/SiO_2/Si$ ;  $HfO_2/Si$  or  $HfO_2/SiO_2/Si, \dots$ ) by development of a simulation tool of hetero-epitaxial thin layer growth via the kinetic Monte Carlo method. Our original application has been done to the crystalline growth of the ultra thin layers of  $SiO_2/Si(100)_2 \times 1$  by dry oxidation of the  $Si(100)_2 \times 1$ . It is put in evidence limits and weakness of the continuous modelling and the necessity to introduce the simulation on an atomic scale to help to better understand the mechanism of Ultra thin layers formation at the first instants of the oxidation. Different elementary mechanisms and their energies of activation have been introduced to simulate configurations, chosen to make this study, in a system with large number of atoms. The validation of our simulation took place on the applied data basis gotten with the help of the spectroscopy of photoemission synchrotron (XPS) and the scanning tunnelling microscope (STM) among others. It has been shown then, by the coupling of our simulator to software of graphic visualization, that the physico - chemical parameter adjustment, as the coefficient of transfers loads (in O), the temperature of oxidation and the pressure of the flux incidental  $O_2$ , conditioned the gotten output, in particular, the chemical composition of oxides to the  $SiO_2/Si(100)$  interface, the crystalline structure of the native oxide on the silicon, roughness and the distribution of defaults in surface and constraints to the  $SiO_2/Si$  interface.

## ملخص

يتعلق هذا العمل بإيجاد الظروف المثلى لتطوير التركيبات الغير متجانسة من الطبقات الجد رقيقة ذات الصيغة العامة  $A_xB_yC_z/D_uE_vF_w$  أو  $(1=u, 1=x)$  (مثل  $CdTe/GaAs$  أو  $GaAs/Si$ ) وغير ذلك بالنسبة لـ  $(1=u, 1=x)$  أو  $A_xB_{1-x}C/D_uE_{1-u}F$  (مثل  $SiO_2/Si$  أو  $ZrO_2/SiO_2/Si$  أو  $HfO_2/SiO_2/Si$ ... الخ) وذلك بإنشاء وسيلة إعلام ألي باستعمال الطريقة الحركية لمونتي كارلو لتمثيل النمو البلوري لهذه البنيات الغير متجانسة من الطبقات الرقيقة جدا. التطبيق الخاص بنمو التركيب  $SiO_2/Si$  (100)  $2 \times 1$  باكسدة السيليسيوم اكسدة حرارية جافة: هو عمل جديد من نوعه. لقد تم إظهار ضعف و حدود استعمال التمثيل الماكروسكوبي و أهمية استعمال التمثيل الميكروسكوبي ( السلم الذري) للتمكن من متابعة و فهم الميكانيزمات التي تحصل في اللحظات الأولى من النمو البلوري للبنيات الغير متجانسة من الطبقات الرقيقة جدا. لذلك تم إدخال مختلف الميكانيزمات و طاقات التنشيط الموافقة لها لتمثيل التشكيلات المختارة لدراسة جملة تحتوي على عدد كبير من الذرات . إن تقويم هذا العمل يتم عبر المعطيات التجريبية الناتجة من القياسات RHEED و من التحليل الطيفي (XPS) للإصدار الضوئي المتزامن للأشعة السينية، وكذا المتحصل عليها بواسطة المجهر ذا المفعول النفقي (STM) و غير ذلك.

لقد تبين، بربط آلية التمثيل بالوسائل البصرية، بان تعديل المقادير الفيزياء الكيميائية مثل درجة الحرارة ، ضغط الغاز  $O_2$  الوارد على السيليسيوم و معامل تحويل الشحنة ( $O_2$ ) ، يؤثر على النتائج المتحصل عليها، كالتركيب الكيميائي للأكاسيد في الوصلة  $SiO_2/Si$  ، البنية البلورية للأكاسيد المتولدة على سطح السيليسيوم، خشونة السطح , توزيع الخلل البلوري على المساحة و الضغط و الإجهاد عند الوصلة  $SiO_2/Si$  .

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire Surface, Interface et Couches Minces (LASICOM) de la Faculté des Sciences à l'Université Saad-Dahlab à Blida en collaboration avec le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) à Toulouse en France. Je tiens à remercier les Responsables des deux structures pour m'y avoir facilité l'accès à cet environnement de travail scientifique.

Ce travail a été encadré par le Professeur Ahmed CHIKOUCHE, ex-Recteur de l'Université de M'Sila, ex-Directeur de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) à Bou-Ismaïl et membre au LASICOM à l'Université de Blida, conjointement avec Alain ESTEVE, Directeur de Recherche au LAAS-CNRS à Toulouse en France. Je vous remercie pour avoir accepté de diriger ce travail avec une rigueur intellectuelle et une efficacité exceptionnelle. Votre disponibilité m'a été très précieuse. Je vous exprime toute ma reconnaissance et mon estime.

Ce travail de thèse a grandement bénéficié de l'environnement de recherche apporté par Monsieur Mehdi DJAFARI-ROUHANI, Professeur à l'Université PAUL-SABATIER à Toulouse en France, qui a suivi avec beaucoup d'attention et d'enthousiasme l'ensemble de ce travail. Qu'il veuille accepter ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour toute l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués durant ces années de travail. Ma profonde gratitude va également à Monsieur George LANDA, Chargé de Recherche au LAAS-CNRS, pour son aide précieuse en informatique et sa constante disponibilité, durant mes séjours au LAAS.

Je tiens à remercier vivement, le Professeur Mustapha BENTAIBA, Directeur du laboratoire LP THERM à l'USDB, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis très honorée de la présence à mon jury de thèse, malgré leurs multiples occupations, de :

- Monsieur M.S. BELKAID, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.
- Monsieur K. FERDJANI Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida et Directeur du LASICOM, d'avoir accepté la lourde charge d'examiner ce travail.
- Monsieur F. HANNANE, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour avoir accepté de participer au jury.

Je tiens à les remercier pour la caution scientifique qu'ils ont bien voulu apporter à mon travail.

Je remercie vivement les professeurs Madame Gèneviève COMTET et Monsieur Gerald DUJARDIN du groupe nanosciences moléculaires, Laboratoire PhotoPhysique Moléculaire de l'Université Paris Sud à Orsay en France, pour leurs contributions à ce travail, dans le domaine des manipulations STM. Ma reconnaissance va également à Anne HEMERYCK du LAAS et Nicolas RICHARD du CEA pour leur travail avancé en calcul *ab initio*, partie intégrante de mon travail de simulation. Qu'ils trouvent tous, ici, toute ma reconnaissance et mon estime.

J'adresse ma reconnaissance et ma profonde gratitude aux professeurs A. GUESSOUM A. et A. AISSAT du Département d'Electronique de l'Université de Blida pour leurs contributions, de différentes façons, à l'aboutissement de ce travail. Je n'ose pas oublier Melle N. FAZOUAN, Professeur à l'Université Sultan Moulay Slimane à Béni Mellal au Maroc, qui m'a donné l'opportunité d'effectuer une partie de ce travail au sein de son laboratoire au Maroc. Ses qualités tant professionnelles qu'humaines m'ont été d'une très grande utilité pour l'aboutissement de ce travail. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et mon estime.

Ma reconnaissance va vers mes collègues physiciens, Messieurs M. BENKADDOUR, M. ZILABDI, T. DOUMAZ, A. GUESMIA, K. BOUTELDJA, R. KHELIFI, M. CHEKIRINE, S. YAHIAOUI, les membres du LASICOM, Messieurs A. BOUMEDDIENE, M. DERBAL, S. HAIRECHE, A. DEMAI, A. BENHAFAB, B. REKIK et B. BOUTAHRAOUI parmi d'autres, et Mesdames F. BOUAMRA et S. OUIR pour m'avoir continuellement encouragé dans mes travaux de recherche. Vous m'avez beaucoup soutenu depuis le commencement de mon travail sur ce thème, je ne vous oublierai jamais.

Ma profonde gratitude va également à Messieurs S.A. SNOUSSI, M. BEZZINA, R. BELAL, N. BOUAYED (Doyen de la Faculté des Sciences), M.A. BENAMAR (Président du CSD-Physique et du Comité Doctorat LMD), A. AMRANI (ex. Directeur de thèse installé à l'étranger), D. OUADJAOUT (DR/UDTS), O. NEJMI et mon professeur O. TAMI, pour leur soutien de différentes façons à ce travail. Qu'ils soient assurés de mon profond respect

Je souhaite assurer de mon amitié, toutes mes amies et collègues de travail, en particulier Melle N. ALLICHE et H. OULDARAB, Mesdames N. SAMSARI, MRAOUFEL, F. BOUCHAIB et LACHNANI parmi d'autres, avec qui j'ai partagé de bons moments qui resteront gravé dans ma mémoire.

Tous mes remerciements vont aussi à tout le personnel administratif pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur bonne humeur ainsi que tout le personnel de la documentation et le personnel du centre de calcul.

Je ne peux oublier Madame C. FONTAS, que j'ai côtoyée en dehors du LAAS et qui a rendu mon séjour à Toulouse agréable, par sa disponibilité ainsi que sa sympathie. Son soutien tout au long de ce travail m'a été d'une très grande utilité. Je la remercie beaucoup.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à mes parents, mes frères et sœurs et leurs conjoints qui m'ont si patiemment apporté leur soutien.

## TABLE DES MATIERES

RESUMÉ

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUE ET TABLEAUX.....	13
INTRODUCTION.....	18
1. ETAT DE L'ART DE LA CROISSANCE HETEROEPITAXIQUE ET DE SA MODELISATION	
1.1. Introduction.....	21
1.2. Historique.....	22
1.2.1. Premières théories sur la croissance des hétéro-structures SiO <sub>2</sub> /Si(1 00)..	22
1.2.2. Théorie de WAGNER.....	22
1.2.3. Modèle de MOTT et CABRERA.....	25
1.2.4. Théorie de WORLKENSTEIN.....	27
1.3. Modèle de DEAL et GROVE.....	28
1.3.1. Formulation mathématique du modèle.....	28
1.3.2. L'anomalie de la vitesse de croissance de l'hétéro-structure SiO <sub>2</sub> /Si(100)	
1.3.3. Situation actuelle : révision du modèle de DEAL et GROVE.....	34
1.4. Vers une modélisation à l'échelle atomique.....	38
1.4.1. L'interface hétéroepitaxique SiO <sub>2</sub> /Si.....	38
1.4.2. Aspects physico-chimiques de la croissance.....	38
1.4.2.1. Au niveau expérimental .....	38
a) Formation de l'espèce SiO <sub>2</sub> .....	38
b) Etude des propriétés de l'interface SiO <sub>2</sub> / Si.....	39
1.4.2.2. Au niveau théorique.....	45
a) Structure du SiO <sub>2</sub> .....	45
b) Propriété de l'interface SiO <sub>2</sub> / Si .....	45
c) Nature des défauts dans le SiO <sub>2</sub> .....	48
d) Nature des défauts à l'interface SiO <sub>2</sub> / Si .....	48
1.5. Conclusion.....	50
2. MONTE CARLO CINETIQUE ET SIMULATION MULTI-ECHELLE .....	51
2.1. Introduction.....	51
2.2. Hiérarchie de modèles .....	51
2.2.1. Modèles empiriques.....	52

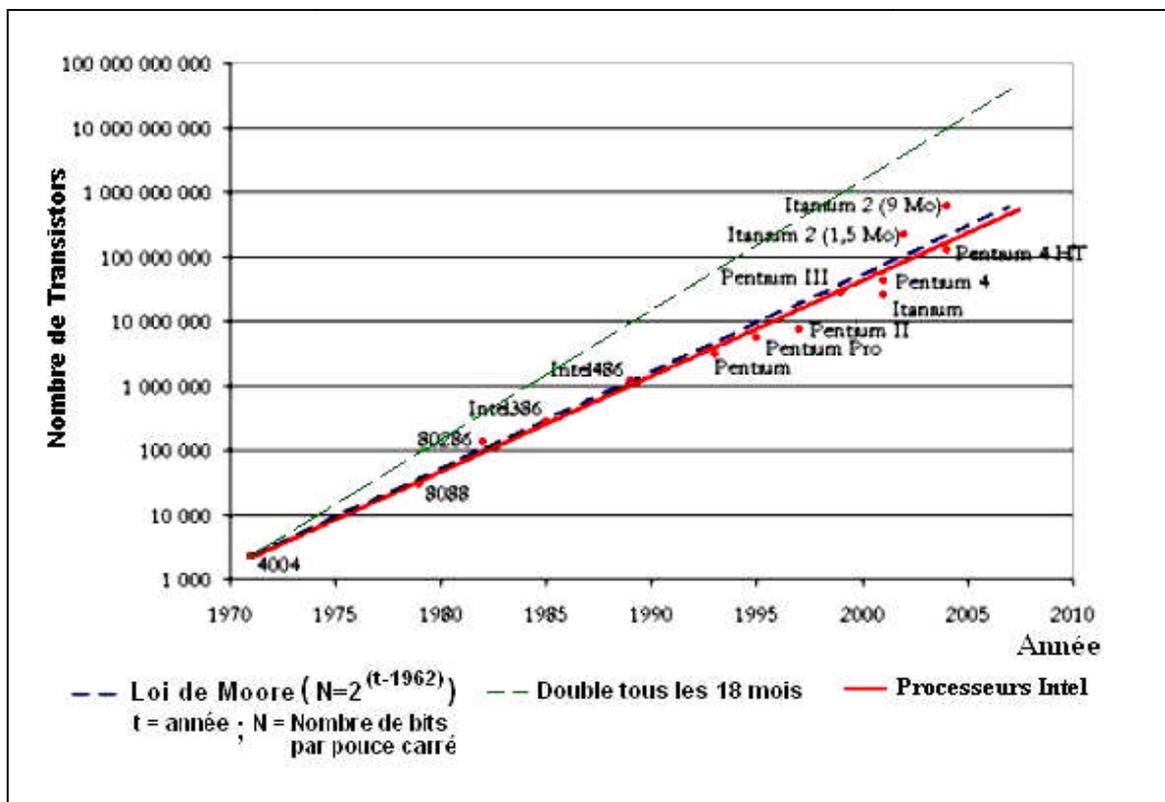
2.2.2. Modèles statistiques (Stochastique) .....	53
2.2.3. Modèles déterministes <i>ab initio</i> .....	53
2.2.4. Modèles simplifiés.....	53
2.2.5. Modèles couplés (dit parfois Intégrés ou Hybrides) .....	54
2.3. Comparaison entre deux grandes méthodes de simulation (DM & MC).....	54
2.3.1. Aspect général de leurs méthodologies .....	54
2.3.2. Difficultés de la dynamique moléculaire .....	56
2.4. Outils MONTE CARLO et MONTE CARLO Cinétique.....	56
2.4.1. Problématique .....	56
2.4.2. Générateurs de nombres aléatoires .....	56
2.5. MONTE CARLO Cinétique dans une stratégie multi – échelle.....	58
2.5.1. Approche multi-échelle .....	58
2.5.2. Application à la croissance hétéro-épitaxiale SiO <sub>2</sub> /Si(100) <sub>2x1</sub> .....	59
2.5.2.1. Première étape : calcul <i>ab initio</i> .....	59
a) Travaux de Y. Chabal , K. Raghavachari et A. Estève .....	59
b) Travaux d’A. Estève, M. Djafari Rouani et D. Estève.....	62
c) Travaux de N.Richard, A.Estève, MD. Rouhani et D. Estève .....	64
2.5.2.2. Deuxième étape: Simulation KMC.....	65
2.5.2.3. Troisième étape : modèle macroscopique.....	67
2.6. Conclusion.....	68
3. DEVELOPPEMENT D’UN LOGICIEL MONTE CARLO <<OXCAD >>.....	69
3.1. Introduction.....	69
3.2. Maillage : aspect cristallographique.....	69
3.2.1. Notion de maille cristalline .....	69
3.2.2. Notion de site tétraédrique.....	70
3.2.3. Projection et simplification sur le plan (100) de la structure du Si.....	71
3.2.4. Système de numérotation du maillage.....	73
3.2.5. Conditions aux limites périodiques.....	74
3.2.6. Surface reconstruite Si( 1 00) <sub>2x 1</sub> .....	75
3.2.7. Orientation des brins sur les différentes couches de silicium .....	76
3.2.7.1. Types de la couche et du site .....	76
3.3. Ecriture des configurations.....	78
3.3.1. Ecriture des configurations des sites occupés par le silicium .....	78
3.3.2. Ecriture des configurations des brins mobiles .....	78

3.3.3. Ecriture des configurations des germes de croissance du tridymite .....	79
3.3.3.1. Croissance intra-couche .....	79
3.3.3.2. Croissance inter-couches .....	81
3.4. Liste des événements .....	82
3.4.1. Evénements sur le réseau de silicium Si (100) .....	82
3.4.1.1. Evénement de réaction .....	82
3.4.1.2. Evénement d'adsorption de (SiO) interstitiel .....	83
3.4.1.3. Evénement de reconstruction en surface par jonction de brins.....	83
3.4.2. Evénements sur l'interface SiO <sub>2</sub> /Si .....	84
3.4.2.1. Evénement de réaction.....	84
3.4.2.2. Evénement de désorption d'un silicium faiblement Lié à Si.....	84
3.4.2.3. Evénements de reconstruction et formation du tridymite.....	86
3.5. Dynamique temporelle .....	88
3.6. Problème de la diffusion d'oxygène (mécanique classique).....	89
3.6.1. Processus de diffusion macroscopique de l'oxygène à travers Si	
3.6.2. Description du fonctionnement de la diffusion à l'échelle atomique.....	90
3.6.2.1. Mécanisme de diffusion d'O <sub>2</sub> dans la phase condensée .....	90
3.6.2.2. Approche semi atomique de la diffusion .....	92
3.7. Conclusion.....	94
4. RESULTATS DE LA CROISSANCE (OXCAD).....	95
4.1. Introduction.....	95
4.2. Temps de simulation.....	95
4.2.1. Temps de simulation en fonction de la dimension de l'échantillon .....	95
4.2.2. Temps de simulation en fonction de la pression du flux d'oxygène.....	97
4.2.3. Temps de simulation en fonction de la température de l'oxydation .....	98
4.2.4. Temps de simulation en fonction de Neve réalisé par le simulateur.....	99
4.2.5. Conclusion.....	101
4.3. Algorithme du logiciel <<OXCAD >>.....	102
4.3.1. Organigramme du simulateur <<OXCAD>>.....	102
4.3.2. Description de la procédure de simulation .....	102
4.3.3. Description de la logique de fonctionnement du système KMC/Diff.....	104
4.3.3.1. Aspect théorique.....	104
4.3.3.2. Aspect algorithmique .....	104

4.4. Etalonnage des paramètres du simulateur .....	106
4.4.1. Aspect cinétiques de l'oxydation	
4.4.1.1. Rôle des transferts de charges .....	106
4.4.1.2. Ajustement des coefficients de transfert de charges.....	107
4.4.1.3. Ajustement des énergies.....	109
4.4.2. Aspects structuraux: étude qualitatif.....	110
4.4.2.1. XPS et morphologie de surface.....	110
4.4.2.2. Epitaxie .....	117
4.4.2.2.1. Vers une bonne structuration en surface du SiO <sub>2</sub> /Si...	118
4.4.2.3. Les défauts.....	120
4.4.2.3.1. Les domaines structuraux .....	120
4.4.2.3.2. Les défauts intra-domaine ou intra-macle .....	122
4.4.2.3.3. Les défauts inter-domaines ou inter-macles .....	122
4.5. Conclusion.....	126
CONCLUSION GENERALE.....	127
APPENDICES	
A. Liste des symboles .....	129
B. Détermination des plus proches voisins.....	131
C. Orientation des brins des atomes Si, sur différentes couches du réseau de Si.....	131
D. Valeurs affectées aux brins des atomes Si dans le système SiO <sub>2</sub> /Si.....	137
E. Liste des événements opérationnels dans OXCAD.....	138
F. Liste des programmes de la simulation .....	140
G. Estimation de l'énergie de réaction de O <sub>2</sub> sur silicium en fonction des coefficients de transfert de charge.....	144
H. Scénario de formation de la structure hexagonale du SiO <sub>2</sub> (Tridymite) par KMC.....	145
I. Démonstration de formules.....	148
REFERENCES.....	150

## INTRODUCTION

L'évolution des technologies à la fin du XXe siècle a été dominée par la course à la miniaturisation, par l'intégration de fonctions de plus en plus complexes dans un même support, et par la diversification des applications. Cette évolution va de pair avec une diminution constante des coûts, et avec la richesse des fonctions proposées aux utilisateurs, aussi bien dans le domaine des technologies de pointe, que dans celui des technologies à très grande diffusion qui concernent chaque citoyen [1, 2]. C'est dans ce contexte que sont apparus les dispositifs microsystemes et qui sont appelés aujourd'hui à être de plus en plus "intelligents", c'est à dire à être dotés de capacités d'analyse, de décision et de communication [3]. Cependant, l'évolution technologique a atteint les limites physiques des procédés de réalisation de tels dispositifs à l'échelle micrométrique ((l'ère des nanotechnologies 2012/2015)).



Croissance du nombre de transistors dans les microprocesseurs Intel par rapport à la loi de Moore et l'hypothèse voulant que ce nombre double tous les 18 mois. Elles ont trait à l'évolution de la puissance des ordinateurs et de la complexité du matériel informatique.

On doit donc, dès à présent, envisager des technologies à l'échelle atomique faisant appel à de nouveaux matériaux mettant en jeu de nouveaux mécanismes qu'il convient d'explorer.

Si la plupart des circuits intégrés sont en silicium, l'emploi d'autres matériaux supports, comme par exemple la filière des semiconducteurs  $A_xB_{1-x}C$  et en particulier l'arséniure de gallium « GaAs/Si » correspondant à  $x=1$ , se développe aussi, depuis une quinzaine d'années [4, 5]. En effet, les composants MESFET fabriquées à base des circuits intégrés en GaAs présentent d'excellentes performances dans le domaine des hyperfréquences (300Ghz). Les transistors MOS sont aussi parmi les piliers de l'industrie microélectronique et constituent la plupart des dispositifs présents autour de nous. Mais il faudra, à l'avenir, améliorer certains paramètres de fonctionnement des transistors qui ne permettront plus de respecter les requis. Parmi ces paramètres critiques, les pertes de courant par effet tunnel des électrons circulant dans le canal de conduction, à travers l'oxyde de grille  $SiO_2$  du transistor MOS.

Une des solutions pour pallier ce problème est d'introduire de nouveaux matériaux pour réaliser les oxydes de grille. On parle de matériaux high-k, pour la prochaine génération de composants, qui ont des constantes k plus importantes que le  $SiO_2$  : en moyenne entre 9 et 25 contre 3,9. La famille des oxydes d'Hafnium  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$  et le  $ZrO_2$  sont parmi les matériaux candidats à la succession de la silice [6]. Mais en plus des propriétés d'isolant électrique, le matériau retenu devra également être compatible avec la chaîne de production de l'industrie microélectronique, ce qui pour l'instant a constitué un problème majeur à l'intégration de bon nombre de matériaux [1].

Dans ce contexte, la miniaturisation croissante des microprocesseurs rend toujours plus vitale la maîtrise de l'interface  $SiO_2/Si$ . Par ailleurs, les observations expérimentales, même avec des instruments (AFM, STM, ...) présentant toutes les nouveautés technologiques, sont rendues difficiles par l'apparition de silice amorphe. La modélisation et simulation peuvent donc apporter un éclairage précieux dans la compréhension de la structure de l'interface  $SiO_2/Si$ . Il s'agit d'un problème difficile, bien loin d'être résolu. Cet aspect a constitué l'essentiel de nos travaux de recherche rapporté dans ce manuscrit de thèse organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une brève présentation d'une hétérostructure (par exemple : Silicium-Silice) à fort désaccord de maille (de l'ordre de  $11,35\text{Å}$ ).

Le second chapitre fait le point sur les développements méthodologiques les plus récents des modélisations multi-échelle. L'accent sera mis sur les simulations Monte Carlo cinétique utilisant un catalogue d'évènement déterminé par les méthodes *ab initio*.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des notions de base relatives à la conception du modèle de simulation de la croissance hétéroepitaxiale appliquée au cas du SiO<sub>2</sub>/Si par réaction de l'O<sub>2</sub> sur le silicium. Les outils (événements, configurations, ...) qui permettent de simuler les mécanismes mis en jeu à l'échelle des atomes, ont été principalement développés dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons l'organigramme du simulateur développé dans sa 2ème version, basé sur la méthode KMC. Nous détaillerons l'aspect cinétique de la croissance des hétérostructures appliquée à l'oxyde du silicium et l'influence des paramètres les plus significatifs sur le mode de croissance de l'oxyde et la nature des défauts formés à l'interface SiO<sub>2</sub>/Si(100). Nous commenterons aussi les résultats relatifs aux formations des domaines en surface et la structure des défauts au niveau du raccordement de ces domaines obtenus par OXCAD couplé à un outil de visualisation 3D.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale sur la croissance hétéroepitaxiale appliquée au système SiO<sub>2</sub>/Si(100) et quelques perspectives de recherches envisageables à l'issue de ces travaux.

# CHAPITRE 1

## ETAT DE L'ART DE LA CROISSANCE HETEROEPITAXIQUE ET DE SA MODELISATION

### 1.1. Introduction

La compréhension à *l'échelle atomique* du processus de croissance hétéroépitaixique comme par exemple la structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  et les propriétés de son interface sont d'importance capitale pour l'industrie microélectronique. Depuis l'invention du transistor, puis de la filière silicium, de nombreuses études expérimentales et théoriques se sont accumulées sur plus de quarante années. Malgré cet effort colossal de recherche cette compréhension demeure largement incomplète.

L'objet de ce chapitre est de faire la synthèse des résultats existants en ce qui concerne les trois points clefs de l'étude de la croissance des hétéro-structures, comme par exemple  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  à savoir :

- Conditions d'élaboration des hétéro-structures en couches minces
- Mécanismes de croissance hétéro-épitaixique des couches minces
- et enfin la nature et la densité des défauts à l'interface des hétéro-structures

Ces trois points s'imbriquent hiérarchiquement en ce sens que les mécanismes de croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , tout autant que les conditions d'élaboration des couches, sont étroitement corrélés à la nature et à la densité des défauts, eux même intimement liés à la structure de l'interface.

Dans la mesure du possible, nous insisterons sur la gamme d'épaisseur 10-80Å. C'est dans ce registre d'épaisseur des oxydes ultra-minces que se situe le verrou de compréhension. C'est là aussi que l'interface et sa structure ont un impact majeur sur les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs : à 10Å, on peut considérer que la couche diélectrique se réduit à une interface et non à une couche de type bulk  $\text{SiO}_2$ . Nous présenterons les

principaux mécanismes et modèles d'oxydation qui, à notre connaissance, ont été proposés dans la littérature pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Bien que la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si par voie humide (H<sub>2</sub>O) soit plus rapide, la croissance pour les technologies de fabrication de composants électroniques à base de silicium est habituellement réalisée sous l'ambiance de O<sub>2</sub> : c'est l'oxydation sèche. Pour cette raison, la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si par voie humide ne sera pas considérée et sa croissance par voie sèche fera référence implicitement à la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si dite aussi l'oxydation thermique du silicium sous O<sub>2</sub> ambiant.

## 1.2. Historique

### 1.2.1. Premières théories sur la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si.

Lorsque les conditions expérimentales sont telles que l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si, susceptible de se former est thermodynamiquement stable, un passage progressif de l'état chimisorbé à l'état oxydé est observé [8], suivant un processus de germination et de croissance bien définie. De nombreux problèmes ont été abordés dans le passé en ce qui concerne des couches d'oxydes, ainsi formée, d'épaisseurs supérieures à 20Å. Le raisonnement qui suit reprend de manière synthétique les concepts principaux, développés sur la croissance des l'hétéro-structures, de matériaux ioniques ou covalents, de la filière des oxydes, comme par exemple SiO<sub>2</sub>/Si.

### 1.2.2. Théorie de Wagner (1933)

Une des premières descriptions quantitative de l'oxydation d'un matériau était fondée sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse d'oxydation dépend de la diffusion des ions oxydants, au travers de la couche d'oxyde. Arrivés à l'interface, ces espèces rencontrent un « paysage » électronique propice [9]. Se produisent alors des mécanismes réactionnels de type électrochimique. Selon Wagner[9,10], la quantité d'oxygène arrivant par unité de surface et de temps, à l'interface Gaz-Oxyde, est égale à :

$$J_I = k ( c_G - c_I ) \quad (1)$$

où  $k$  est une constante de réaction qui dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène nécessaire pour que l'oxydation puisse se produire ;  $C_I$  la concentration en oxygène de l'oxyde au voisinage immédiat de l'interface Gaz /Oxyde et  $C_G$  concentration à l'équilibre thermodynamique de l'oxygène en phase gazeuse.

La quantité d'oxygène consommée par unité de surface et de temps, dans l'oxyde, est donnée par la loi de FICK :

$$J_2 = -D_{\text{iff}} \left( \frac{dc}{dl} \right) = -k(c_2 - c_1) \quad (2)$$

où  $D_{\text{iff}}$  désigne le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'épaisseur  $L(t)$  et de concentration en oxygène  $C(L)$ . En admettant que  $D_{\text{iff}}$  est indépendant de la concentration  $C(L)$  dont le profil est linéaire, le flux  $J_2$  s'écrit alors :

$$J_2 = -D_{\text{iff}} \left( \frac{c_2 - c_1}{L} \right) \quad (3)$$

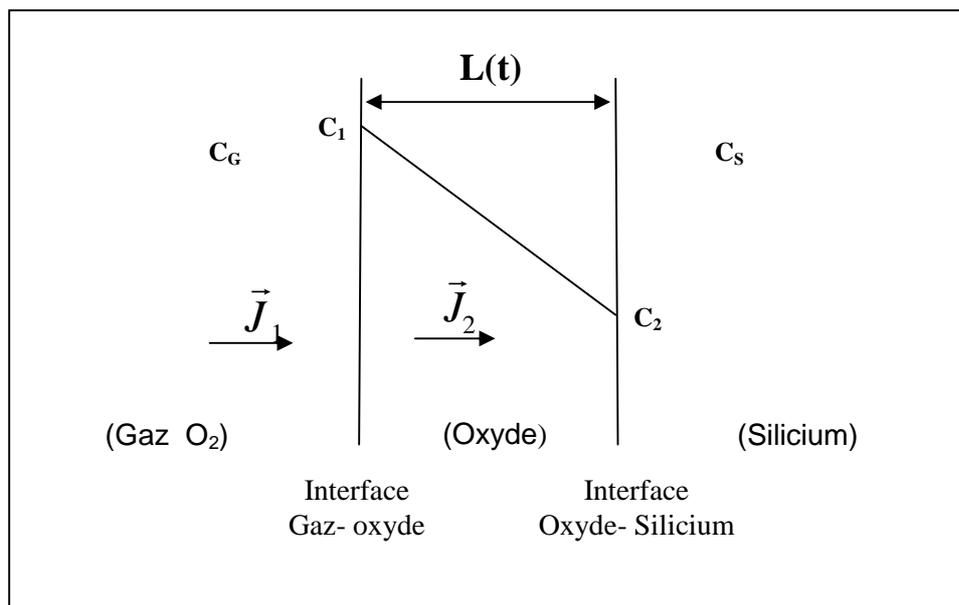


Figure 1. 1 : Schéma représentant la cinétique de croissance de l'oxyde de silicium par oxydation sèche du silicium, selon le modèle de Wagner [9,10].

En régime de croissance stationnaire, les flux  $J_1$  et  $J_2$  de la figure 1.1 doivent être égaux en valeur absolue. L'expression du flux d'oxygène à travers la couche d'oxyde aura donc la forme suivante (voir démonstration dans l'appendice I) :

$$J = J_1 = J_2 = \frac{c_G - c_S}{\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{\text{iff}}}} \quad (4)$$

avec l'approximation  $C_2 \approx C_s$ , où  $C_2$  représente la concentration en oxygène à l'interface Oxyde /Silicium et  $C_s$  celle de l'oxygène dans le silicium solide le plus proche de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Pour chaque atome d'oxygène réagissant avec le silicium il se forme un volume  $\Omega$  d'oxyde  $\text{SiO}_x$ , durant un temps d'oxydation  $dt$ , l'accroissement de volume vaut  $dL = \Omega J dt$ . d'où :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\Omega(c_G - c_S)}{\left(\frac{1}{k} + \frac{L}{\text{Diff}}\right)} \quad (5)$$

après intégration (Appendice I), on trouve :

$$A L + B L^2 = t - t_0 \quad (6)$$

$$\text{avec :} \quad A^{-1} = k \Omega (c_G - c_S) = k_1 \quad (7)$$

$$B^{-1} = 2 D \Omega (c_G - c_S) = 2 k_p$$

Mathématiquement, la théorie cinétique d'oxydation traitée par CARL WAGNER[10, 11] est limitée aux approximations conduisant à des solutions analytiques. La loi cinétique prévue est dite loi *parabolique générale* (avec la constante de réaction  $k_p$ ). Elle est approximativement linéaire au début de l'oxydation,

$$A L = t - t_0$$

$$L = k_1 (t - t_0)$$

où la cinétique est gouvernée par la constante de réaction  $k$ (ou  $k_1(k)$ ) et elle devient parabolique aux plus longues durées

$$\begin{aligned} B.L^2 &= t - t_0 \\ L^2(t) &= 2 k_p t \end{aligned} \quad (8)$$

où c'est la diffusion qui la régit pratiquement  $k_p(D)$ : la constante de vitesse parabolique d'oxydation se déduit des mesures de cinétique d'oxydation :

$$L^2(t) = 2 k_p t$$

$$2L \frac{dL}{dt} = 2 k_p$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{k_p}{L}$$

avec  $L(t)$  qui désigne l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

La théorie de WAGNER [9-11] est importante dans la mesure où elle permet de comprendre l'essentiel de l'oxydation : régime de croissance limité par la diffusion, équilibre thermodynamique aux interfaces ainsi qu'en tout point de l'oxyde, coefficients d'autodiffusion du silicium et de l'oxygène en fonction de la température et réactivité de l'oxygène à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , .... Elle prévoit aussi la dépendance en température de la cinétique : les constantes linéaire et parabolique suivent des lois d'ARRHENIUS.

Sa limite réside dans le fait que pour des films d'oxydes de moins de 10 nm (épaisseurs d'oxydes minces), la loi de FICK conduirait à un flux d'oxygène divergent; la valeur du flux doit alors être bornée par une autre condition, qui est imposée par les vitesses de réactions aux interfaces.

### 1.2.3. Modèle de MOTT et CABRERA (1948)

Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une électromigration d'une espèce diffusante (anion ou cation suivant l'oxyde) dans un champ électrique interne qui dérive d'un potentiel créé par le transfert d'électrons du matériau vers la surface qui est le siège de processus d'adsorption, soit par émission thermoélectronique, soit par effet tunnel. Selon ces auteurs [12], ce champ électrique  $\vec{E}$  résulte de la séparation des charges induites par l'oxygène chimisorbé (Figure 1.2). Sa valeur atteint  $\Delta\Phi/L$  où  $\Delta\Phi$  représente la différence de potentiel entre le silicium et la surface extérieure de l'oxyde contenant de l'oxygène chimisorbé et  $L$  représente l'épaisseur de l'oxyde formé ( $L < 100$  nm). Ce processus abaisse l'énergie d'activation de la réaction de transfert, à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  :

$$\Delta G_{12}^* = \Delta G_{12}^\circ - \frac{\beta}{L} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\alpha z F a \Delta\Phi}{R_B T} \quad (9)$$

Où  $R_B$  est la constante des gaz parfait,  $T$  est la température de l'oxydation,  $F$  est le facteur de forme associé réseau de silicium oxydé,  $\Delta G_{12}^\circ$  est l'énergie d'activation à l'interface Oxyde/Silicium en l'absence d'un champ électrique,  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité ( $0 < \alpha < 1$ ),  $z$  la charge de l'ion et  $a$  représente la moitié de la distance entre deux positions d'équilibre de l'ion.

Le déplacement des anions, des cations et des électrons est fonction du gradient de potentiel chimique et du gradient de potentiel électrique

$$J_i(x) = -B_i C_i \left[ \frac{1}{N} \frac{d\mu_i(x)}{dx} + z_i e \frac{d\Phi(x)}{dx} \right] \quad (10)$$

où  $N$  désigne le nombre d'Avogadro,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $z_i$  la valence électrique de l'ion ( $z_i > 0$  pour le cation,  $z_i < 0$  pour l'anion),  $\mu_i(x)$  désigne la mobilité de l'électron vers l'ion,  $B_i$  désigne la mobilité de l'ion lors d'une diffusion thermique dont le coefficient de diffusion est  $D_i = B_i K_B T$  et  $C_i$  désigne la concentration des ions dans l'oxyde.

La vitesse de croissance de l'oxyde vaut alors :

$$\frac{dL}{dt} = k \exp\left(-\frac{\beta}{L}\right) \quad \text{avec} \quad k = \frac{AM}{\rho} \quad (11)$$

où  $M$  est la masse moléculaire et  $\rho$  la masse volumique de l'oxyde. Ce modèle [12] prévoit une vitesse de croissance qui décroît comme  $\exp(-1/L)$ .

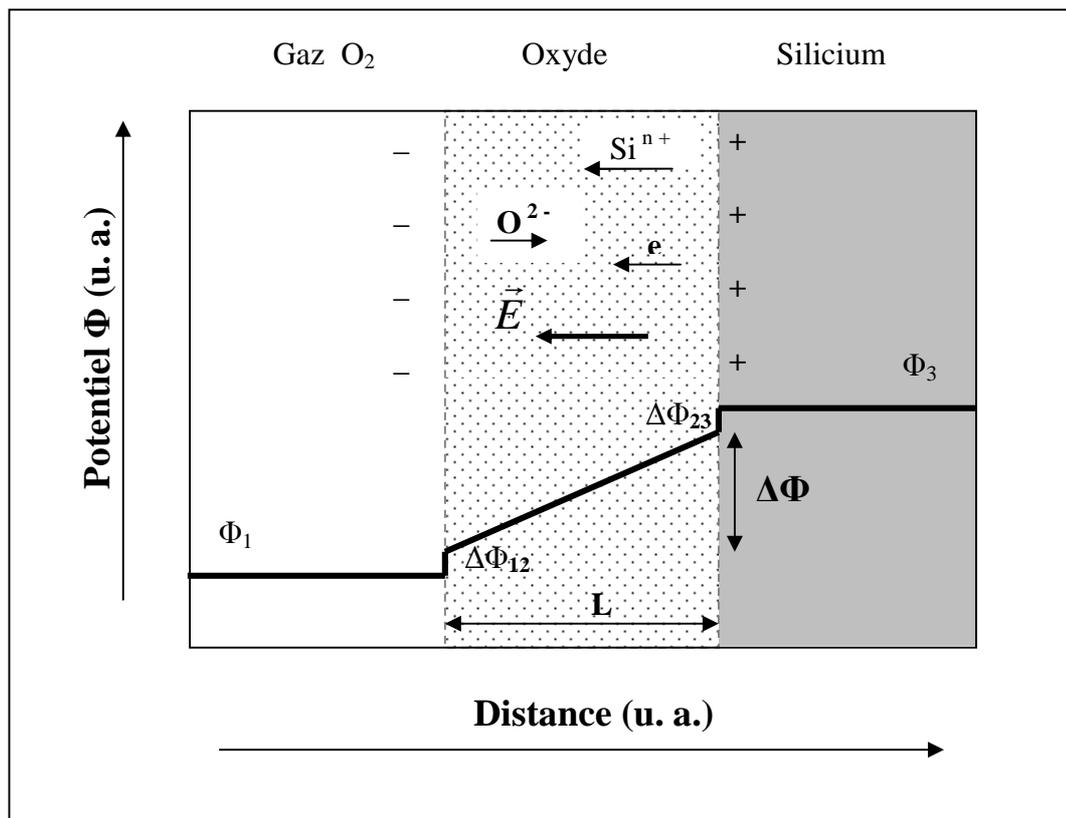


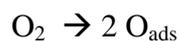
Figure 1. 2 : Représentation schématique de la variation du potentiel à travers le film d'oxyde de silicium selon le modèle de MOTT et CABRERA [12].

D'après ce modèle de MOTT et CABRERA [12, 13], l'élévation de la température augmente la mobilité des ions et des électrons, ce qui justifie la croissance de la couche d'oxyde dont l'épaisseur ne peut dépasser la distance maximale franchissable par effet tunnel, soit 2 nm.

#### 1.2.4. Théorie de WORLKENSTEIN (1960)

La théorie la plus élaborée dans le domaine de la chimisorption d'un gaz sur la surface d'un matériau est due à T. WORLKENSTEIN et al. [14, 15]. Selon cette théorie la chimisorption dissociative d'une molécule d'oxygène peut être conçue comme suit: au fur et à mesure que cette molécule s'approche de la surface, l'électron libre du cristal tend à se localiser à l'endroit de l'impact; le renforcement progressif du lien entre le réseau et le premier atome d'oxygène s'accompagne du relâchement du lien entre les deux atomes de la molécule de telle sorte que ce dernier se rompt au moment précis où le premier atome est fixé. Le deuxième atome peut alors retourner dans la phase gazeuse.

D'après ce modèle [14], les atomes d'oxygènes adsorbés possèdent une forte affinité pour les électrons de valence du matériau et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Le système peut alors atteindre une configuration énergétique plus favorable si certains atomes d'oxygène échangent leur place avec des atomes superficiels du matériau. Or, un germe croît seulement s'il dépasse une certaine taille critique. La formation d'un germe stable nécessite donc plusieurs échanges de places. Cela explique le temps d'incubation correspondant à la phase initiale de la croissance de l'oxyde. La croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutit à la formation d'une couche mince d'oxyde. Ces trois étapes réactionnelles constituent les courbes d'oxydations résultantes des études expérimentales : Les molécules  $O_2$  entrent en collision avec la surface du matériau et se transforment en atomes d'oxygène chimisorbés :



La théorie cinétique des gaz permet de prédire le nombre  $N_{O_2}$  de moles d'oxygène heurtant la surface par seconde :

$$N_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{(2\pi M_{O_2} RT)^{1/2}} \quad (12)$$

où  $M_{O_2}$  représente la masse moléculaire de l'oxygène,  $P_{O_2}$  étant la pression du flux d'oxygène incident sur la surface du matériau,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température du flux incident.

La surface se couvre d'oxygène avec une vitesse proportionnelle au flux d'oxygène :

$$\frac{d\theta_o}{dt} = \frac{2S_c N N_{O_2}}{n_t} \quad (13)$$

Dans cette équation  $S_c$  désigne le coefficient de collage,  $N$  est le nombre d'Avogadro et  $n_t$  le nombre total de sites d'adsorption.

### 1.3. Modèle de DEAL et GROVE

#### 1.3.1. Formulation mathématique du modèle

Le modèle de base de la croissance de l'hétérostructure  $SiO_2/Si$  par oxydation thermique du silicium est représenté sur la figure 1.3. Il distingue les trois zones dans lesquelles sont considérés les différents mécanismes : (1) Une zone où se trouve l'élément oxydant, soit de l'oxygène soit de la vapeur d'eau soit une combinaison de ces deux éléments ; (2) Une zone de l'oxyde traversé par l'élément oxydant par phénomène de diffusion. Notons que cette diffusion est négligeable à température ambiante mais fortement activée thermiquement ; (3) Une zone de silicium, à la surface duquel se produit la croissance de l'hétérostructure  $SiO_2/Si$  par réaction chimique d' $O_2$  sur  $Si(100)$ . Le formalisme mathématique de ce modèle est basé sur l'analyse des flux de l'espèce oxydante dans les différentes zones. En régime stationnaire, les trois flux sont égaux :

$$J_1 = J_2 = J_3 \quad (14)$$

#### Dans la Zone 1:

$J_1$  est le flux de l'élément oxydant en phase gazeuse. On a donc une équation de diffusion type 1<sup>ère</sup> loi de FICK :

$$J_1 = h_G (C_G - C_S) \quad (15)$$

où  $C_G$  désigne la concentration de l'oxygène dans l'atmosphère (ou dans la phase gazeuse), loin de la surface,  $C_S$  sa concentration en surface et  $h_G$  le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse.

On peut relier les concentrations  $C_G$  et  $C_S$  en fonction des pressions partielles en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$C_G = \frac{P_G^{O_2}}{K_B T} \quad ; \quad C_S = \frac{P_S^{O_2}}{K_B T} \quad (16)$$

En utilisant la loi de HENRY, on peut convertir la pression partielle en surface du cristal en une concentration équivalente à la surface mais du côté matériau solide :

$$C_0 = H \cdot P_S = H K_B T C_S \quad (17)$$

H est la constante de HENRY et  $C_0$  est la concentration équivalente d' $O_2$  que l'on aurait dans le cristal pour une pression partielle dans le gaz.

Le flux  $J_1$  s'écrit :

$$J_1 = h (C^* - C_0) \quad (18)$$

où  $C^*$  est la concentration d'équilibre de l'oxydant dans l'oxyde (Fig. 1.3b). Elle est reliée à la pression partielle de l'oxydant dans la phase gazeuse par la loi de HENRY  $C^* = k P$ , d'où l'expression de h, le coefficient de transfert massique :

$$h = \frac{h_G}{H K_B T} \quad (19)$$

Dans la Zone (2) :

$J_2$  étant le flux de l'élément oxydant dans l'oxyde qui obéit à la loi de FICK. Il s'écrit :

$$J_2 = -Diff \frac{dC}{dx} \quad (20)$$

Dans la Zone (3) :

$J_3$  est le flux de réaction chimique à l'interface  $SiO_2/Si$ . Ce flux est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante  $C_i$  au niveau de l'interface :

$$J_3 = k_S \cdot C_i \quad (21)$$

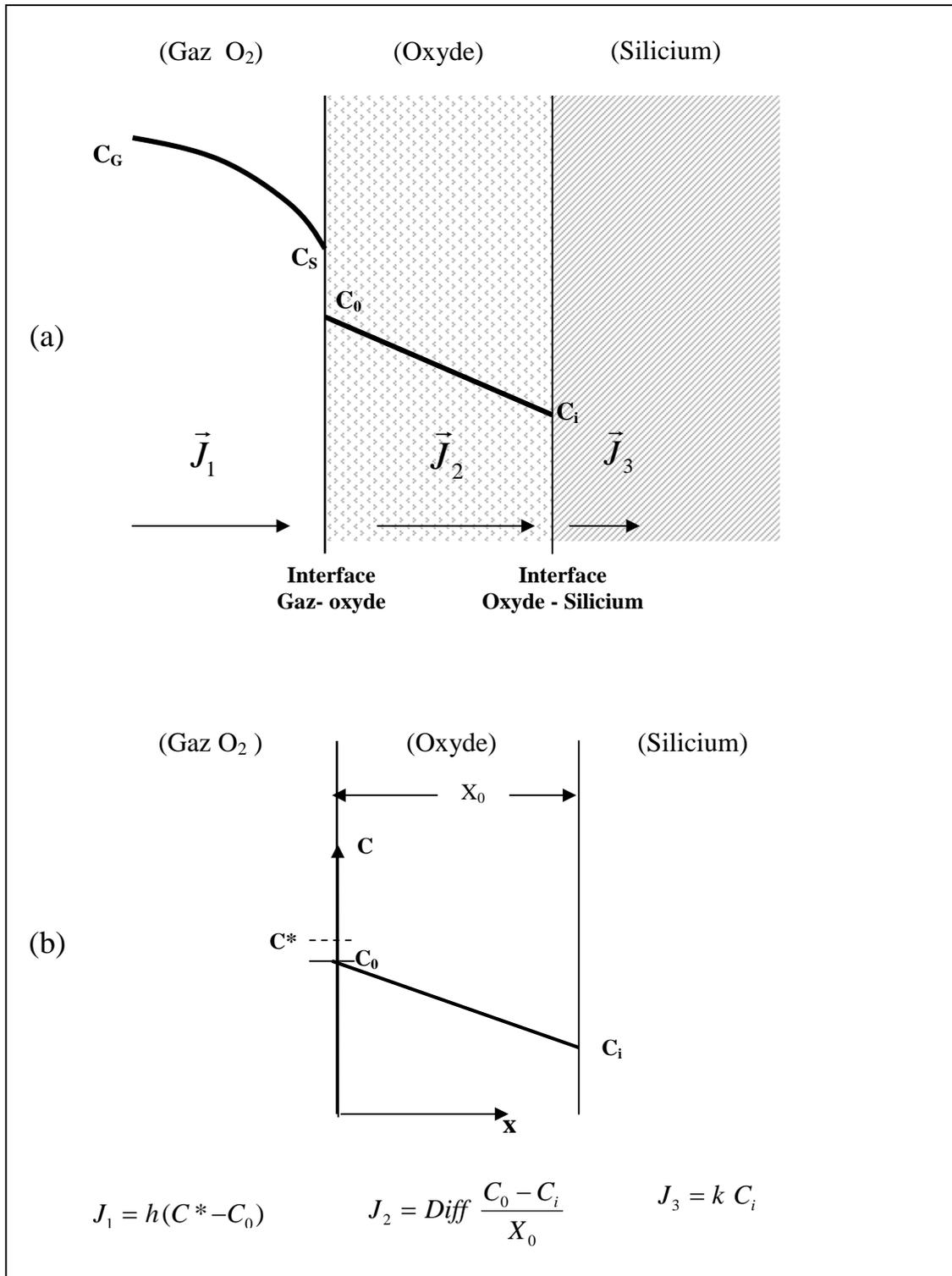


Figure 1.3: Modèle de base pour la croissance de l'hétérostructure SiO<sub>2</sub>/Si par l'oxydation thermique du silicium ; (a) Modèle des 3 flux de l'espèce oxydante : en phase gazeuse, dans l'oxyde et à l'interface SiO<sub>2</sub> / Si ; (b) schéma simplifié pour le calcul de l'épaisseur de l'oxyde [16].

En régime stationnaire :

A partir de la relation  $J_1 = J_2 = J_3$ , on en déduit les coefficients  $C_i$  et  $C_0$  :

$$C_i = \frac{H P_g}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{Diff}} \quad ; \quad C_0 = H P_s = H K_B T C_s \quad (22)$$

A partir de ces équations, on peut évaluer la variation de l'épaisseur de l'oxyde dans le régime stationnaire où les flux  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  sont supposés être en équilibre. Cette condition mène à l'équation de DEAL et GROVE :

$$x_0^2 + A x_0 = B \cdot t + x_i^2 + A \cdot x_i \quad (23)$$

ou encore :

$$x_0^2 + A x_0 = B(t + \tau) \quad (24)$$

avec

$$A = 2 \cdot Diff \cdot \left( \frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right) ; \quad B = 2 \cdot Diff \cdot C^* \cdot \frac{1}{N_1} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{x_i^2 + A \cdot x_i}{B} \quad (25)$$

où  $N_1$  est le nombre d'atomes de l'oxydant par unité de volume ( $N_1 = 2.2 \times 10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>),  $x_0$  est l'épaisseur de l'oxyde,  $t$  le temps et  $x_i$  est l'épaisseur du film de l'oxyde considéré comme présent sur la surface du silicium à  $t=0$ , moment de démarrage de l'oxydation thermique. C'est plus précisément l'épaisseur à partir de laquelle les suggestions de DEAL et GROVE deviennent valides [16]. Par conséquent, ce modèle de DEAL et GROVE nous permet de caractériser la cinétique de l'oxydation en termes de deux régimes limites [16] :

- ♦ A des temps d'oxydation relativement petits, c'est-à-dire  $(t + \tau) \ll A^2/4B$ , et pour des films de l'oxyde mince, la cinétique de l'oxydation suit une loi linéaire (Figure 1.4):

$$x_0 \cong \frac{B}{A}(t + \tau) \quad \text{avec} \quad \frac{B}{A} = \frac{k \cdot h}{k + h} \frac{C^*}{N_1} \quad (26)$$

où le rapport  $\frac{B}{A}$  est dénommé la *constante de vitesse linéaire* et le régime est dit le régime de l'oxyde mince. La cinétique de l'oxydation de ce régime est limitée par les

réactions aux interfaces et tend à suivre une dépendance linéaire avec le temps. Le coefficient de transport massique  $h$  en phase gazeuse est généralement très grand devant  $k$  [16]. Par conséquent, la cinétique de l'oxydation dans le régime de l'oxyde mince est presque entièrement gouvernée par la vitesse de réaction de l'espèce oxydante à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

- ◆ À des temps relativement grands, c'est-à-dire  $(t + \tau) \gg A^2/4B$  et pour les films d'oxydes épais, l'équation (23) se réduit asymptotiquement à une loi parabolique (figure 1. 4.):

$$x_0^2 \cong B.(t + \tau) \quad (27)$$

où  $B$  est connu sous le nom de *la constante de vitesse parabolique* et dépend seulement de la diffusivité et de la concentration de l'espèce oxydante dans l'oxyde .

Dans ce régime de l'oxyde épais, la cinétique de croissance est contrôlée par le processus de diffusion de l'espèce oxydante à travers le film. L'épaisseur de l'oxyde varie en racine carré du temps, c'est-à-dire que la croissance sera plus lente que celle décrite dans le régime linéaire.

Bien qu'introduit depuis 1965, le modèle de DEAL et GROVE [16] de l'oxydation du silicium reste encore considéré comme fondamentalement valable. Cette longévité est due pour une large mesure à sa réussite à reproduire une variété de données expérimentales qui décrivent la cinétique de l'oxydation du silicium [16, 20, 21, 22], en particulier, l'évolution de l'épaisseur des films d'oxyde à hautes températures ( $700^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$ ), en fonction du temps d'oxydation (figure 1.4). Ainsi, ces lois ont aidé les ingénieurs de conception tout au long des trente années de miniaturisation des dispositifs MOS. Sous ces conditions où l'accord résulte clairement entre l'expérience et le modèle de DEAL et GROVE, d'importantes suggestions sur les mécanismes microscopiques gouvernant le processus de l'oxydation du silicium pourraient être déduites en étudiant uniquement la dépendance des constantes de vitesse d'oxydation  $B/A$  et  $B$  avec les conditions ambiantes. En particulier, d'après les équations (25), le coefficient  $A$  paraît être presque indépendant de la pression, alors que  $B$ , qui dépend de la pression à travers  $C^*$ , augmente linéairement avec la pression du gaz [16]. De plus,  $B$  augmente exponentiellement avec la température et avec l'énergie d'activation qui est de l'ordre de 1.2 eV et 0.7 eV pour l'oxydation sèche et

humide respectivement. Ces valeurs sont presque identiques à l'énergie d'activation mesurée pour la diffusion de  $O_2$  et  $H_2O$  dans le  $SiO_2$  amorphe. Le rapport  $B/A$  associé à la réaction d'oxydation à l'interface tient compte de  $N_1$ , le nombre d'atomes disponibles pour la réaction chimique. Lorsque les plans sont alors plus denses, la vitesse d'oxydation est légèrement supérieure.

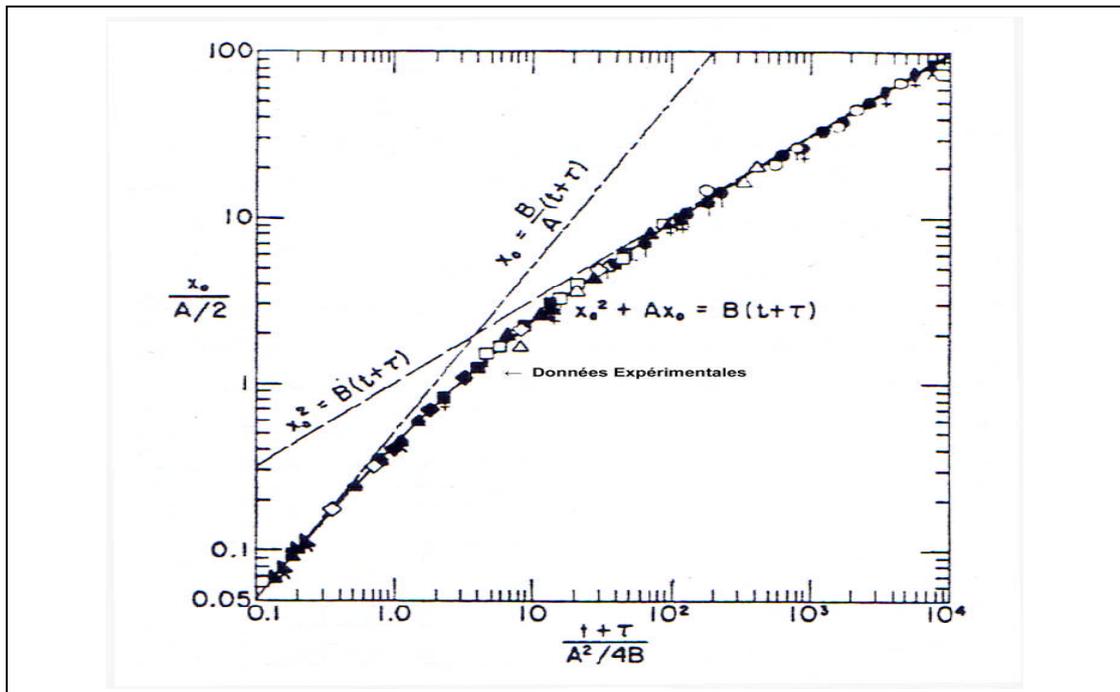


Figure 1.4 : Cinétique apparente de l'oxydation thermique du silicium. Les points noirs et blancs de différentes formes correspondent aux résultats expérimentaux de l'oxydation sèche et humide, respectivement, du silicium Si(100) pris dans la gamme de températures 700-1300C.[16-19].

C'est le cas de l'oxydation d'un substrat orienté (111) comparé à celui orienté (100).

### 1.3.2. L'anomalie de la vitesse de croissance au stade initial de l'hétéro-structure $SiO_2/Si$

Plusieurs travaux de recherches expérimentaux se sont concentrés sur le processus de l'oxydation du silicium. Toutes ces études ont confirmé que pour les films de l'oxyde épais le modèle de DEAL et GROVE décrit correctement la cinétique de la croissance. Cependant, une forte vitesse d'oxydation en ambiance sèche, non conforme aux prédictions de DEAL et GROVE, a été observée aux premiers stades (quelques nanomètres) de l'oxydation du silicium.

Une vue schématique de comparaison entre expérience et théorie de DEAL et GROVE est donnée sur la figure 1. 5.

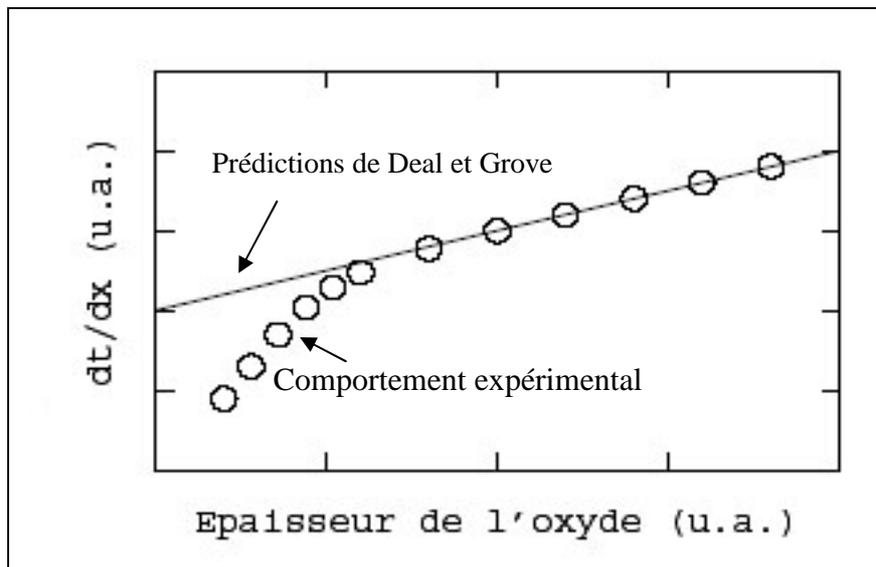


Figure 1.5: Vue schématique de l'inverse de la vitesse d'oxydation en fonction de l'épaisseur de l'oxyde [16].

Pour faciliter la comparaison entre les prédictions du modèle de DEAL et GROVE et les données d'oxydation expérimentales, il a été considéré l'inverse de la vitesse de l'oxydation à partir du formalisme de DEAL et GROVE, équation (24). Nous avons:

$$\frac{dt}{dx_0} = \frac{A}{B} + 2 \frac{x_0}{B} \quad (28)$$

B.E. DEAL et A.S. GROVE ont été les premiers à montrer les limites de leur propre modèle. Leur suggestion pour le régime initial d'oxydation en ambiance sèche était basée sur les travaux de P.J. JORGENSEN [23] et la théorie de N. CABRERA et N.F. MOTT [12] pour qui les espèces oxydantes étaient ioniques ( $O_2^-$ ) et la diffusion thermique était assistée par un champ électrique dans l'oxyde (voir § 1.2.).

### 1.3.3. Situation actuelle : Révision du modèle de DEAL et GROVE

Les insuffisances du modèle de DEAL et GROVE relatives aux mécanismes de formation des couches inférieures à 300 Å et les propositions récentes qui sont apparues pour combler ces insuffisances observées ont été attribuées à une perturbation d'au moins un des mécanismes de base suggéré par DEAL et GROVE [16] lié essentiellement à l'une

des composantes du processus d'oxydation, à savoir : l'espèce oxydante (et impuretés), la diffusion (et défauts), la réaction à l'interface (et contraintes).

Nous résumons ci dessous ces quelques considérations qui n'ont pas été prises en compte par le modèle de DEAL et GROVE de la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si par oxydation du silicium en ambiance sèche :

*a) Espèces Oxydantes :*

- Dissociation de la molécule d'oxygène en paire O<sub>2</sub><sup>-</sup> - trou [21, 24, 25].
- Une autre espèce oxydante, en plus de la molécule d'oxygène, réagit avec la surface du silicium. Cette espèce pourrait être soit des atomes d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène, selon les expériences de F. ROCHET [26].
- Oxydation parallèle qui considère deux espèces oxydantes [27, 28]. Cette dernière propriété de croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si semble actuellement décrire correctement le régime initial observé expérimentalement aux épaisseurs inférieures à 300 Å :

$$(X^2 - X_i^2) + C(X - X_i) - G \ln\left(\frac{2X + F}{2X_i + F}\right) = Et \quad (29)$$

où X<sub>i</sub> désigne l'épaisseur initiale d'oxyde, C, E, F et G désignent les constantes qui sont fonctions des paramètres physiques liés à la croissance à travers les constantes de vitesse linéaire et parabolique A et B, respectivement. C.J. HAN et C.R. HELMS [28] considèrent de plus que les constantes linéaires des deux espèces ne sont pas égales, mais l'une très grande devant l'autre. Cette théorie s'appuie sur les expériences de F. ROCHET [26]

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B_1}{2X + A_1} + \frac{B_2}{2X + A_2} \quad (30)$$

*b) Diffusions*

- Existence des charges positives dans l'oxyde entraînant l'établissement d'un champ électrique [29, 30]. Existence des micro-canaux ou des pores le long desquelles les espèces oxydantes sont transportées [31, 32].

- diffusion anisotropique des molécules d'oxygène par micropores [31, 32]. Ces auteurs [31, 32] expliquent la formation d'une structure de canal par la grande flexibilité des liaisons de pontage Si-O-Si du tétraèdre SiO<sub>4</sub> qui forment une structure « presque vide » d'un diamètre de 30 Å. Elle permet le passage d'une molécule d'oxygène, d'un site de solubilité à l'autre. Des études, par microscopie à transmission en haute résolution, dans des oxydes élaborés en oxygène sec, ont mis en évidence l'existence des micropores, de 5 à 8 Å de diamètre, distribués aléatoirement à la surface de l'oxyde avec une densité de l'ordre 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> [22].

### c) Réactions en Surface et en Volume

- Existence d'une réaction d'oxydation intervenant dans le silicium en volume près de l'interface de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub> / Si [33]
- Formation des défauts à l'interface de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub> /Si: Une oxydation partielle des interstitiels de silicium injectés dans la silice peut immobiliser des atomes de silicium et former des liaisons pendantes ou lacunes d'oxygène à l'interface (voir les expériences de F. Rochet) [26]. Ces dernières, diffusant hors de l'oxyde, créent un flux d'atomes d'oxygène vers l'interface SiO<sub>2</sub>/Si qui donne une vitesse de réaction de surface plus importante qu'avec le seul flux de molécules d'oxygène.

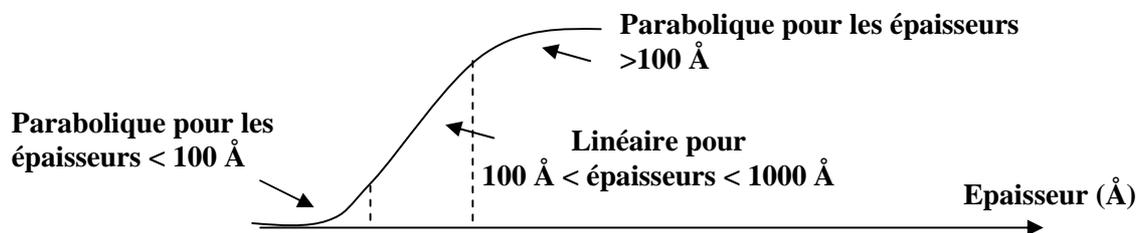
### d) Contraintes et impuretés

- Influence du substrat (orientation, états de surface) [34]
- Existence d'une couche bloquante [35]
- Une contrainte compressive résultant du changement de volume molaire entre le silicium et son oxyde (2.2 fois plus grand) peut causer des déformations plastiques du substrat de silicium aux températures d'oxydation. [39]. Ces contraintes au niveau de la couche d'oxyde formé affectent plus le processus de diffusion plutôt que la réaction à l'interface [36-39]. L'expression de la constante de diffusion D devient fonction de la contrainte  $\sigma$  le long de la direction de la croissance de l'oxyde, avec un coefficient de couplage C :

$$D(\sigma) = D_{\infty} (1 - C \sigma) \quad \text{avec} \quad \sigma(x) = \sigma_{\max} \exp(-x/\tau \cdot k L)$$

où k est la constante de réaction de l'oxydation, L est la largeur de la couche d'oxyde et  $\tau$  est le temps de relaxation.

Cependant, en conservant les suppositions de base du modèle de DEAL et GROVE[16], l'accord entre le modèle et l'expérience peut être retrouvé en supposant la constante de vitesse de réaction, à l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , B/A variable. Initialement très haute, elle diminue progressivement vers une valeur constante pour les oxydes plus épais, ou bien on peut également supposer l'existence d'une couche de l'oxyde près de l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  où la diffusivité de l'espèce oxydante est plus petite que dans la partie du film restante [16]. La présence de cette *couche de blocage* est due à la tension de compression appliquée, pendant la croissance, à l'oxyde près du substrat de silicium où le volume par atome du silicium a, au départ, approximativement doublé du Si au  $\text{SiO}_2$  avec une croissance :



Par l'analyse des courbes de l'inverse de la vitesse de croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  par oxydation thermique du silicium, les auteurs aboutissent à un modèle dans lequel la croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est le résultat d'un flux parallèle d'oxygène ionisés négativement ( $\text{O}^-$ ) qui augmente aux faibles épaisseurs. La vitesse de croissance est toujours contrôlée par un processus de diffusion dans une couche inhomogène du point de vue de la diffusivité de l'espèce oxydante. Cette diffusion n'est possible que s'il existe une conduction électronique à travers l'oxyde qui peut être une conduction tunnel ou émission thermoionique [20, 40].

Depuis le travail de base de Deal et Grove, le mécanisme le plus couramment admis est celui de molécules d'oxygène diffusant à travers l'oxyde croissant et réagissant avec du silicium élémentaire à l'interface hétérogène  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Une telle diffusion peut être reliée à la présence de micropores dans les films  $\text{SiO}_2$ . Ce modèle a été largement discuté, quelques auteurs [31,32] tendant à le confirmer d'autres [26-28] suggérant au contraire que l'oxyde de silicium croît par réaction de molécules d'oxygène avec des lacunes présentes à la surface de l'oxyde. Dans l'état actuel des connaissances, il est nécessaire de compléter les travaux déjà effectués, en vue d'une connaissance plus approfondie des mécanismes

d'oxydation, par un effort accru dans le domaine de la caractérisation physico-chimique des couches hétérogènes à échelle atomique.

#### 1.4. Vers une modélisation à l'échelle atomique

Evidemment, les modèles macroscopiques ne permettent pas de traiter de ces questions fines d'interface. Associé au fait qu'ils sont inopérants aux faibles épaisseurs, justement celles qui intéressent les nanotechnologies. Nous avons vu que les moyens expérimentaux sont eux aussi, aujourd'hui, encore trop limités. Cette évidence nous conduit à nous engager dans la voie d'une simulation à l'échelle atomique où les mécanismes de croissance des l'hétérostructures telle que  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  seraient décrits explicitement par les interactions élémentaires de l'oxygène et du réseau cristallin de silicium.

##### 1.4.1. L'interface de l'hétérostructure $\text{SiO}_2/\text{Si}$

L'interface entre deux solides ou entre un solide et le vide (surface) est une zone de matière caractérisée par une composition, une structure atomique, des liaisons chimiques et une structure électronique qui lui sont spécifiques et qui ne correspondent pas forcément aux propriétés de volume. Ces caractéristiques particulières vont également dépendre de la technologie de croissance utilisées et des conditions de croissance. Les propriétés liées à l'interface hétérogène  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , les plus étudiées, concernent la rugosité et la structure de l'interface.

##### 1.4.2. Aspects physico-chimiques de la croissance

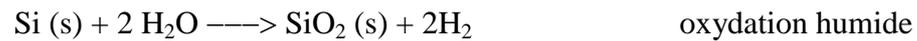
###### 1.4.2.1. Au niveau Expérimental

###### a) Formation du $\text{SiO}_2$

L'oxyde de grille d'un transistor MOS est obtenu par la croissance de l'hétérostructure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  par oxydation thermique du silicium. C'est la technique la plus couramment utilisée car c'est elle qui donne les oxydes de meilleure qualité, même si d'autres procédés permettent aujourd'hui d'obtenir des oxydes de qualités équivalentes (CVD par exemple).

En général, la croissance de l'oxyde avec de l'oxygène pur donne une croissance plus lente de l'oxyde, ce qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs). Afin d'optimiser encore la qualité des couches diélectriques, des recuits sont nécessaires au cours desquels des ambiances d'hydrogène sont produites pour

la guérisons de certains défauts (neutralisation des liaisons pendantes d'interface). La croissance avec de l'eau donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques (méthode préférée pour réaliser des oxydes épais de masquage ou d'isolation). L'opération d'oxydation consiste donc à oxyder le silicium depuis la surface du substrat. Les principales réactions sont les suivantes :



La couche de silicium initiale réagit avec l'élément oxydant pour former le  $\text{SiO}_2$  ; on va ainsi consommer du silicium, environ 1 nm de silicium consommé pour 2 nm d'oxyde formé. Cette augmentation de volume aura des conséquences importantes sur la planéité de la surface de la plaquette lorsque l'on réalisera des oxydations localisées.

Par ailleurs, le silicium s'oxyde à température ambiante sous atmosphère oxydante (air ambiant); mais dès que la couche d'oxyde atteint 2 ou 3 couches atomiques, le phénomène d'oxydation se bloque. On dit que la couche est passivante. Pour obtenir une oxydation sur une "grande épaisseur", il faudra activer le phénomène par une élévation de température.

Aux hautes températures (800 à 1200 °C) , l'oxydation thermique du silicium est effectuée à l'intérieur d'un four parcouru par un courant gazeux oxydant ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ). Des procédés de nettoyage sont mis en oeuvre avant l'oxydation afin d'assurer une surface propre et lisse [41]. Pour obtenir une épaisseur de 2000 Å à 1000° C, il faut près de 8 heures en oxydation sèche, contre moins d'une heure en oxydation humide. Certains expérimentateurs [43] cherchent à diminuer ces températures afin de limiter certains effets liés à la redistribution des impuretés de dopage.

#### b) Etude des propriétés de l'interface de l'hétérostructure $\text{SiO}_2 / \text{Si}$

La formation d'interface peut être suivie en examinant des dépôts suffisamment fins pour que les signaux analysés proviennent à la fois du substrat et du dépôt. Les différentes méthodes physiques les plus utilisées pour décrire l'arrangement atomique à l'interface  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  sont : la microscopie électronique (TEM [42]), STM [43,44], l'Ellipsométrie [45], la spectrométrie d'électrons (de valence UPS, de coeur XPS [46],ou AUGER AES [47]) et la spectroscopie optique (l'absorption infrarouge).

- *La microscopie à effet tunnel (STM)* : Le principe du STM est schématisé sur la figure 1.6.a : par une technique de balayage d'une sonde, il est possible de mesurer localement une grandeur physique pour reconstituer une topologie de la surface. En effet une boucle d'asservissement est établie entre le courant tunnel et la distance pointe-surface. La position de la pointe est contrôlée très précisément par des céramiques piézoélectriques. Suivant que la tension appliquée sur la pointe et la surface est positive ou négative, les électrons iront de la pointe vers la surface ou de la surface vers la pointe. Suivant ces deux cas, une imagerie de la surface est relative à des états inoccupés de la surface ou des états occupés de la surface (Figure 1.6.b).

La figure 1.6.c montre que l'adsorption d'oxygène moléculaire à température ambiante étudiée par STM engendre deux types de sites d'oxydation. Dans les deux cas, l'oxygène réagit avec un atome de la surface. L'un est le résultat d'une simple adsorption dissociative (insertion - insertion) et paraît clair « B » dans les images STM. L'autre paraît noire « D » et se produit lors du processus de l'adsorption double sur la surface en formant une unité  $\text{SiO}_4$  [49].

À basse température, l'adsorption simple paraît noire dans le STM. Ceci suggère une structure différente du type (adsorption – insertion). Les sites clairs observés résultent d'une double adsorption mais leur structure reste difficile à interpréter.

- ◆ *La spectroscopie optique (absorption Infrarouge)* : Le domaine IR correspond à des vibrations de groupes moléculaires très différents. Dans le domaine de la spectroscopie moléculaire proprement dite, on a la cartographie de groupes légers, comme O-H (l'IR proche) alors que l'IR lointain met en jeu des vibrations de groupements beaucoup plus important (Figure 1.7).

La composition d'oxyde de silicium non stœchiométrique mais homogène en volume peut être estimée en mesurant le spectre d'absorption d'un rayonnement IR, y compris si l'échantillon en question est composé d'une phase non homogène (Si,  $\text{SiO}_x$ ) [50, 52, 53].

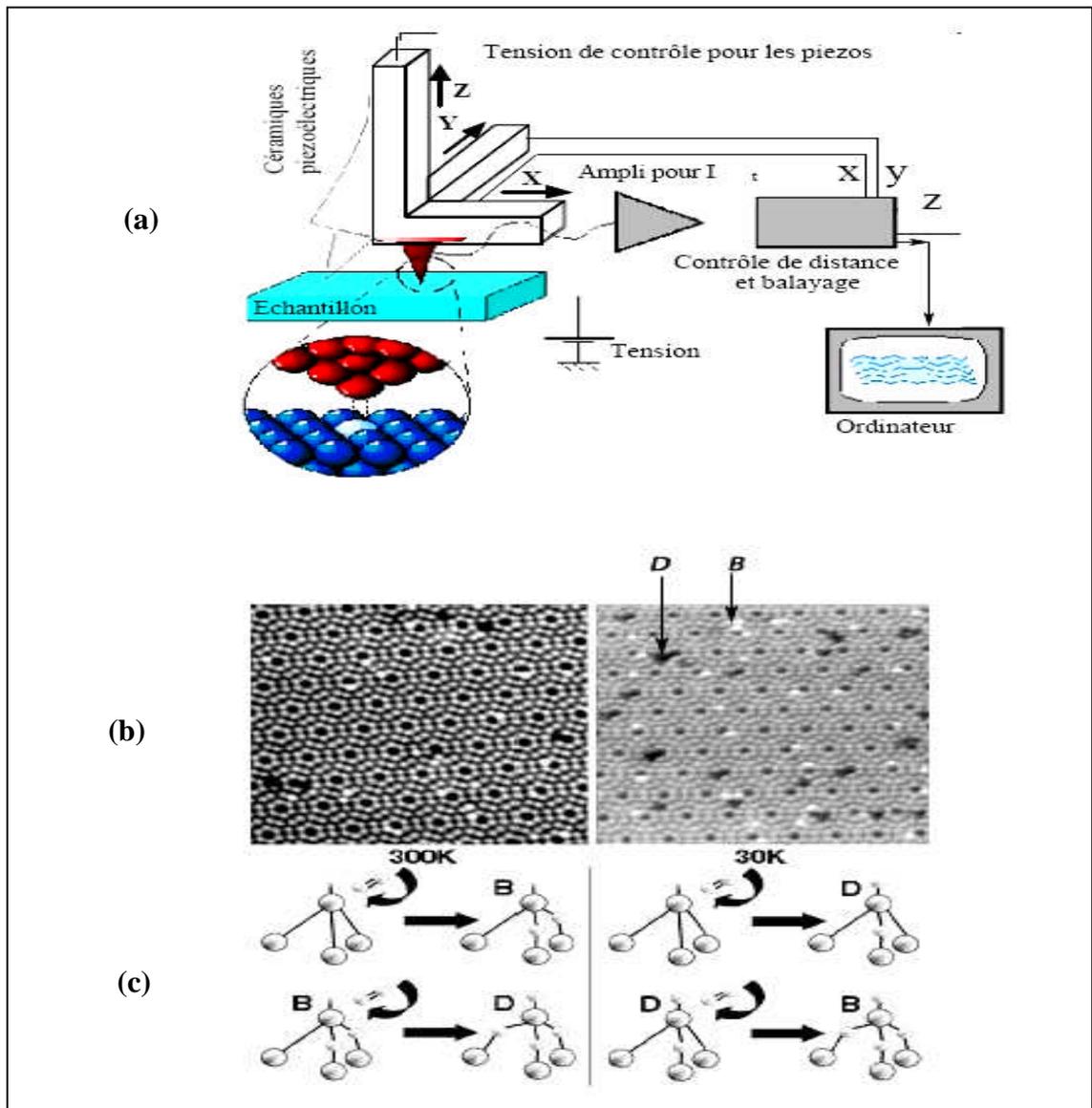


Figure 1. 6 : (a) Schéma de principe du microscope à effet tunnel (S.T.M.) [48]; (b) Images topographiques STM ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ) obtenues après l'exposition à 0.1 L d'oxygène moléculaire à 300 K (gauche) et à 30 K (droite). À 300 K. La tension de polarisation est prise à 1.5 V et le courant tunnel à 300K est de 1.0 nA alors qu'à 30 K, il est de 0.2 nA. Les références B et D désignent les sites tels vues sur les images STM en Blanc et Noir respectivement ; (c) Diagramme schématique montrant les structures de l'oxydation proposées à 300 K (gauche) et 30 K (droite) avec les références B et D indiquant les emplacements clairs et sombres observés dans les images STM [49].

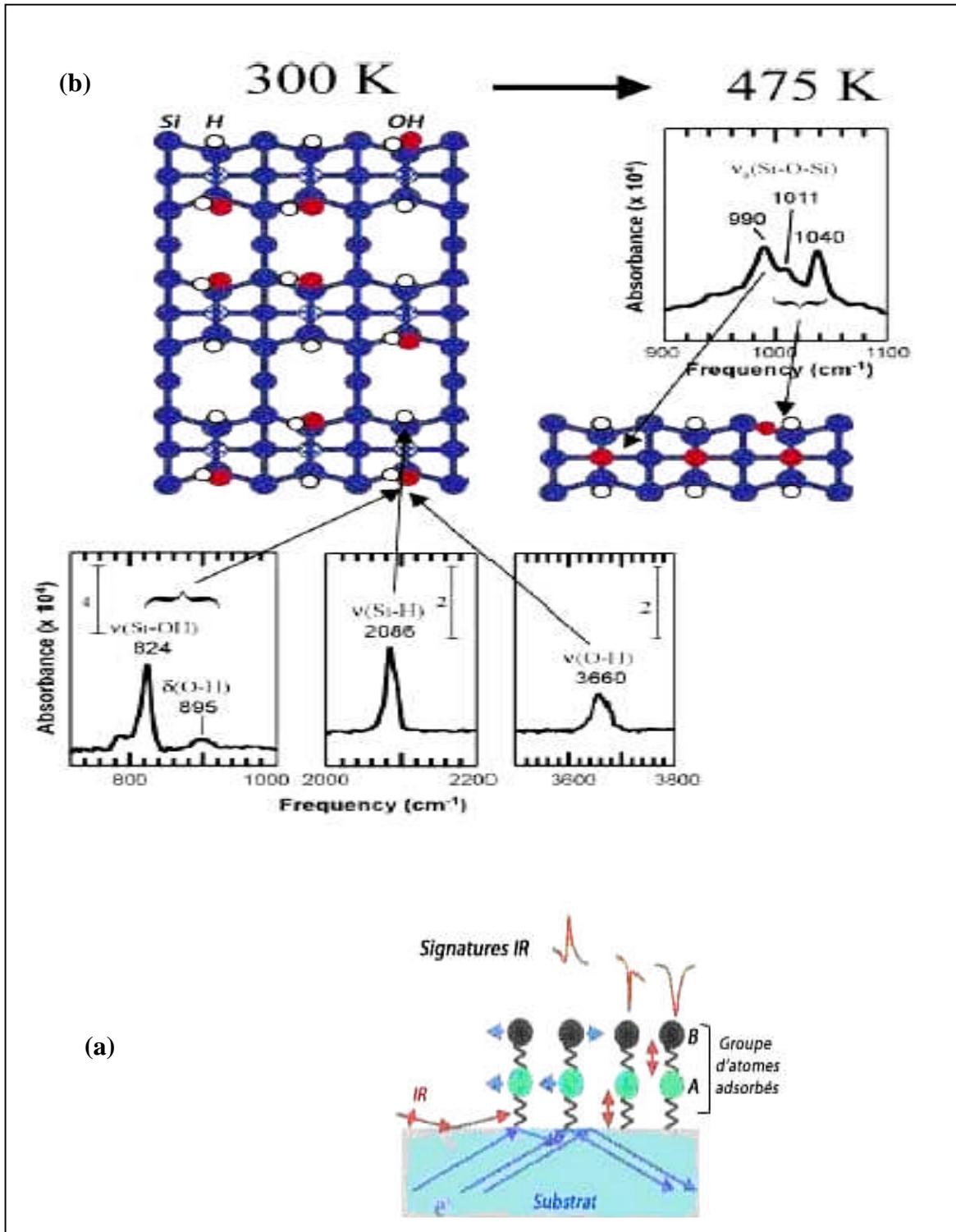


Figure 1. 7 : (a) Modes de vibrations normaux d'un groupe d'atomes adsorbés à la surface du substrat[50] ; (b) Spectres de vibrations de groupements moléculaires Si-OH, Si-H et O-H , obtenus par spectroscopie IR en UHV à la température ambiante, d'une surface Si(100)-(2x1)-H. Les pics des vibrations élastiques de Si-O et Si-O-Si sont obtenus à T= 475K. Les groupements moléculaires sont illustrés schématiquement sur la vue de dessus de la surface Si (100)-(2x1)-H à chaque température [51].

♦ *La spectrométrie d'électrons* : consiste à exciter la surface ou le film et à effectuer l'analyse des photoélectrons émis (étude en énergie, angle, polarisation, spin...).

Si  $E_l$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_{\text{cin}}$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{\text{cin}}$  l'énergie cinétique mesurée (Figure 1.8).

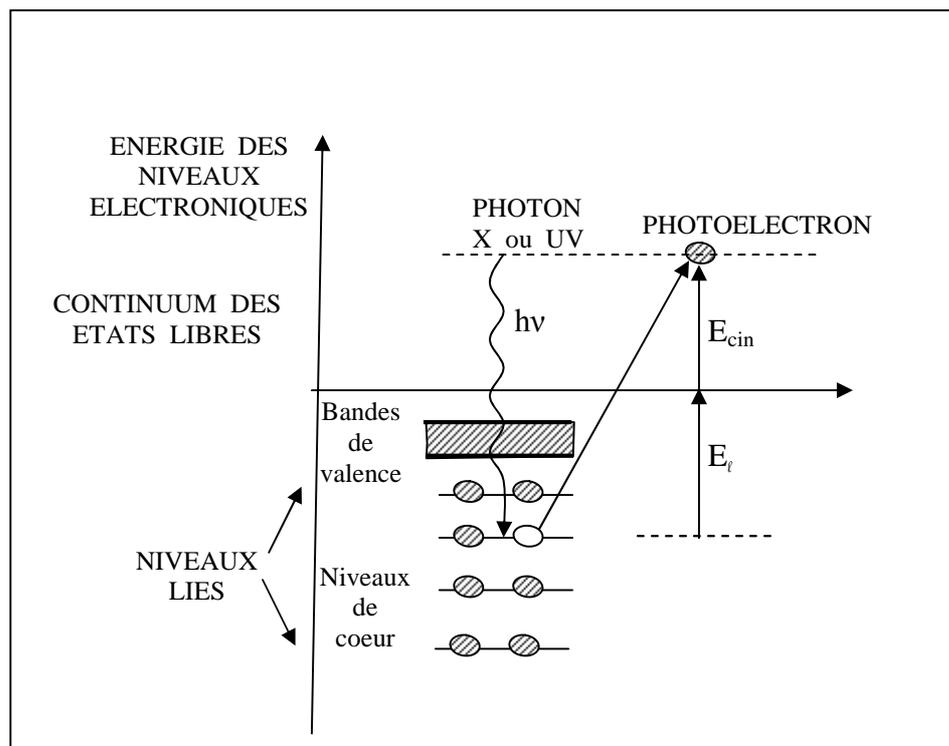
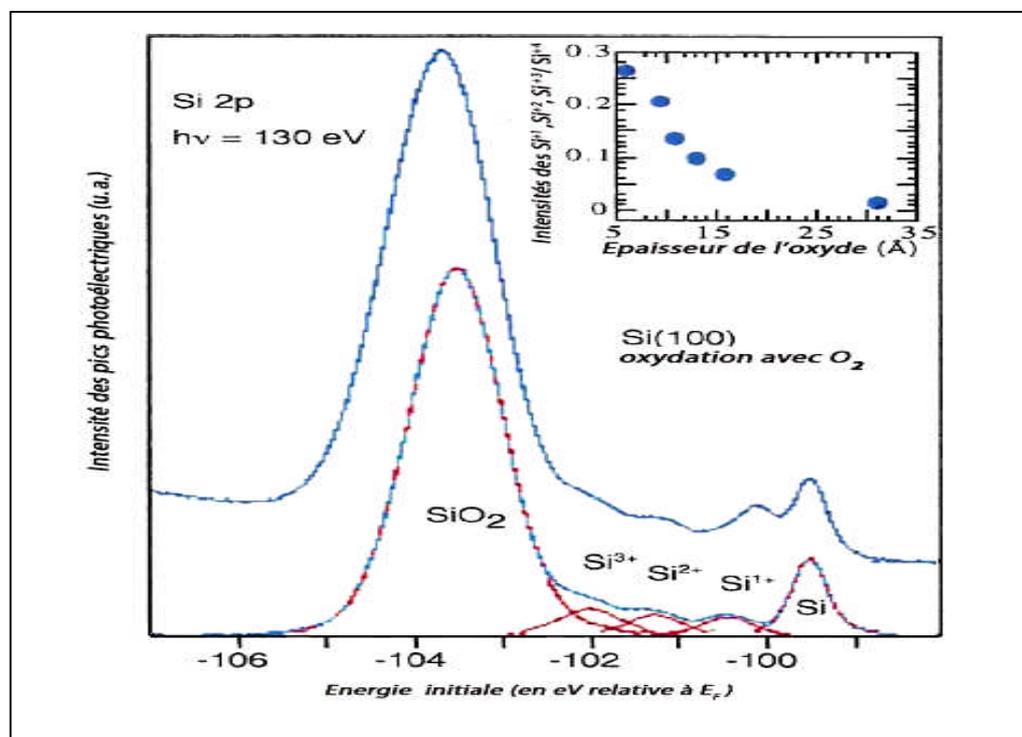


Figure 1. 8 : Principe de la spectroscopie de photoélectron

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$ , peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique des niveaux de cœur (de l'ordre de l'électronvolt) dépend de l'environnement chimique de l'atome, ce qui renseigne sur son « état chimique » dans le matériau analysé. La distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence fournit des informations, sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau.

Lorsque l'excitation est produite via des photons, on parle d'ESCA (UPS, XPS), et d'AES lorsqu'elle est faite avec un bombardement électronique. L'XPS est plus facile à mettre en œuvre que l'UPS car la profondeur analysée plus grande rend négligeable la contribution d'une monocouche d'impureté en surface (typiquement une cinquantaine d'angströms contre une dizaine d'angströms pour l'UPS). La plupart des études menées à partir de ces techniques ont pour but de suivre la croissance de fines couches d'oxyde de silicium et de détecter l'épaisseur à partir de laquelle apparaît le SiO<sub>2</sub> [54, 46]. Des études de photoémission [55-57] ont révélé qu'il existe une zone interfaciale ou de transition et que celle-ci renferme des sous-oxydes. Ces derniers sont des oxydes où les atomes de silicium présentent des états d'oxydations Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, c'est-à-dire entretenant une, deux et trois liaisons avec des atomes d'oxygène respectivement. Il a été montré que la distribution de ces sous oxydes dépend de la température d'oxydation et de l'orientation cristalline du substrat.

La figure 1.9 représente les niveaux de Si 2p caractéristique de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si. Ils révèlent la présence d'une interface dans laquelle des atomes de silicium de degré d'oxydation +1, +2 et +3 assurent la connexion entre le substrat monocristallin Si et le réseau amorphe SiO<sub>2</sub>.



Des résultats obtenus par spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS) [60] ont montré que cette transition se fait sur une monocouche tandis que des mesures par spectroscopie avec une radiation de synchrotron [58] et des observations par microscopie électronique à haute résolution HRTEM [56] ont donné une épaisseur de deux monocouches. Récemment, l'utilisation des techniques de bombardements par rayon X [61] a permis de voir qu'à l'interface  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  natif, il existe une zone d'interface très désordonnée à l'échelle atomique qui dépend de l'état initial de surface du substrat.

#### 1.4.2.2. Au niveau théorique

##### a) Structure du $\text{SiO}_2$

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 Å à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle  $\theta$  entre les liaisons O-Si-O ( $\theta$  variant de  $110^\circ$  à  $180^\circ$ , avec une valeur moyenne de  $144^\circ$  pour la silice amorphe [62]).

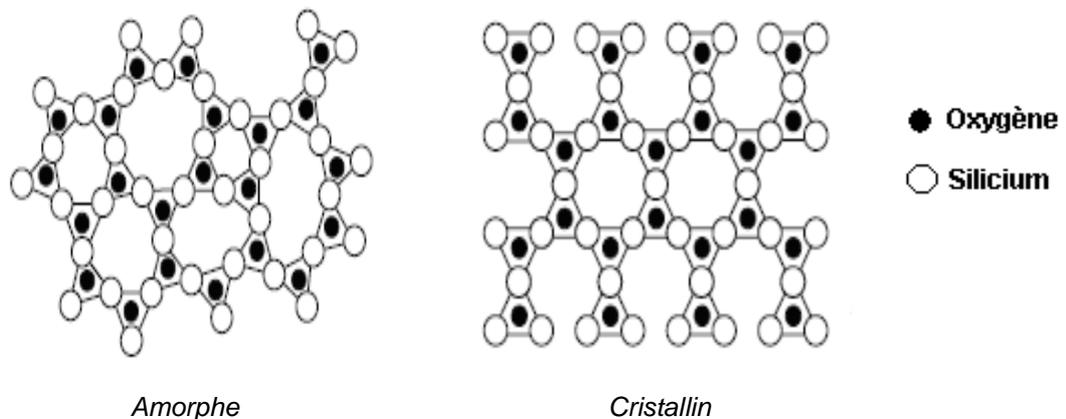
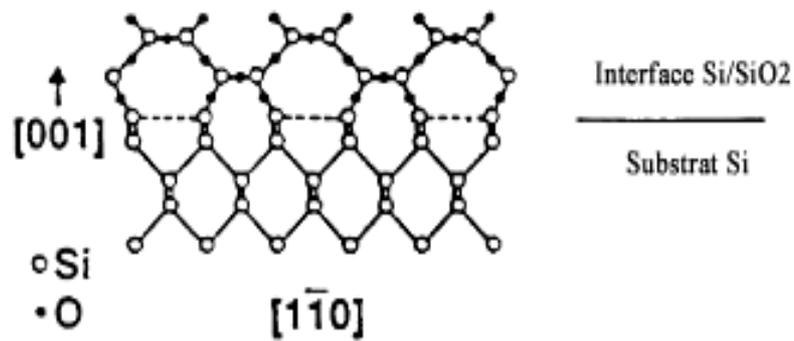


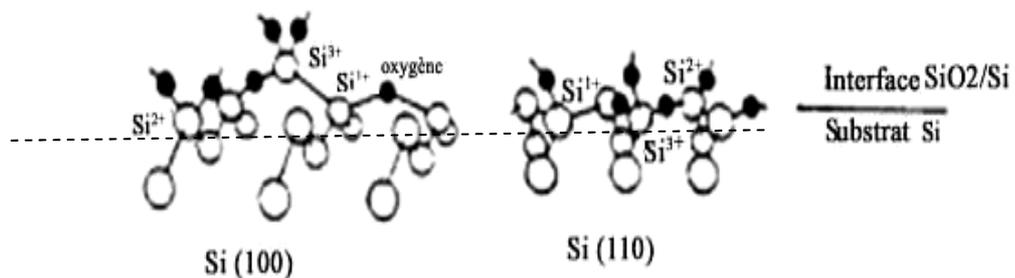
Figure 1. 10 : Représentation plane du réseau de la silice [62].

##### b) Propriété de l'interface de l'hétérostructure $\text{SiO}_2 / \text{Si}$

Concernant la structure atomique de l'interface  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ , il existe de nombreux modèles [57, 58, 63, 64, 65] parmi lesquels le modèle d'OURMAZD [65] montre une zone interfaciale présentant un ordre cristallin local de type tridymite. Le modèle de NIWANO [57] montre l'influence de l'orientation cristalline du substrat sur l'état d'oxydation du silicium.



Expérimentalement : Modèle d'*OURMAZD* [65]



Théoriquement : Modèle de *NIWANO* [57]

Il est évident que la pénétration des atomes d'oxygène dépend de l'orientation cristalline du substrat car les structures des surfaces sur lesquelles les oxygènes réagissent sont différentes [57]. Certains auteurs [32, 66] expliquent ce comportement par le nombre de liaisons Si-Si, leurs orientations, la présence des marches sur la surface, les contraintes dans l'oxyde et la densité de silicium en surface. Les caractéristiques relatives à la structure de la surface de silicium pour les principales orientations (001) et (110) sont données dans le tableau suivant :

<i>Grandeurs Physiques \ Orientation Cristalline</i>	Si (100)	Si (110)
Densité surfacique des atomes Si $D_{Si}$ ( $10^{14}$ atomes/cm <sup>2</sup> )	6.78	9.59
Densité des liaisons pendantes $D_{DB}$ ( $10^{14}$ atomes/cm <sup>2</sup> )	13.56	9.59
Distances entre les plans réticulaires (Å)	1.35	1.92
Surface du motif élémentaire (Å <sup>2</sup> )	14.74	10.56

Parmi les deux orientations cristalline, le plan (001) présente la plus faible densité d'atomes de Si en surface, ceci explique le fait que pour un même taux d'oxygène déposés en surface, l'épaisseur d'oxyde obtenue avec (001) est la plus faible car les atomes d'oxygène et de silicium de la surface ne sont pas contraints et se déplacent faiblement par rapport à leur position initiale (déplacement suivant la direction [001]). D'autre part, la densité des liaisons pendantes est plus élevée sur Si(100) que sur Si(110) ce qui se traduit par une épaisseur de l'oxyde plus faible car les atomes d'oxygène remplissent ces liaisons pendantes avant de pénétrer à l'intérieur du substrat. En plus des liaisons pendantes, nous pouvons considérer les liaisons Si-Si qui sont susceptibles d'être oxydées pour former les liaisons Si-O-Si dans la phase initiale d'oxydation. Nous pouvons penser que plus le nombre de liaisons Si-Si près de la surface est grand plus le taux d'oxydation est grand. Plusieurs travaux ont montré que l'explication de la dépendance du taux d'oxydation de l'orientation cristalline du substrat est complexe car il a été observé qu'elle varie aussi selon l'épaisseur de l'oxyde, la température d'oxydation et la pression [67, 68].

Concernant la structure chimique de l'interface, différents auteurs[55,69,70] s'accordent à dire que l'interface n'est pas abrupte et qu'elle est constituée de deux régions : une zone de transition chimique de  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) de 3 à 4 angströms d'épaisseur (une à deux couches atomiques), suivie d'une zone stoechiométrique où le  $\text{SiO}_2$  n'a pas les propriétés de volume de l'oxyde (Figure 1. 11). Cette dernière est appelée couche contrainte ou couche de transition et s'étend jusqu'à 15 - 25Å à l'intérieur de l'oxyde [55, 69]. Cette couche contient une forte concentration de défauts et se dégrade plus facilement que le volume de l'oxyde.

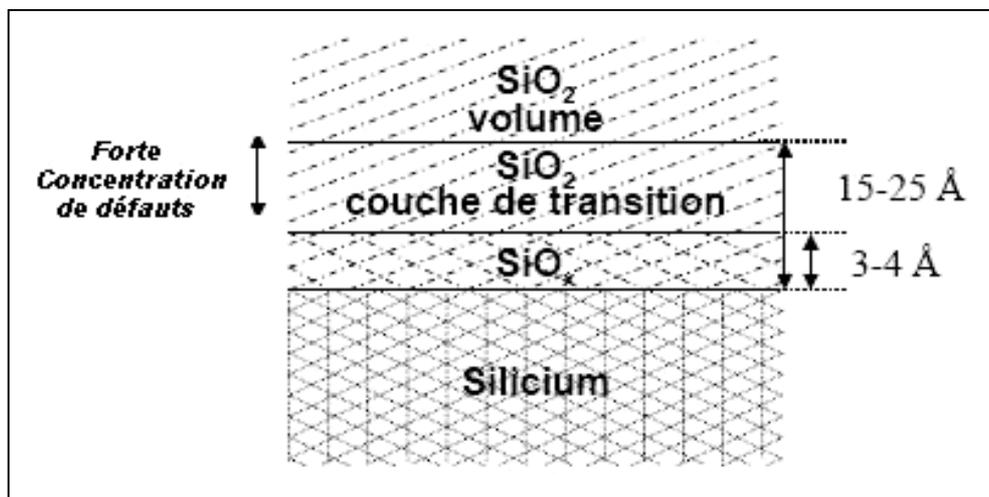


Figure 1. 11 : Structure chimique de l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

### c) Nature des défauts dans le SiO<sub>2</sub>

Les défauts résultent des conditions de croissance de l'oxyde, mais aussi des traitements que subit le transistor : antérieurs (qualité de la surface sur laquelle l'oxyde va croître) et postérieurs (implantations, diffusion, traitements thermiques, contraintes mécaniques...) à la croissance de l'oxyde.

♦ **Défauts intrinsèques** : Ils sont liés à l'arrangement des atomes de silicium et d'oxygène entre eux : si la structure est telle que localement les distances et les angles  $\theta$  entre les atomes varient, mais pas suffisamment pour qu'il y ait rupture de liaisons entre atomes, alors on parle de micro hétérogénéités (réseau continu mais orienté de façon aléatoire). Sinon, peuvent apparaître des défauts ponctuels (imperfections qui perturbent la périodicité du réseau sur un ou deux sites atomiques), qui, combinés entre eux, conduisent à la formation de défauts complexes. Ponctuels ou complexes, ces défauts sont dus à des interstitiels (substitution d'un atome du réseau par un autre) ou à des lacunes (d'oxygène ou de silicium) associés à des liaisons contractées, cassées ou pendantes (figure 1.12).

♦ **Défauts extrinsèques** : Ils sont liés à la présence dans le SiO<sub>x</sub> d'atomes étrangers qui se combinent avec le réseau de nombreuses manières, selon la valeur de leur rayon atomique, selon qu'ils sont ionisés ou non ou selon les conditions thermodynamiques de leur introduction. Un atome de silicium peut, par exemple, être remplacé par un atome de type accepteur (groupe III) ou de type donneur (groupe V), tandis qu'un atome d'oxygène pourra être remplacé par un autre anion. De façon analogue aux défauts intrinsèques, on parlera de défauts ponctuels ou complexes. Les impuretés peuvent pénétrer à l'intérieur du SiO<sub>x</sub> à différents moments du processus technologique (volontairement ou non).

### d) Nature des défauts à l'interface de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub> / Si

Ces défauts proviennent du raccordement des deux matériaux. Pour la silice, la distance moyenne entre deux atomes de silicium est de 3,05 Å contre 2,35 Å pour le silicium cristallin. Autrement dit, l'oxydation d'un atome de silicium correspond à un accroissement relatif en volume d'un facteur d'environ 2,3. L'interface présente donc beaucoup plus de liaisons contraintes, distordues, pendantes... qu'il n'y en a dans le volume de l'oxyde. Les liaisons chimiques les plus probables à l'interface SiO<sub>2</sub> / Si sont représentées sur les figures 1.12 et 1.13 d'après [71].

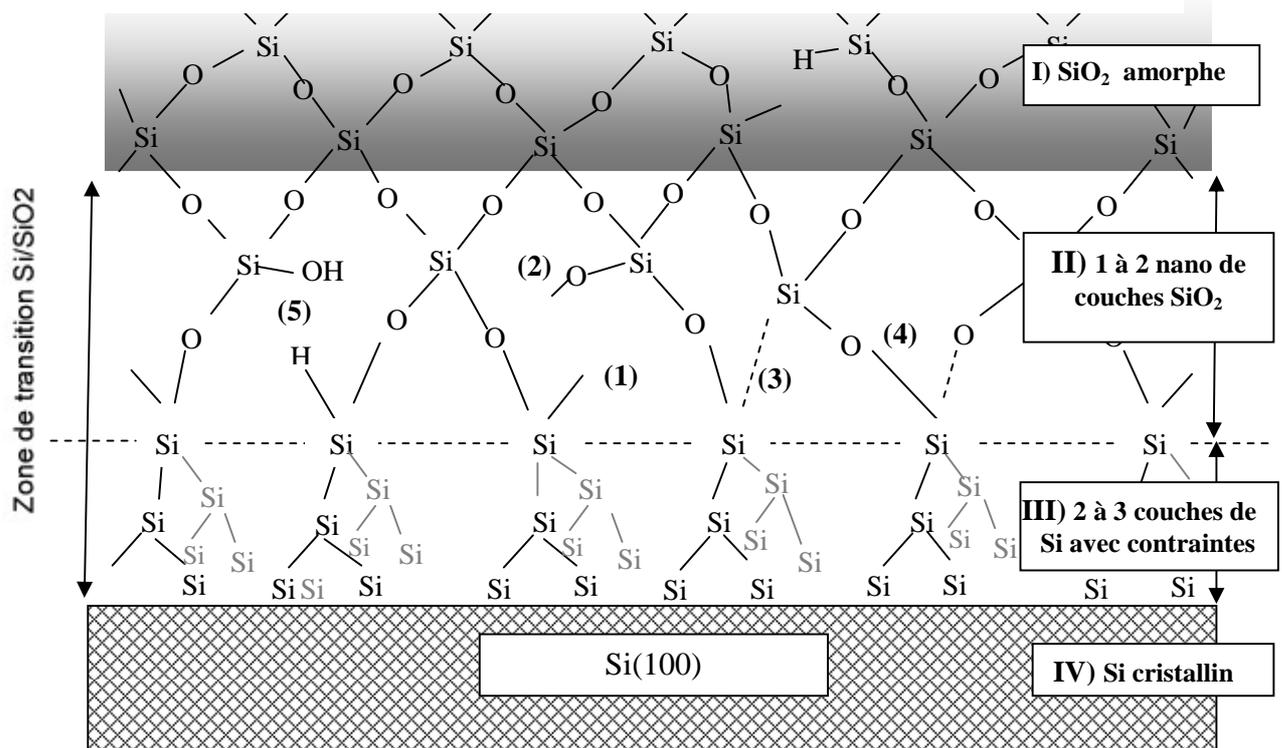


Figure 1. 12 : Schématisation de l'interface de l'hétéro-structure Si/SiO<sub>2</sub> [70]: (I) Zone de dioxyde de silicium amorphe; (II) Une à deux monocouches de SiO<sub>2</sub> non stœchiométrique (SiO<sub>x</sub>) ; (III) Deux à trois couches de silicium contraintes avec de légers déplacements des atomes de Si par rapport à leurs positions dans le silicium cristallin ; (IV) Silicium cristallin Si(100) .

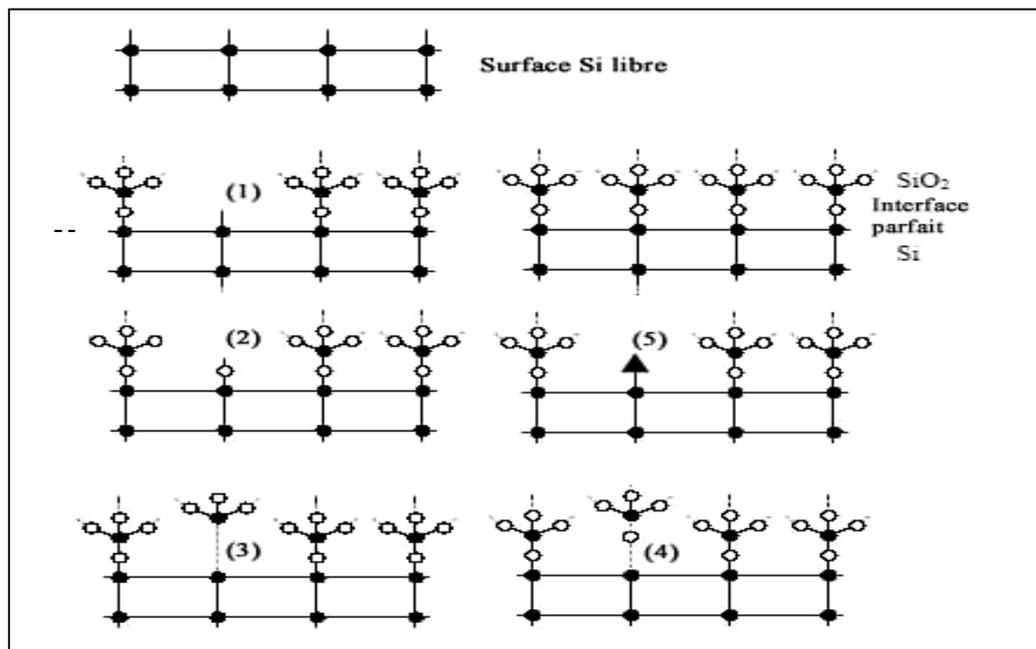


Figure 1. 13 : Schématisation des liaisons chimiques de l'interface de l'hétéro-structure Si/SiO<sub>2</sub> : (1) liaison pendante; (2) Si avec brin O; (3) liaison Si-Si faible; (4) liaison Si-O faible; (5) impureté à l'interface [71].

### 1.5. Conclusion

Après cette revue de l'état de l'art colossal émaillée de milles hypothèses, nous avons présenté ce qui nous semble être essentiel pour une bonne lecture des chapitres qui vont suivre : nous avons abordé aussi bien les principaux modèles de croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  en films minces à partir de l'oxydation sèche du silicium, que la nature des liaisons à l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ . Il apparait clairement que beaucoup restent à faire sur le plan expérimental et théorique de manière à :

- ◆ identifier les mécanismes les plus probables mis en jeu à l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  durant les premières étapes de croissance : l'arrivée à l'interface des atomes d'oxygène et la formation de la couche  $\text{SiO}_x$  par mouvements des atomes de silicium et d'oxygène
- ◆ établir la relation entre les défauts créés à l'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  et les liaisons pendantes de silicium (substrat).

## CHAPITRE 2

### MONTE CARLO CINÉTIQUE ET SIMULATION MULTI – ÉCHELLE

#### 2.1. Introduction

Il est important de noter ici la montée en puissance de l'outil de modélisation dans presque toutes les disciplines. S'il est en effet peu probable de trouver une étude qui n'ait pas recours à une modélisation, la raison provient sans doute, non pas de la complexité de l'objet d'étude mais plutôt de la description que notre connaissance permet d'en faire. Ce point est important pour qui aura grand intérêt à s'inspirer de disciplines qui ont développé plus avant l'approche de modélisation informatique à large échelle. L'analyse mathématique et le calcul scientifique constituent un support important de la compréhension et la modélisation qui font de la simulation un enjeu majeur pour le développement. C'est cette démarche qui va maintenant être illustrée.

#### 2.2. Une hiérarchie de modèles

Dans la grande majorité des cas, le comportement d'un système moléculaire est complètement décrit avec une bonne précision par l'équation de Schrödinger qui lui est associée. Savoir exploiter cette équation permettrait donc en théorie de calculer toutes les propriétés (chimiques, mécaniques, optiques, magnétiques,...) de ce système. Notre ambition est de parvenir à extraire au moindre coût le maximum d'information de l'équation de Schrödinger avec pour but ultime la prédiction des propriétés de la matière à l'échelle macroscopique à partir de la simulation du comportement de ses constituants à l'échelle microscopique. A cette Échelle, les briques constitutives de la matière sont les électrons et les noyaux. Ce qui en ferait un outil privilégié d'aide à la conception de nouveaux matériaux. L'intérêt de cette démarche est évident tant du point de vue purement scientifique que du point de vue des applications. Mais les difficultés sont à la hauteur des enjeux.

Il existe toute une variété de modèles pour décrire la matière à l'échelle atomique, qu'on a coutume de les regrouper grossièrement en trois catégories :

1. Catégorie des modèles *empiriques* (également appelés *conceptuels*), parmi lesquels se classe « *la dynamique moléculaire* » ;
2. Catégorie des modèles *statistiques* (dans certain cas appelés *stochastiques*), parmi lesquels se classent les modèles de « *MONTE CARLO* » ;
3. Catégorie des modèles *déterministe*, parmi lesquels se classent les modèles « *ab initio*».

### 2.2.1. Modèles Empiriques [72, 73]

Un modèle est *empirique* par définition lorsqu'il est construit à partir de connaissances expérimentales. Un tel modèle peut se révéler très simple et reste généralement peu extrapolable à d'autres systèmes, que celui qui a servi à sa mise au point. Parmi les modèles *empiriques*, il existe les modèles de la *dynamique moléculaire* qui ne sont pas des modèles quantiques. Les atomes y sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent via des potentiels empiriques.

### 2.2.2. Modèles statistiques (stochastique)

On peut en effet, soit voir une règle statistique comme issue de l'expérience, soit la concevoir comme une loi générale causale des processus étudiés. Le modèle *statistique* utilise une régression (ou une relation plus élaborée), tandis que le modèle *stochastique* est fondé sur une distribution de probabilité de transition d'un état à un autre ; dans ce dernier cas, on fait largement appel à des tirages *Monte Carlo* (aléatoires) pour générer de nouvelles situations.

Dans un calcul de *MONTE CARLO* un échantillonnage, très important, sélectionne les états les plus représentatifs du système étudié et leur affecte un poids statistique correspondant au facteur de BOLTZMAN,  $\exp(-U/kT)$ , selon un protocole de tirage au hasard qui est détaillé un peu plus loin dans la section consacrée à la méthode de MONTE CARLO (dont la dénomination est due à cette utilisation du hasard).

Dans la méthode de MONTE CARLO la température est fixée dès la configuration initiale et l'ensemble correspondant est donc (N,V,T), l'ensemble canonique, qui peut être couplé à un réservoir thermique.

### 2.2.3. Modèles déterministes « *ab initio* »

Un modèle est *déterministe* lorsqu'il rend compte de processus et de liens entre les composantes du système simulé. Ces modèles mettent en oeuvre des équations mathématiques souvent complexes, mais offrent l'avantage de donner une interprétation claire du fonctionnement du système et donc d'être, dans une certaine mesure, extrapolables à d'autres systèmes similaires.

En effet, les modèles *ab initio* [73-77] de la mécanique quantiques, sont directement issus de l'équation de SCHRÖDINGER et permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système (hors réactions nucléaires).

Par opposition aux méthodes dites empiriques, ces modèles de calculs *ab initio* ne font intervenir que les constantes fondamentales de la physique. Ils ne comportent pas de paramètre empirique et ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes sont rigoureusement exactes : elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

Selon la précision souhaitée, les calculs *ab initio* effectués, en utilisant des codes performants sur des machines massivement parallèles, permettent des calculs sur des systèmes moléculaires comportant jusqu'à 100 ou même 1000 atomes . Les calculs dynamiques deviennent peu à peu accessible mais restent cependant limités à des échelles de temps très courtes, de l'ordre de la picoseconde ( $10^{-12}$  s), ce qui est nettement insuffisant pour nombre d'applications.

### 2.2.4. Modèles simplifiés

Dans la pratique, le classement des modèles en trois catégories est loin d'être aussi tranché. Un modèle déterministe auquel on applique forcément des hypothèses simplificatrices, sur ses conditions aux limites, sur les distributions de ses paramètres d'entrée ou les termes des équations décrivant les mouvements, introduit implicitement des composantes empiriques (modèles d'optimisations). Réciproquement, un modèle empirique est souvent fondé sur des équations différentielles qui rendent compte de façon simplifiée des interactions du système (les modèles semi-empiriques [78, 79]). Ces derniers sont aussi des modèles quantiques simplifiés comportant un certain nombre de paramètres empiriques. Ils sont parfois utilisés comme moyen terme lorsqu'une description quantique est nécessaire mais que la taille du système ne permet pas un calcul

*ab initio*. Ils permettent également d'obtenir une première approximation de la solution d'un problème quantique qui sert ensuite de point de départ à un calcul itératif *ab initio*.

### 2.2.6. Modèles couplés (dit parfois intégrés ou hybrides)

Le choix d'un modèle dépend des propriétés physico-chimique qu'on cherche à calculer, de la taille du système et des moyens de calcul disponibles. Notons qu'il est impossible de coupler différents modèles : on parle alors de méthode hybride. Ces méthodes hybrides semblent être une voie d'avenir pour le traitement des systèmes de grande taille et sont à l'heure actuelle en plein développement.

Le modèle couplé est formé du couplage (fort ou faible) de modèles appartenant aux types précédents. Un couplage faible suppose un transfert de données entre des sous modèles dont le fonctionnement est, pour l'essentiel, autonome. Le couplage fort, lui, suggère une imbrication fine des calculs de chaque modèle. Il est par exemple souvent possible de modéliser une sous partie du système par un processus identifié et d'insérer ce sous modèle au sein d'un modèle empirique plus global et décrivant le système dans son ensemble. On retrouve souvent cette situation lors de couplages biophysiques, la simulation de l'un nourrissant la simulation de l'autre. On a coutume de dire que le travail nécessité par le couplage de deux modèles équivaut au moins au travail qu'a demandé le plus imposant des deux.

## 2.3. Comparaison entre deux grandes méthodes de simulations

### 2.3.1. Aspect général de leurs méthodologies [80]

En toute rigueur, l'étude complète d'un système complexe (ensemble important d'électrons et de noyaux) nécessite la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER dépendant du temps. Une telle approche reste totalement illusoire, en dépit des progrès récents réalisés dans le domaine des calculs. Pour ce faire, de nombreuses techniques sont actuellement disponibles, parmi lesquelles la dynamique moléculaire (DM) et les simulations MONTE CARLO (MC). Ces différentes approches théoriques peuvent être vues à bien des égards comme le pont reliant l'observation expérimentale macroscopique à son pendant microscopique.

La figure 2.1 donne un aperçu général de la méthodologie des deux grandes méthodes de simulation, MONTE CARLO et Dynamique Moléculaire (figure 2.1.). Toutes deux requièrent le calcul de l'énergie d'interaction. On choisira donc l'une ou l'autre des

deux méthodes selon la nature des informations que l'on souhaite obtenir, et la nature des expériences avec lesquelles on comparera les résultats des simulations.

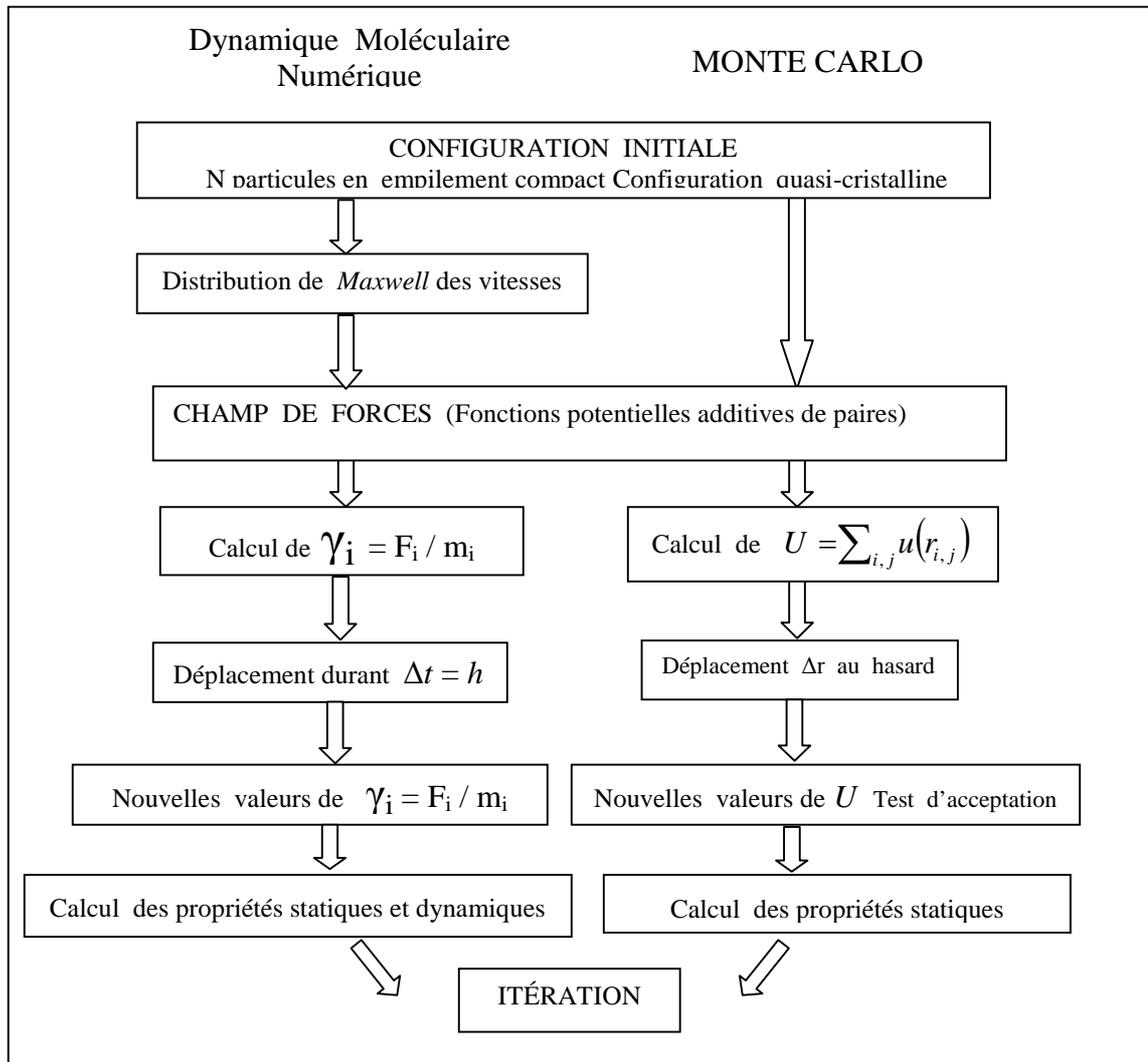


Figure 2. 1: Schéma comparatif de l'itération fondamentale des deux grandes méthodes de simulation, MONTE CARLO et Dynamique Moléculaire [80].

C'est aussi l'ensemble statistique d'étude qui peut guider le choix de la méthode d'échantillonnage. La simulation numérique dans un ensemble statistique donné se prête souvent mieux à l'une des deux méthodes. C'est le cas par exemple des ensembles dans lesquels le nombre de molécules  $N$  fluctue, comme l'ensemble grand canonique, qui s'applique mieux à un algorithme de MONTE CARLO qu'à une simulation de Dynamique Moléculaire.

### 2.3.2. Difficultés de la dynamique moléculaire

L'initialisation de la simulation en dynamique moléculaire se fait en fixant la position de départ des molécules et en leur donnant une vitesse initiale. Les équations de Newton impliquent ensuite une conservation de l'énergie au cours du temps. C'est donc naturellement dans l'ensemble micro canonique (c'est-à-dire à nombre de molécule  $N$ , à volume  $V$  et énergie  $E$  constants) que s'effectue une simulation en dynamique moléculaire. Expérimentalement, les systèmes sont plutôt en contact avec un thermostat et donc à température fixée plutôt qu'à énergie fixée. Cependant, il existe différentes méthodes qui permettent de travailler dans d'autres ensembles que l'ensemble micro canonique, mais l'une des difficultés de la dynamique moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante est de maintenir  $T$  et/ou  $P$  constant en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer. De plus, bien que seule la dynamique moléculaire peut fournir directement des données de nature dynamique, comme par exemple les coefficients de transport (de diffusion, de conductivité thermique, de viscosité,...) souvent évaluées à partir du calcul par moyennes statistiques du déplacement moyen des molécules d'un système comportant plusieurs millions d'atomes, elle ne donne pas accès aux propriétés électroniques et ne permette guère de simuler des réactions chimiques (on ne peut transférer des potentiels empiriques optimisés pour certains systèmes à un autre système, même « voisin »).

## 2.4. Outils MONTE CARLO et MONTE CARLO cinétique

### 2.4.1. Problématique

La problématique de base du MONTE CARLO est d'explorer parmi un nombre très important de configurations celles qui sont physiquement importantes[81]. Le tri entre telle ou telle configuration est effectué sur l'énergie  $E$ , selon une répartition de BOLTZMANN :

$$P = k e^{-\frac{E}{K_B T}}$$

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

L'information physique que pourra apporter la simulation MONTE CARLO dépend du type de mouvement effectué d'une configuration à l'autre, c. à .d :

- Soit les deux configurations n'ont pas de lien physique simple entre elles. Par exemple, on cherche à passer en un pas de deux lacunes séparées de 12,4Å à deux lacunes

premières voisines. Le coût énergétique d'une telle variation n'est pas le coût physique permettant de réaliser le mouvement, mais simplement la différence d'énergie entre les deux configurations. Dans ce cas, une simulation MONTE CARLO permet à une température donnée d'aller vers les états thermodynamiques d'équilibre du système.

- Soit les deux configurations sont reliées par un chemin physique simple, comme le mouvement élémentaire d'un interstitiel dans une position stable à une autre position stable proche. Le coût énergétique correspond au maximum du chemin reliant les deux configurations. Dans ce cas, on peut associer une durée physique à chaque événement, permettant ainsi d'avoir une évolution temporelle du système à partir d'un état initial donné.

Ce second type de simulation est appelé *MONTE CARLO Cinétique*. Nous commencerons d'abord par décrire ici le fonctionnement élémentaire d'un algorithme de *MONTE CARLO* et les changements à apporter pour effectuer une *Simulation Cinétique*.

#### 2.4.2. Générateurs des nombres aléatoires

La simulation MONTE CARLO repose sur l'existence d'un générateur de nombres aléatoires dont le prototype doit fournir des nombres issus d'une distribution uniforme. Pour que ces nombres soient vraiment aléatoires, il est nécessaire de satisfaire une infinité de critères : à la fois, la moyenne, la variance, mais aussi tous les moments de la distribution doivent être ceux d'une distribution uniforme [81].

De plus, les suites de nombres doivent être sans corrélation entre elles,...Comme les nombres sont représentés par un nombre fini d'octets en informatique, les générateurs sont forcément périodiques. Un critère nécessaire mais non suffisant est d'avoir une période très élevée. Pour des simulations avec un grand nombre de tirages, il est indispensable de s'assurer que la période du générateur reste très supérieure au nombre de tirages, mais d'autres qualités sont nécessaires, comme l'absence de corrélation entre les séquences de nombres ; l'initialisation correcte du générateur reste un point encore trop souvent négligé. Parmi les différents types d'algorithmes permettant d'obtenir des générateurs de nombres aléatoires, nous citons comme exemple l'algorithme basé sur la congruence linéaire :

$$x_{n+1} = (a x_n + c) \bmod m$$

Ce type de relation génère une suite pseudo - aléatoire de nombres entiers compris entre 0 et  $m-1$ , où  $m$  désigne la période du générateur. Parmi les générateurs utilisant cette

relation, on trouve les fonctions **randu** d'IBM, **ranf** du Cray, **ran** de Numerical Recipes, ... etc. Les périodes de ces suites de nombres vont de  $2^{29}$  (randu IBM) à  $2^{48}$  (ranf). Il est possible d'obtenir un bon générateur de nombres aléatoires uniformes, il existe plusieurs méthodes qui permettent de générer des distributions de probabilité  $f(x)$  sur un intervalle I.

## 2.5. MONTE CARLO cinétique dans une stratégie multi – échelle

### 2.5.1. Approche multi échelle

Le multi - échelle permet de faire coexister plusieurs entités de niveaux différents comme par exemple des simulations Monte-Carlo cinétique utilisant un catalogue d'évènements déterminés par *ab initio* (figure 2.2).

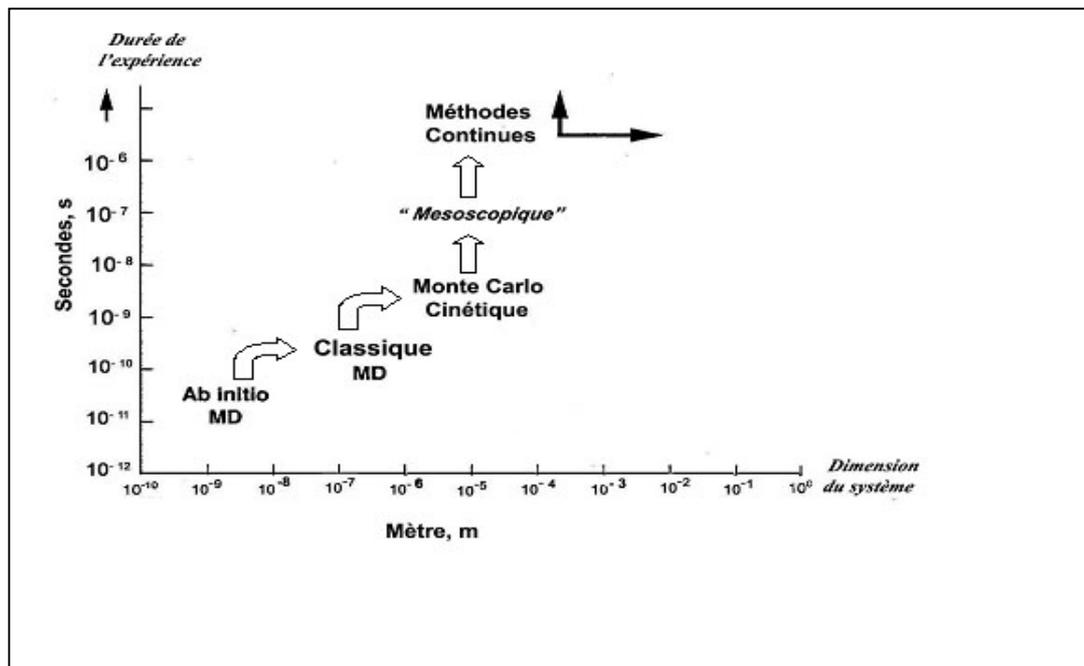


Figure 2.2 : Panoplie de méthodes de simulation numérique multi - échelle par raccordement de plusieurs modèles, entre lesquelles sont ajustés plusieurs paramètres [82-84]

L'utilisation simultanée de modèles à des échelles différentes, présente plusieurs avantages :

1. Lors de la modélisation, il est difficile de se concentrer sur tous les niveaux en même temps. Le fait d'avoir plusieurs modèles à différentes échelles permet de se focaliser sur une certaine partie du modèle, de la raffiner, puis de se tourner sur une autre, sans perte ni de cohérence, ni d'information.

2. En simulation, il est parfois trop coûteux de simuler tous les éléments de niveau le plus bas. Or, certaines parties du modèle n'ont qu'une faible influence sur la partie étudiée ; ou le fait de considérer un modèle de niveau supérieur (moins précis) ne produit pas un résultat moins plausible.
3. La simulation multi-échelle facilite la modélisation (ce qui concerne une grande partie de l'informatique), permet de simuler des systèmes beaucoup plus complexes, et autorise l'adaptation dynamique des modèles.

### 2.5.2. Application à la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si(100) par oxydation thermique du silicium

En termes de simulation à l'échelle atomique, la stratégie décidée est une stratégie multi échelle. L'idée est d'une part de disposer d'un code *ab initio* performant couplé avec un code de type MONTE CARLO cinétique et un code de dynamique moléculaire . Cette stratégie permettra de gagner plusieurs ordres de grandeurs sur les tailles des systèmes et les échelles de temps simulés.

2.5.2.1. Première Etape : constituer l'inventaire des différents mécanismes (diffusions, réactions chimiques...) par des techniques de calcul quantique DFT dite *ab initio* :

L'objectif des calculs quantiques *ab initio* est de comprendre comment s'opère la réaction d'oxydation depuis la phase gazeuse de O<sub>2</sub> jusqu'à son mode de greffage sur la surface du Si(100)<sub>2x1</sub>. L'inventaire des différents mécanismes (diffusions, réactions chimiques...) par calcul quantique ont été réalisés avec VASP. Il existe à disposition des chercheurs plusieurs codes de calcul avec des propriétés et des licences variées. *VASP* (Vienna AbInitio Simulation Package) est un code périodique qui utilise un développement en ondes planes pour les fonctions d'ondes. Il est surtout utilisé pour effectuer de la dynamique moléculaire. Il a la particularité de se baser sur des pseudo potentiels pour diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires au calcul.

2.5.2.1.1. Travaux de Y. Chabal , K. Raghavachari et A. Estève (Rutgers Univ. USA)

#### a) Cluster : modèle de calcul

La figure 2. 3. montre la disposition d'une cellule unité Si<sub>9</sub> regroupant les deux atomes d'un dimer de la surface et les sept atomes de silicium des trois couches sous-jacentes à la surface Si(100) reconstruite 2x1.

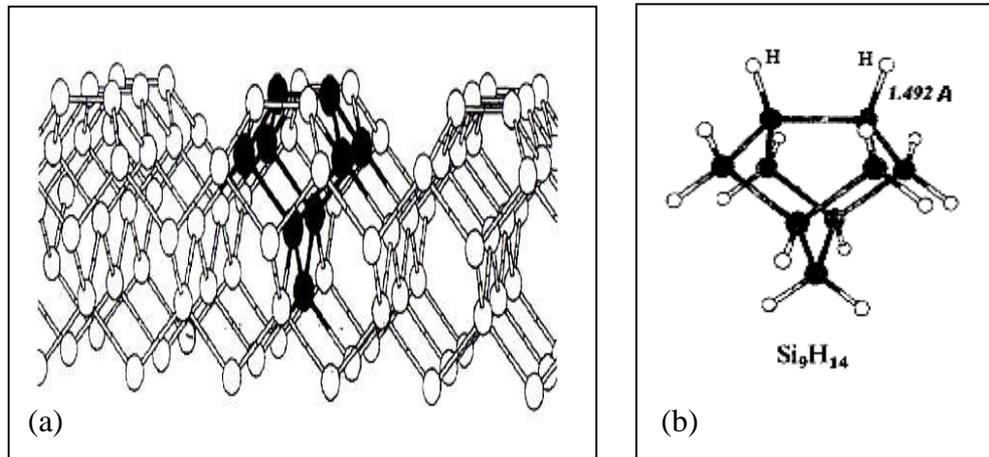


Figure 2.3 Un fragment de la surface Si(100)<sub>2x1</sub> ; (a) la disposition d'une cellule unité Si<sub>9</sub> (cluster)[87,88] ; (b) la structure de la cellule unité la plus stable Si<sub>9</sub>H<sub>14</sub> [85].

Un tel groupement d'atomes (cluster) a été utilisé avec succès par l'équipe de Y.J. Chabal[86-88] pour modéliser l'adsorption dissociative initial d'hydrogène et de molécule H<sub>2</sub>O sur Si(100)<sub>2 x 1</sub>. Ce cluster a été aussi utilisé pour modéliser l'insertion de l'oxygène dans la liaison du dimer et les liaisons sous jacentes à la surface Si(100). Toutes les liaisons pendantes du cluster Si<sub>9</sub> sont terminées par les atomes H pour éviter tout ce qui est dû à l'excès de spin ou charge. Cela donne comme résultat un cluster Si<sub>9</sub>H<sub>14</sub> (figure 2.3.) qui modélise une cellule unité de silicium hydrogéné du Si(100)<sub>2x1</sub>

#### b) Géométries optimales du cluster à chaque niveau d'oxydation

Sur la figure 2.4. sont mentionnées les géométries optimales des clusters les plus stables à chaque niveau d'oxydation. La valeur de la longueur de liaison Si-H diminue clairement avec le nombre croissant de l'oxygène dans les liaisons du Silicium avec ses premiers plus proches voisins Silicium. En effet la longueur de la liaison Si-H est 1.492Å pour un Si non oxydé, 1.489Å pour un Si ayant un oxygène, 1.481Å pour un Si ayant deux oxygènes, et pour un Si ayant trois oxygènes, la longueur de la liaison Si-H est située entre 1.465 et 1.466 Å. Cela a des conséquences sur la fréquence de vibration de Si-H qui augmente avec le nombre croissant de l'oxygène dans les liaisons profondes « back bonds » du silicium. Quant aux longueurs de liaison Si-O, la figure 2.4 montre une tendance pour les plus courtes longueurs de liaison avec le nombre croissant de l'oxygène dans les « back bonds ». Les valeurs se situent entre 1.64 Å et 1.68 Å.

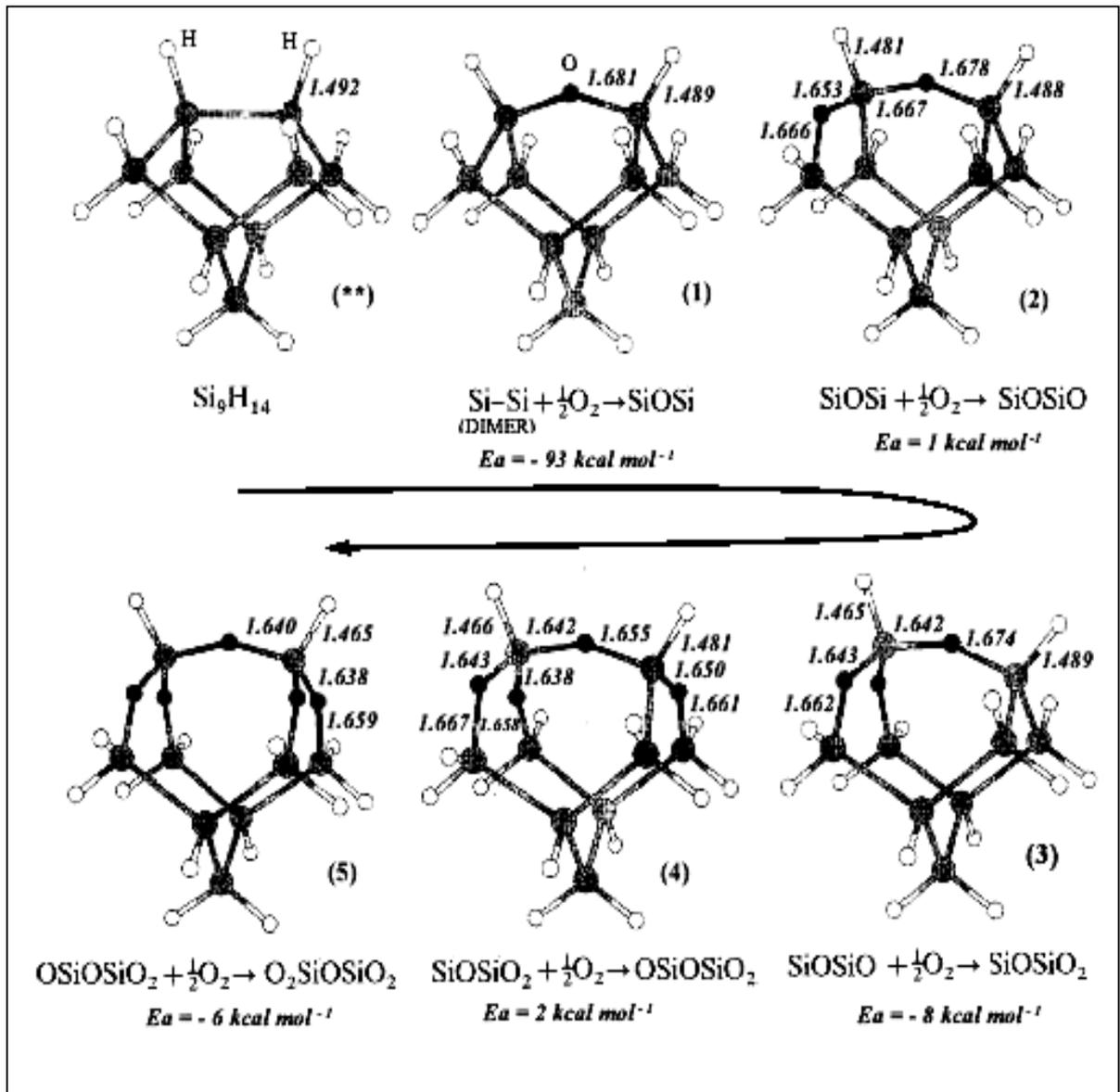


Figure 2.4 : Les six configurations stables de la surface Si(100)\_2x1 avec les longueurs de liaisons (exprimées en angström) à chaque niveau d'oxydation[85]

La Comparaison des énergies des réactions donne des informations sur leurs relatives forces de liaisons et leurs stabilités thermodynamiques. L'énergie de la réaction pour l'insertion d'un atome d'oxygène seul dans la liaison du dimer peut être évaluée à partir de la réaction chimique. L'énergie exothermique de cette réaction ( $-93 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) est en grande partie due à la valeur élevée de la force de liaison du pont Si-O-Si par comparaison aux forces de liaison Si - Si et la moitié de la liaison Si = Si.

### 2.5.2.1.2. Travaux de A. Estève, M. Djafari Rouani et D. Estève (Laas-cnrs)

L'objectif des calculs développés principalement par A. ESTEVE [89-91] est de déterminer la structure de l'équilibre en minimisant l'énergie totale du système. Les calculs sont basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Dans cette théorie, l'énergie totale d'un ensemble d'atomes est une unique fonctionnelle de la densité d'électron dans l'état de base. L'approximation principale est alors le gaz d'électron qui est inconnu quand on considère un système où la densité de charge est fortement inhomogène.

Les potentiels d'attraction électron-ion sont réduits par les potentiels répulsifs de l'électron de la valence et l'électron du coeur menant donc au dit le pseudo potentiel, avec les pseudo fonctions d'onde comme fonction propre. Ces auteurs utilisent un pseudo potentiel type *Kleinmann et Bylander* et le gradient de l'approximation corrigé (CGA) pour le terme de la corrélation d'échange et un ensemble de base d'onde plane (plane wave basis set) pour les pseudo fonctions d'onde.

#### a) Slab (approche périodique) : modèle de calcul

La surface Si(100) reconstruite 2x1, passivée hydrogène, est le modèle utilisé par cette équipe dans les calculs *ab initio* pour la recherche des positions préférentielles de l'oxygène moléculaire et atomique sur la surface. Les calculs sont basés sur la théorie de densité fonctionnelle par une méthode du pseudo potentiel. Les résultats préliminaires concernent la réaction de l'oxygène atomique et moléculaire avec les deux zones : dimers et canaux (figure 2.5). Pour chaque zone, un emplacement de départ est testé pour l'oxygène atomique, Ces deux places de départ mènent à deux processus de l'oxydation différents, cela devrait avoir une influence sur la structure de la première monocouche de l'oxyde.

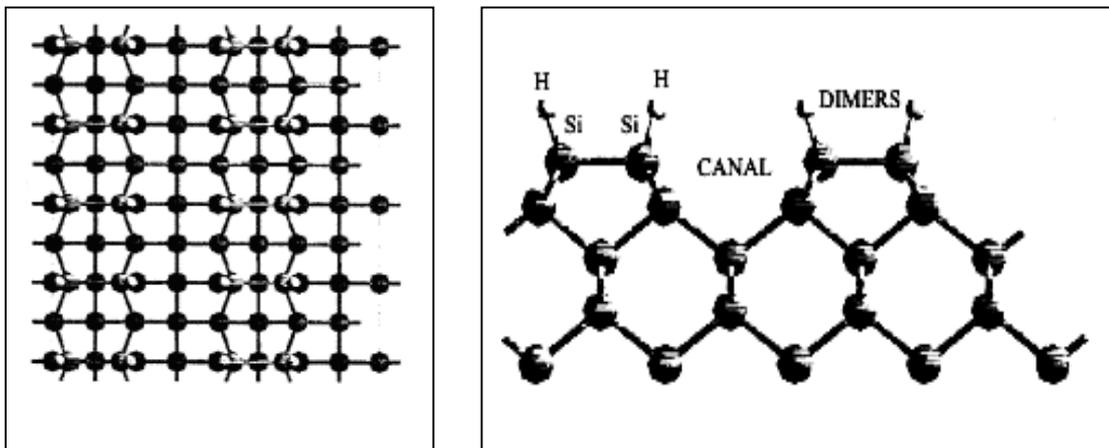


Figure 2.5 : Vue de dessus (à gauche) et vue de coté (à droite) de Si(100 ) reconstruit 2x1 et les liaison pendantes sont passivé par l'hydrogène [90].

### b) Sites favorables pour l'atome d'oxygène sur la surface

Selon les travaux de A. ESTEVE et al. [90], seuls les états physisorbés ont été trouvés pour l'oxygène moléculaire. Quant à l'oxygène atomique, la réaction de l'oxydation s'est produite, dans deux emplacements préférentiels différents : le premier emplacement correspond aux liaisons Si-H des dimers de la surface hydrogénés qui se sont brisés pour former le brin Si-O-H (Figure 2.6. b) ; et le deuxième emplacement étudié correspond au cas où l'atome de l'oxygène est placé sur le haut du canal couvert par la reconstruction 2x1.

La figure 2.6 montre bien que lorsque l'oxygène atomique est sur le dimer hydrogéné, le processus de l'interaction est très local entre l'oxygène et la plus proche liaison Si-H. Le résultat est une oxydation directe de la liaison Si-H (Figure 2.6. b). Pendant la minimisation, il n'y a aucune distorsion de la surface. L'atome d'oxygène oxyde la liaison Si-H "*pacifiquement*". La longueur des liaisons Si-O et O-H dans Si-O-H sont 1.62 Å et 0.94Å, respectivement. Donc l'hydrogène tend à rendre passive les dimers de la surface.

Selon ces auteurs, l'oxygène est attiré par la deuxième couche du silicium qui constitue le canal de la surface. Il y a un processus de cassure de liaisons Si-Si et les deux atomes du silicium réagissent avec l'atome d'oxygène (figure 2.6.c). Deux liaisons Si-Si qui sont sur l'axe Si-O sont brisées. Le réseau du silicium se déplace vers l'oxyde local, très rapidement, en perdant son ordre cristallin. Cette procédure de l'oxydation est spontanée et n'a besoin d'aucune énergie d'activation.

Expérimentalement, aussi bien sur la surface (100) que (111), il est supposé avoir plus de réactivité sur les liaisons des couches sous jacente à la surface «the backbonds» que sur les liaisons pendantes saturées.

Les expériences HREELS étudient l'oxydation initiale de la surface du silicium terminée par l'hydrogène. L'oxydation des couches sous jacentes à la surface est observée alors que les liaisons O-H sur les dimers de la surface sont considérées dû à la molécule H<sub>2</sub>O résiduel, dans la phase gazeuse, qui à température ambiante se décompose. Ces calculs montrent que les liaisons Si-O-H peuvent être formées par insertion directe de l'oxygène dans une liaison Si-H.

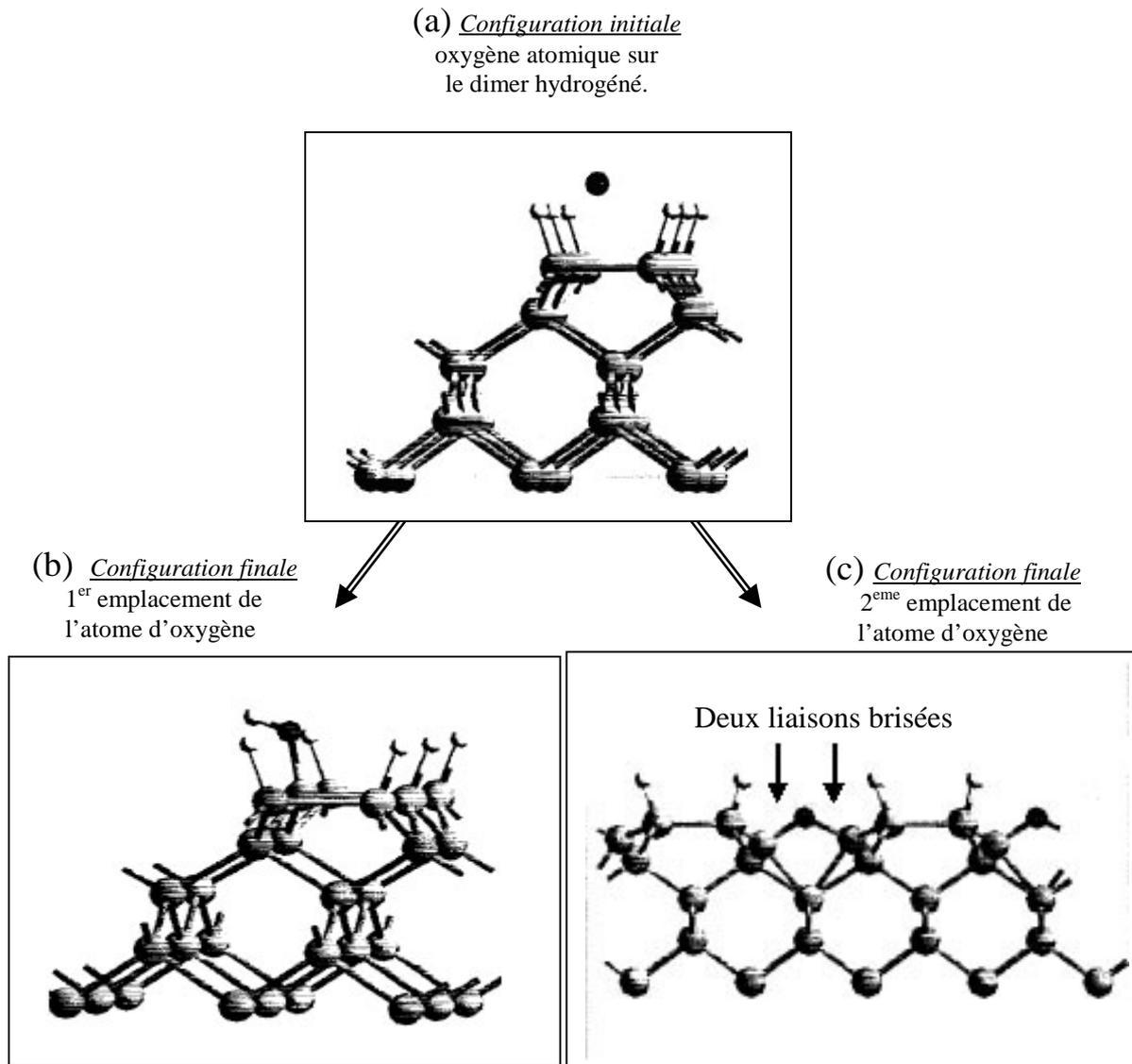


Figure 2.6: (a) Oxygène atomique sur le dimer hydrogéné ; (b) Oxydation d'une liaison Si-H par l'oxygène atomique; (c) Oxydation de la couche sous-jacente à la surface [90].

#### 2.5.2.1.3. Travaux de N.Richard, A.Estève, MD. Rouhani et D. Estève (Cea/Laas)

Le travail de N. Richard, A.Estève, et al [95] vise deux problèmes:

- compléter l'image théorique correspondant aux configurations calculées aux nouvelles structures identifiées expérimentalement ;
- dériver des règles générales de la chimie un nouveau processus pour réaliser des simulations

Les calculs sont exécutés avec un utilitaire à base de la DFT ( Density Functional Theory) dans l'approximation GGA (Perdew-Wang) utilisant code VASP, une onde plane

et les pseudo potentiels . Les pseudo potentiels de silicium et oxygène utilisés ici sont des pseudo potentiels introduits par Vanderbilt [92].

#### a) Les chemins de réaction de la molécule d’oxygène sur la surface

D'un point de vue modélisation, les chemins de la dissociation ont été proposés dans le passé [93, 94]. Divers cas d'adsorption de la molécule  $O_2$  sur la surface  $Si(100) 2 \times 1$  ont été envisagés par calculs *ab initio*.

Les résultats préliminaires des calculs, illustrés par la figure 2.7, concernent les deux chemins de la réaction chimiques possibles pour la dissociation de la molécule  $O_2$  sur la surface  $Si(100)-(2 \times 1)$  et ensuite une incorporation de ses atomes d'oxygène dans les liaisons Si-Si (Figure 2.7.B). D'autres chemins de réaction ont été testés pour l'oxygène moléculaire (Figure 2.7.A et 2.7.C) où seuls les états physisorbés de la molécule ont été observés.

Les chemins et les énergies associées, incluant les barrières d'activation, sont détaillés sur la figure 2.8. Les différents chemins de basses barrières pour la dissociation directe de la molécule d'oxygène, en top des configurations à oxyder, dépendent de l'emplacement initial de la molécule sur la surface.

2.5.2.2. Deuxième Etape : les mécanismes élémentaires sont introduits dans le simulateur phénoménologique de type MONTE CARLO cinétique pour réaliser les simulations de procédés technologiques de croissance par CVD et/ou ALD :

La méthode de MONTE CARLO cinétique employée consiste à effectuer une exploration de l'espace des configurations accessibles au système soumis à des conditions thermodynamiques particulières. Mon séjour effectué au LAAS-CNRS à Toulouse, m'a permis de participer au travail de cette équipe, en apportant une contribution au développement de simulation par la méthode de Monte Carlo Cinétique appliquée à l'oxydation thermique et sèche du silicium, déjà mis en oeuvre dans sa 1<sup>ère</sup> version, par A.Estève [7].

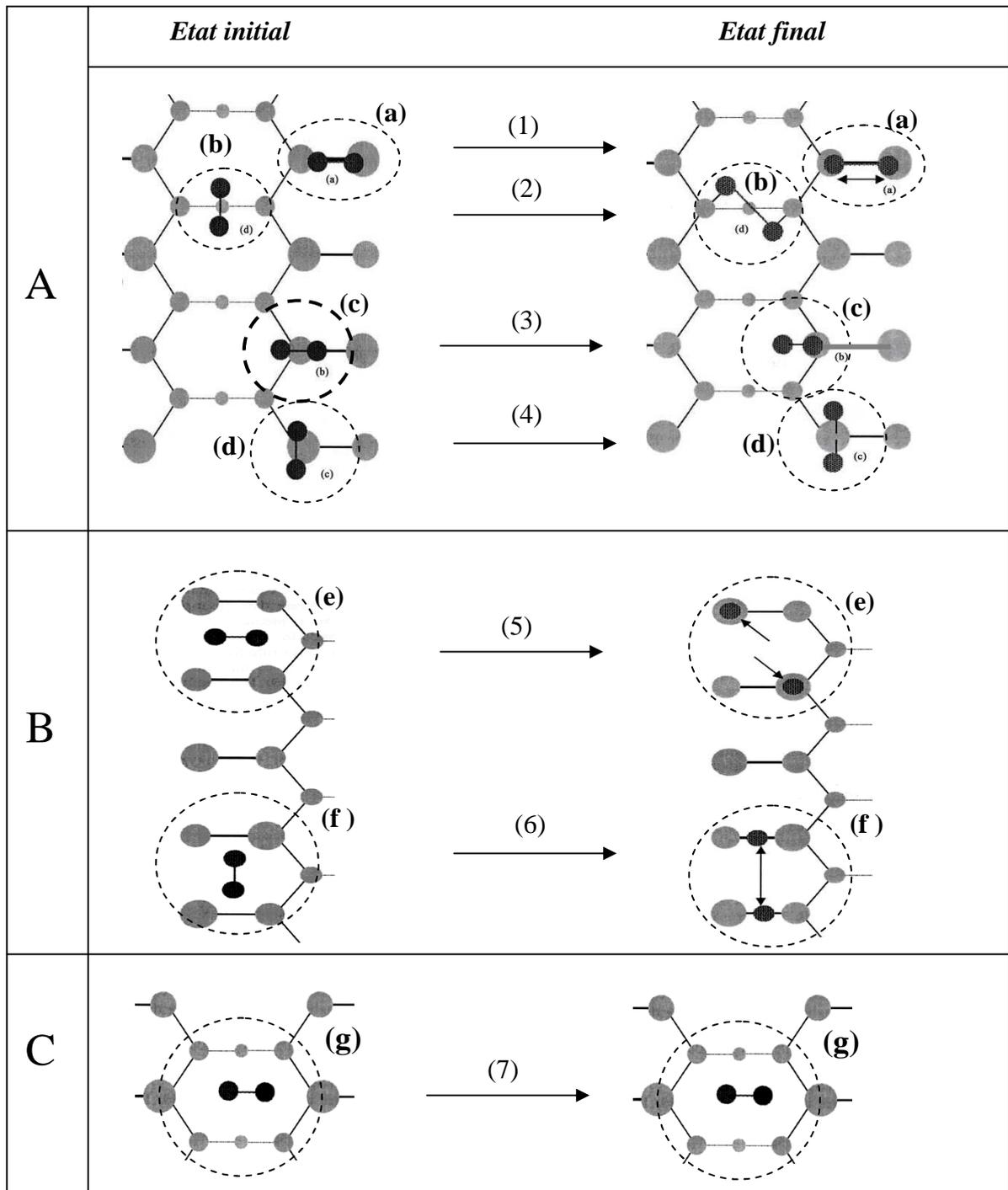


Figure 2. 7 : Schémas des différents modes d'adsorption de la molécule  $O_2$  sur les sites de silicium en fonction de son emplacement initial sur la surface  $Si(100)2 \times 1$ , résultats obtenus par N. Richard et A. Estève [95], utilisant les calculs ab initio à base de la DFT.

(Les cercles noirs représentent l'oxygène. Le silicium en surface est schématisé par un grand cercle gris et ceux en volume par des petits cercles variant en fonction de la profondeur).

(A) Quatre emplacements initiaux de  $O_2$  sur  $Si(100)_2 \times 1$  entraînant, par adsorption, une faible déformation géométrique de la molécule adsorbée.

(B) Deux emplacements initiaux de  $O_2$  sur  $Si(100)_2 \times 1$  entraînant, par adsorption, une dissociation de la molécule adsorbée.

(C) Un emplacement initial de  $O_2$  sur  $Si(100)_2 \times 1$  entraînant une adsorption sans aucune déformation de la molécule adsorbée.

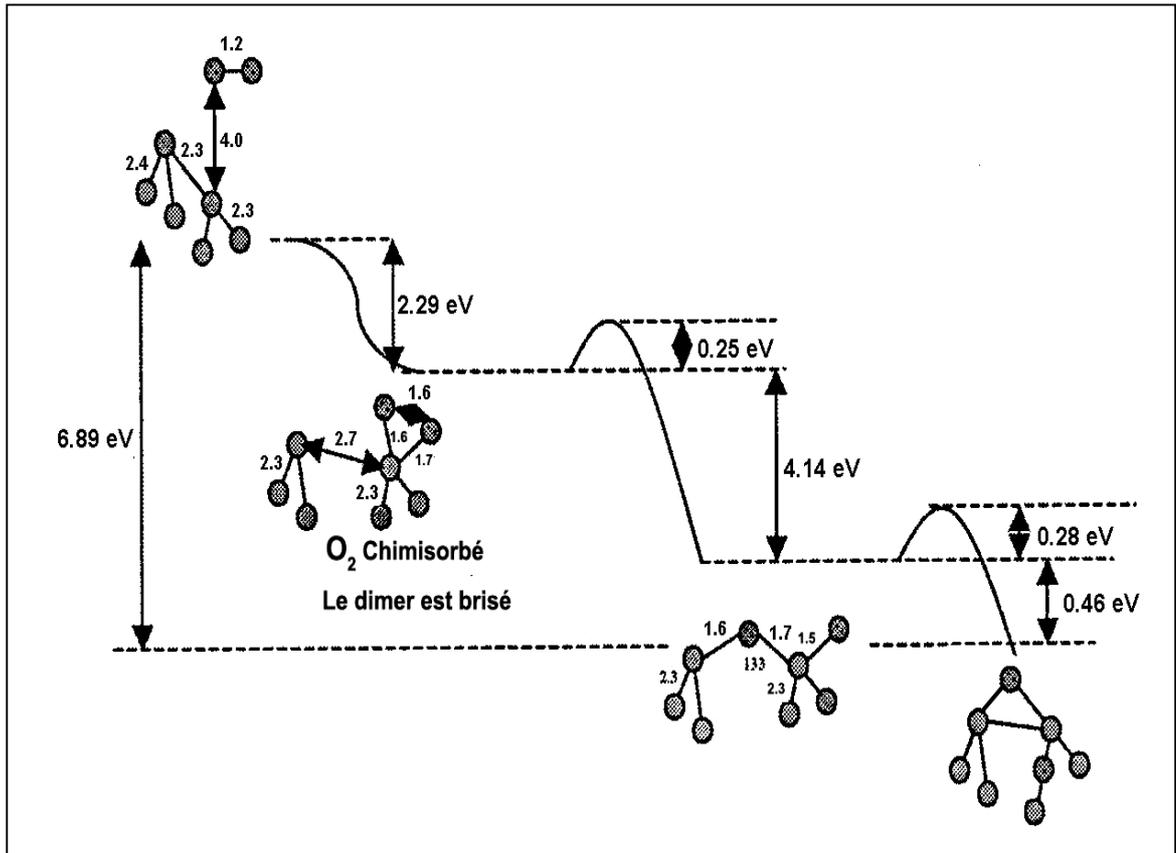


Figure 2.8 : Diagramme énergétique relatif aux différents chemins de réaction de  $O_2$  sur  $Si(100)_{2 \times 1}$  et de l'incorporation de ses fragments (atome O) dans les liaisons Si-Si. (Les énergies sont exprimées en eV et les longueurs de liaison en Angstrom[95]).

Le but de l'étude était de valider la méthode de simulations semi atomique appliquées aux processus de diffusion de l'oxygène sur le silicium, et d'enrichir le code existant du simulateur OXCAD par des renseignements fournis aussi bien par des calculs plus précis (voir 1ere Etape) que par des expériences réalisées par des collaborateurs au LPPT – ORSAY et au BELL Lab. (USA). Ma part de contribution à ce simulateur « OXCAD » sera développée en détail dans le prochain chapitre.

2.5.2.3. Troisième étape : parallèlement, des modèles macroscopiques de types cinétiques chimiques seront aussi développés sur la base des mécanismes microscopiques.

Le modèle s'appuiera sur les mécanismes définis et validés par les deux premières approches (Etape 1 et 2) et sur la théorie de la cinétique chimique des différentes concentrations d'espèces présentes dans le processus d'oxydation à travers d'un système d'équations différentielles qui gèrent leurs évolutions temporelles. De ce point de vue, les

deux points clés sont d'une part de disposer d'outils numériques très performants à chaque échelle et d'autre part de pouvoir effectuer concrètement un couplage d'échelles performant selon la figure 2.2.

## 2.6. Conclusion

Bien que les méthodes macroscopiques soient satisfaisantes pour plusieurs applications, ces modèles présentent un inconvénient majeur par rapport aux modèles particuliers : ils ne rendent pas bien compte des phénomènes gouvernant le fonctionnement des composants, dès que leur taille passe sous la barre du micron (structures dites submicroniques). Cependant, la vision fine du fonctionnement des dispositifs en micro et nanotechnologie, qui en résulte, se fait au prix de l'accroissement des besoins en mémoire et en puissance de calcul, et de temps d'exécution prohibitifs. En temps de calcul, la méthode de MONTE CARLO est la moins coûteuse car, selon la figure 2.1, c'est une simulation qui ne nécessite pas le calcul des forces qui agissent sur les molécules à chaque itération, et reste particulièrement une simulation très riche en information (figure 2.2). Elle repose sur une hiérarchie de modèle physique adaptée à l'étude du système, en raison de la disponibilité des données, bien souvent à différentes échelles (liste des événements obtenus par calcul à base de la DFT, conditions thermodynamiques expérimentales, ...), permettant d'atteindre des degrés de précision très élevés dans la compréhension des phénomènes. Les détails du modèle de simulation à l'échelle atomique de l'oxydation thermique du silicium, par l'application de la méthode de MONTE CARLO cinétique, feront l'objet du prochain chapitre.

## **CHAPITRE 3**

### **DÉVELOPPEMENT D'UN LOGICIEL MONTE CARLO CINÉTIQUE « OXCAD »**

#### 3.1. Introduction

Le monde du logiciel change. C'est un fait que les développeurs doivent avoir à l'esprit pour modéliser des systèmes qui soient capables de changer à tous les moments, que ce soit des changements de besoins scientifiques ou technologiques. Heureusement, nous avons à notre disposition de nombreux outils (mathématiques et informatiques) pour modéliser les systèmes et permettre à ces mêmes systèmes de s'adapter rapidement, tout en réduisant l'impacte négatif que ces changements nous imposent.

Dans ce chapitre nous allons décrire notre modèle de simulation de l'oxydation thermique du silicium. Pour cela, seule une compréhension approfondie des phénomènes entrant en jeu au cours de l'étape de l'oxydation, va nous permettre d'établir la liste des événements et des configurations constituant le modèle.

Parce que la construction d'un logiciel de simulation passe avant tout par un compromis entre la réalité physique et la rapidité d'exécution des simulations, nous expliquerons quels ont été les choix dans les simplifications de nos équations. Nous finirons le chapitre par discuter des compléments à réaliser pour continuer d'une part à améliorer ce modèle et d'autre part pour nous permettre la validation d'une plus grande diversité de phénomènes physiques intervenant dans l'ensemble de la réalisation.

#### 3.2. Maillage de la Structure Si (100)

La qualité du maillage utilisé en simulation est cruciale pour la convergence de la simulation et la validité de la solution. Ce paragraphe présente une méthodologie pour générer des maillages de calcul à partir d'une structure cristallographique donnée.

##### 3.2.1. Notion de Maille Cristalline

En cristallographie, la maille est la plus petite partie cristalline qui caractérise l'organisation spatiale des atomes dans le cristal. Qu'elles soient primitives ou multiples, les mailles sont

toujours des parallélépipèdes (polyèdres à six faces parallèles deux à deux) construits sur trois vecteurs **a**, **b**, **c** orientés respectivement suivant les directions [100], [010] et [001]. Les angles formés par ces vecteurs sont désignés par  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

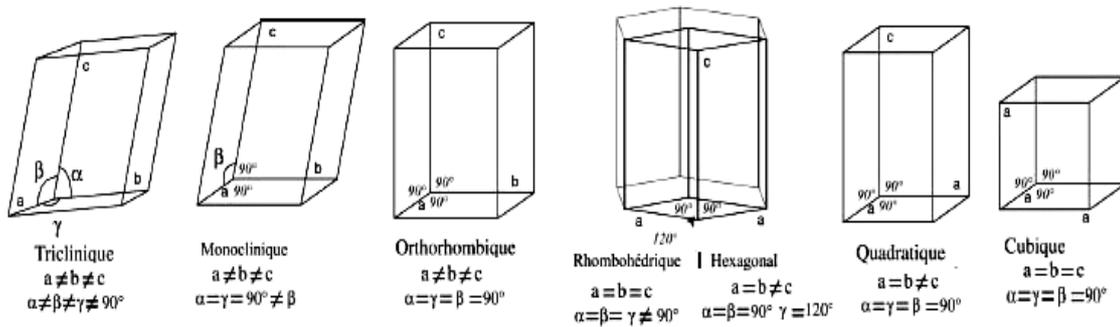


Figure 3. 1 : Différentes formes de mailles des systèmes cristallins de Bravais [96]

Dans la maille de silicium (Figure 3.2.a), chaque atome de silicium forme des liaisons tétraédriques en liant les quatre électrons de valence de sa couche électronique périphérique avec ceux des quatre voisins les plus proches. Ce sont ces liaisons covalentes qui sont responsables de la création du cristal de silicium.

### 3.2.2. Notion de Site Tétraédrique

La notion de *site tétraédrique* peut être aussi déduite à partir de la description de la structure du cristal de silicium en terme groupe d'atomes A et B (Figure 3.2.a). En effet, cette structure de type diamant est aisée à décrire si l'on répartit artificiellement les atomes en deux groupes A et B tels que tout atome de A ne soit jamais lié qu'à un atome de B et inversement.

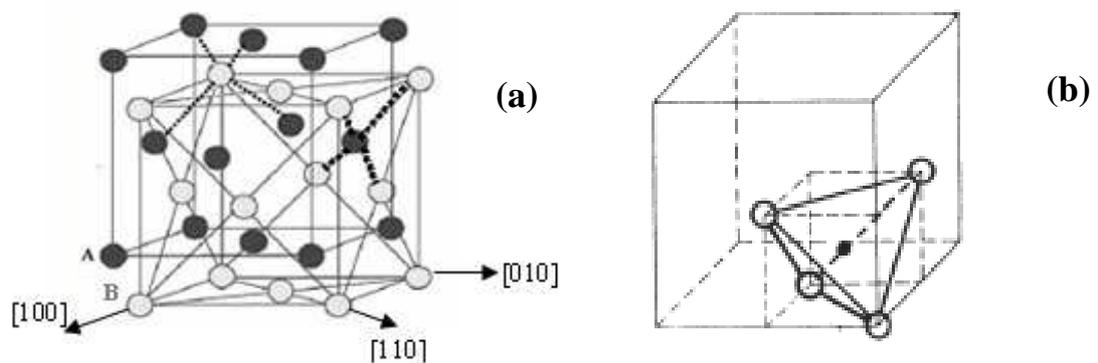


Figure 3. 2 : (a) : Structure diamant de la maille conventionnelle du silicium, construite à partir de deux réseaux cubiques à faces centrées. (b) : schéma des liaisons tétraédriques au sein de la structure diamant [96].

Tous les atomes de silicium qu'ils soient du groupe A ou B ont exactement le même entourage : quatre voisins aux sommets d'un tétraèdre. C'est cette disposition qui fait que l'on nomme *site tétraédriques* les emplacements occupés par les atomes d'un groupe dans le réseau de l'autre (Figure 3.2).

### 3.2.3. Projection et simplification sur le plan (100) de la structure du silicium

Notre simulation à l'échelle atomique prend en compte l'orientation Si (100) pour étudier la diffusion des atomes d'oxygènes dans des arrangements d'atomes de silicium en surface et en volume. La figure 3.3 montre une représentation plane d'une *maille élémentaire*, sur le plan de

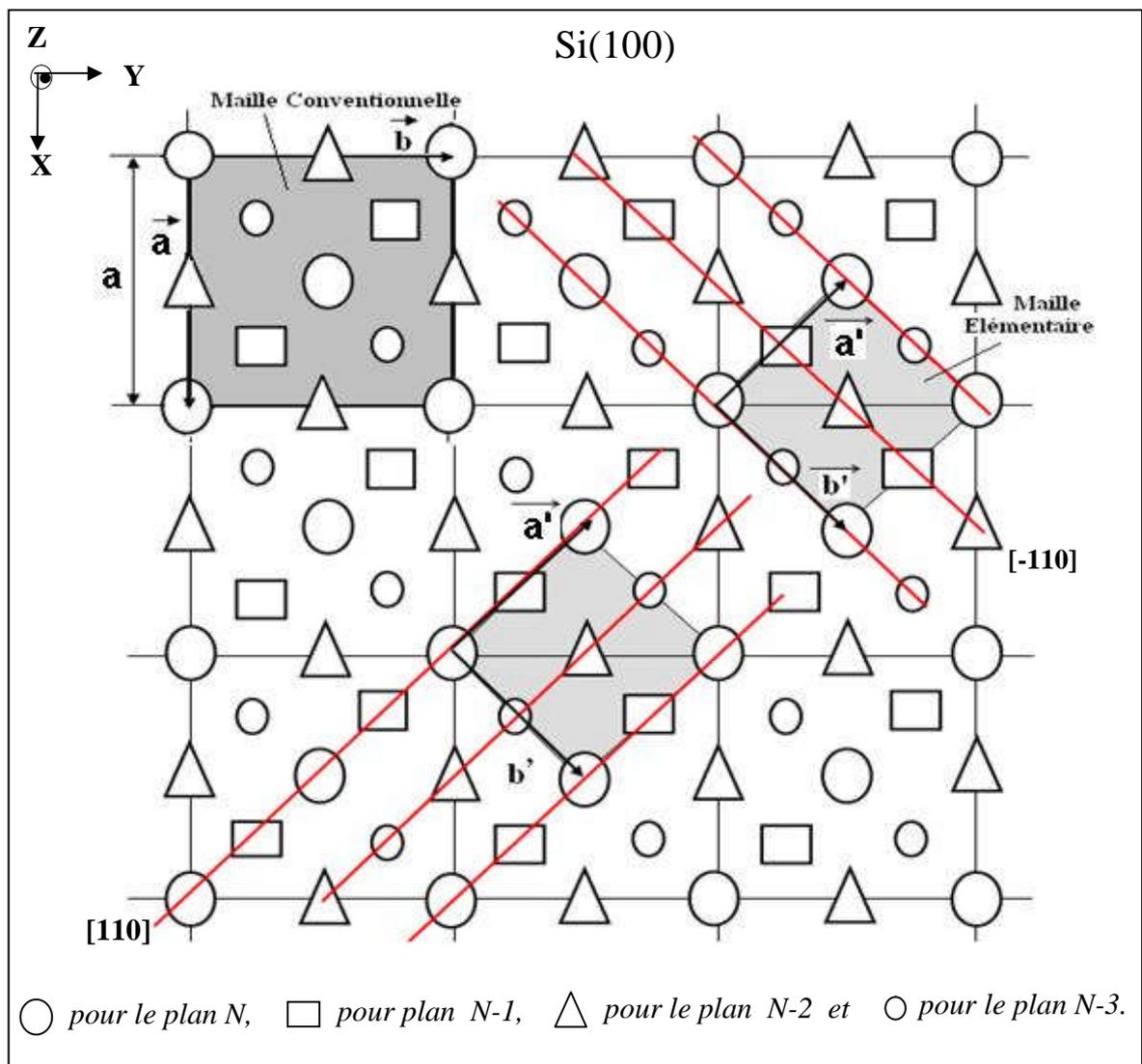


Figure 3. 3 : Projection sur le plan (100) de la structure cristalline du silicium de paramètre de maille a. La période, le long de la direction [100], est de 4 plans de silicium dont les atomes sont schématisés par les symboles :

projection (100) , comme étant la maille de la plus basse multiplicité possible qui rend compte au mieux de la symétrie d'orientation de la structure étudiée.

On peut encore simplifier cette représentation reproduite sur la figure 3.4.a en introduisant la notion de *cellule* qui est très semblable à celle de la maille avec la seule différence qu'une cellule fait apparaître l'emplacement des motifs, dits nœuds en cristallographie, au lieu des atomes eux-mêmes. Le fil conducteur de cette démarche proposée est de réduire la quantité d'information à manipuler sur machine en créant un ensemble de représentations simplifiées des données initiales, tout en préservant au mieux les caractéristiques du modèle étudié[97].

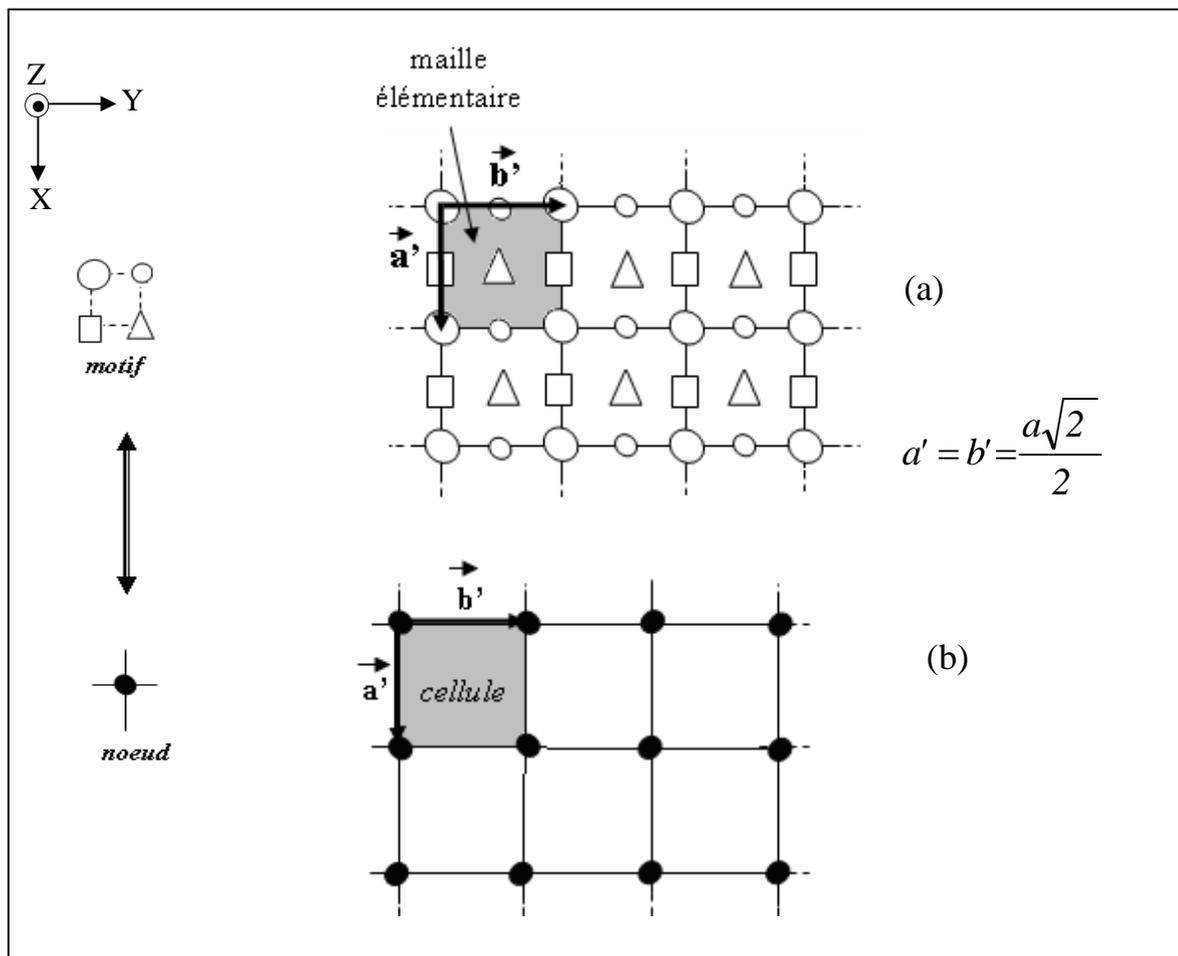


Figure 3.4 : (a) Maille construite à partir de la maille élémentaire par translation des vecteurs de base  $a'$  et  $b'$ . (b) super cellule construite à partir d'une cellule élémentaire par translations des vecteurs de base  $a'$  et  $b'$  [97, 98].

### 3.2.4. Système de numérotation du maillage

Après avoir créé un maillage du Si(100), nous allons alors choisir un système de numérotation à affecter aux nœuds. Il s'agit d'une numérotation par bande en ordre ascendant, comme le montre la figure 3.5. Tout nœud est ainsi repéré par un doublet  $(Z, j)$  où  $Z$  désigne le numéro de la couche étudiée et  $j$  la position du nœud sur cette couche. Par ailleurs, sur la représentation plane de la figure 3.5, un nœud  $j$  de la couche  $Z$  possède quatre *proches voisins* de coordonnées :  $(Z, j \pm 1)$  et  $(Z, \text{BORNE} \pm j)$ . En 3D un nœud  $(Z, j)$  a six *plus proche voisins* de coordonnées  $(Z, j \pm 1)$ ,  $(Z, \text{BORNE} \pm j)$  et  $(Z \pm 1, j)$ .

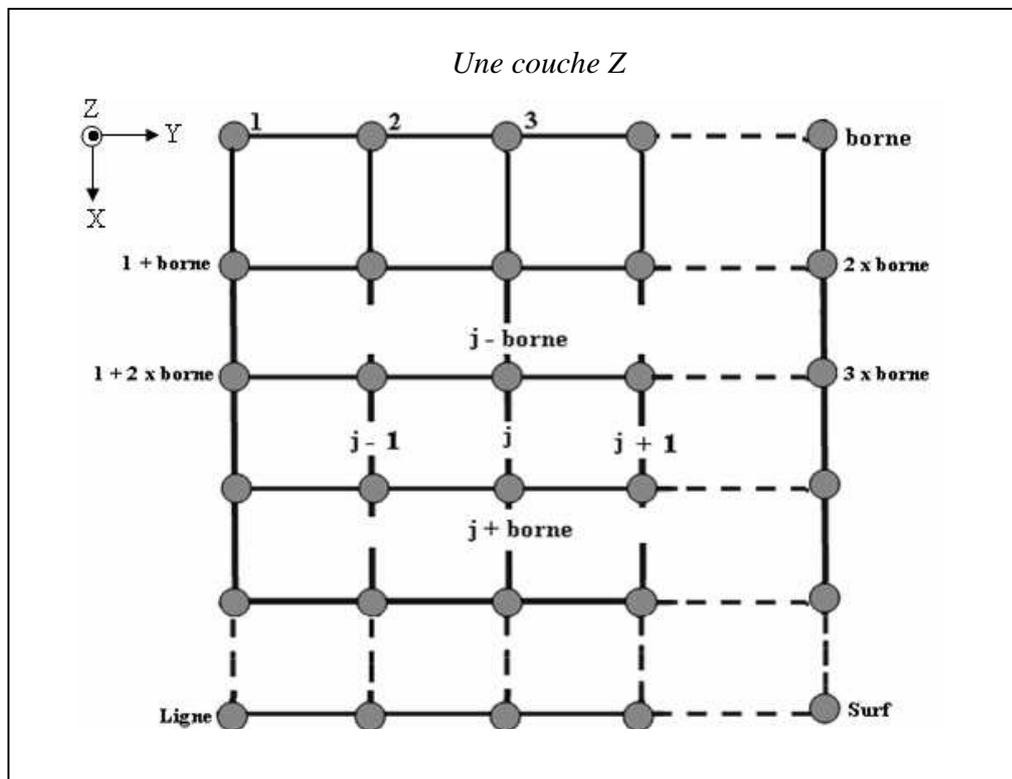


Figure 3. 5: Tout nœud (cercle plein en gris) est repéré par un doublet  $(Z, j)$  où  $Z$  désigne le numéro de la couche et  $j$  le numéro du nœud sur cette couche (plan XY).

Cette opération consiste à faire en sorte que le calcul par simulation MONTE CARLO s'opère avec un espace mémoire minimum obtenu par réduction du nombre de coordonnées et l'introduction de variable de voisinage. Les détails sur la détermination des plus proches voisins sont donnés dans l'appendice B.

### 3.2.5. Conditions aux limites périodiques

D'une façon générale, les systèmes que l'on peut simuler sont de taille finie. Le nombre maximum d'atomes que l'on peut envisager dans une simulation est de l'ordre de quelques millions. Cette taille est exceptionnelle et supérieure, d'au moins deux ordres de grandeur, aux tailles des systèmes couramment simulés. Ce sont la capacité mémoire et la puissance des ordinateurs qui limitent cette taille. Il existe de nombreuses propriétés qui sont difficiles ou impossibles à étudier sur des systèmes de taille réduite. Le meilleur moyen de contrôler les effets de taille est de prendre une géométrie de boîte de simulation compatible avec les conditions aux limites périodiques. Par exemple, un réseau cubique à trois dimensions peut être simulé par une boîte cubique. Dans notre cas, pour conserver les propriétés du cristal infini, le cristal est en quelque sorte découpé en sections identiques, et le calcul de simulation peut porter sur une seule section, avec les conditions aux limites périodiques dans les directions latérales x, y. La figure 3.6 montre ce principe par le fait que lorsqu'un atome sort de la section étudiée, un atome y rentre par le coté opposé.

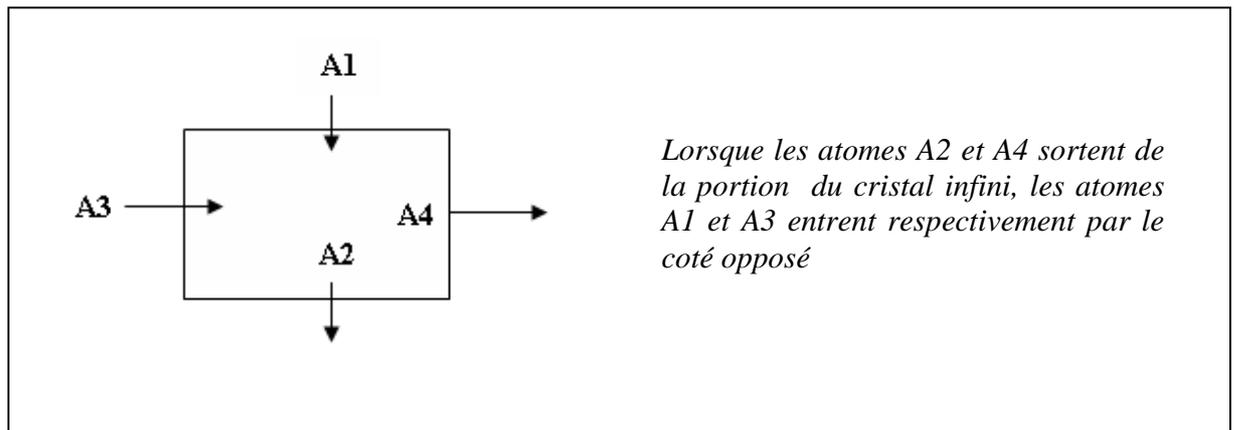


Figure 3. 6 : Schéma montrant les conditions aux limites périodiques caractérisées par des sauts entrant et sortant dans une section du cristal infini [99].

Dans notre simulateur, nous avons maintenu les deux dernières couches en profondeur, dans la direction z, fixes sans réaction d'oxygène avec le silicium. Notamment, ceci permet de certifier lors de la diffusion d'oxygène dans le réseau de silicium, qu'une couche mince de matériau (épaisse de quelques monocouches) ne se transperce pas.

### 3.2.6. Surface reconstruite Si(100)\_2x1

Les effet de reconstruction en surface sont très importants du faite des liaisons pendantes qui ont tendance à créer de nouvelles liaisons superficielles conduisant à une reconstruction locale. La symétrie de la couche superficielle se trouve alors modifier à la suite de petits déplacements  $\pm \varepsilon$  des atomes du plan de la surface, dans la direction  $\vec{b}'$ , ce qui crée une surface bidimensionnelle, deux fois plus longue que celle du volume dans une direction cristallographique principale ( $b_r' \approx 2b'$ ) et identique le long de l'autre direction ( $a_r' \approx a'$ ), comme le montre la figure 3.7

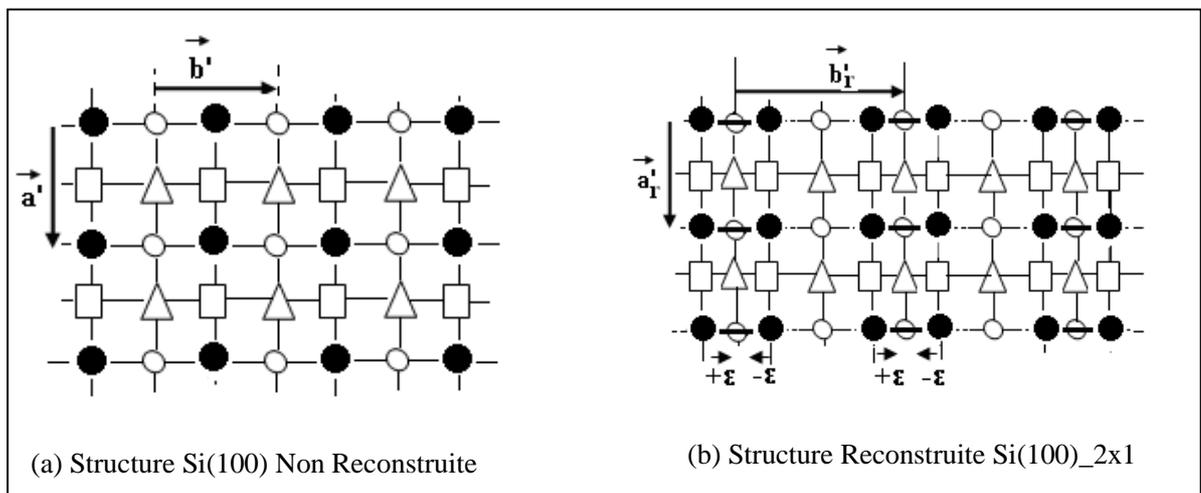


Figure 3. 7: La face (100) du réseau de silicium obtenue par cristallographie de surface LEED. Paramètres de maille de la surface reconstruite Si(100)\_2x1 sont :  $b_r' = 4.57 \text{ \AA}$  et  $a_r' = 2.35 \text{ \AA}$

La figure 3.7 montre la reconstruction ( 2 x 1 ) de la face (100) du silicium : le plan externe consiste en des dimères et le déplacement de chaque atome de cette surface , dans la direction appropriée , est défini par un élément de la matrice de déplacements  $\Delta U$  :

$$\Delta U(z, j) = \begin{cases} +\varepsilon & \text{si } z \equiv \text{surface}, j = 2n - 1 \\ -\varepsilon & \text{si } z \equiv \text{surface}, j = 2n \\ 0 & \text{si } z \neq \text{surface} \end{cases} \quad n : \text{entier non nul}$$

où j désigne la position de l'atome sur la couche z.

### 3.2.7. Orientation des brins sur les différentes couches de silicium [97]

#### 3.2.7.1. Types de la couche et du site

Toute succession de couches, assemblées de façon à ce que les atomes soient contraints à occuper un minimum d'espace, réalise un assemblage compact. La figure 3.8 montre la structure du réseau de silicium comme une suite indéfinie du quadruplet : 1-2-3-4 de couches compactes normales à la direction [100]. Le tableau 3.1 donne l'ensemble des dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de silicium pris en compte dans notre simulateur.

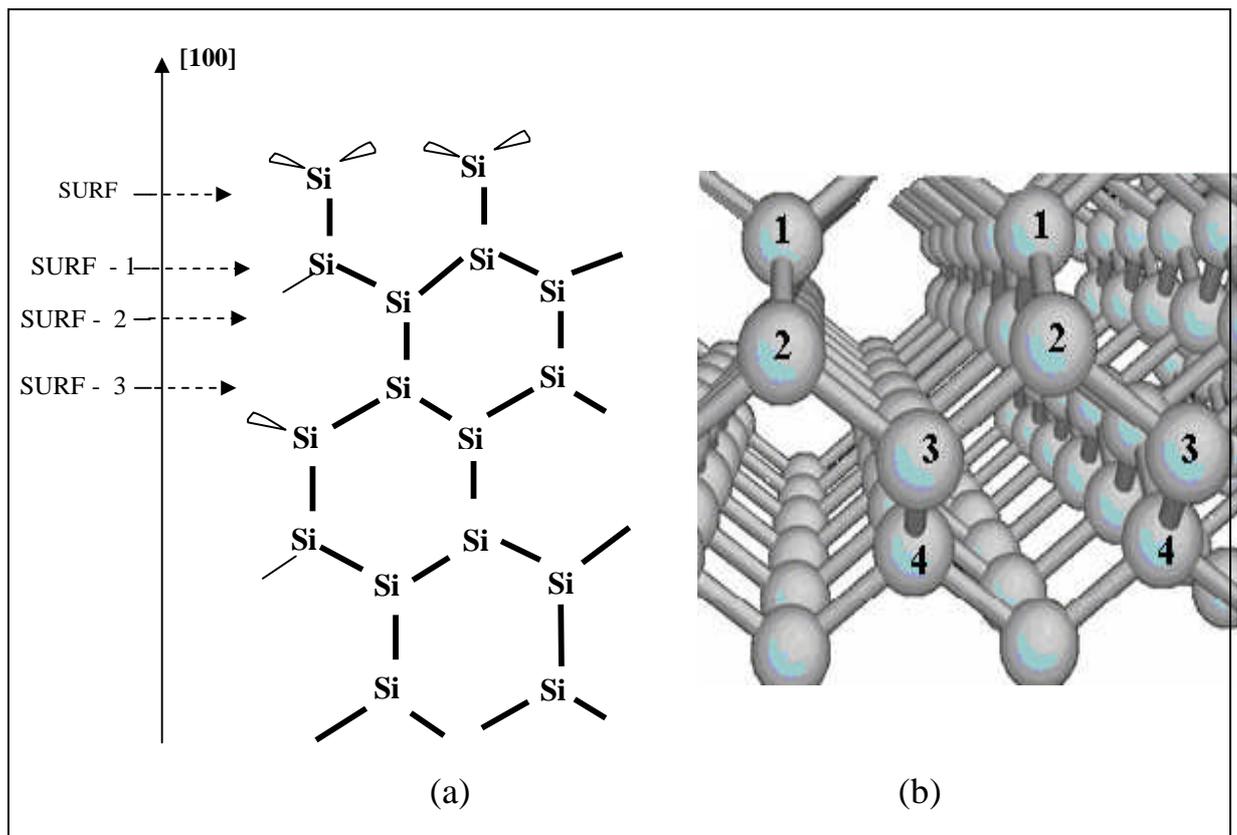
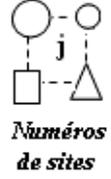
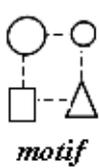


Figure 3. 8 : Enchaînement des atomes de silicium dans un assemblage compact de couches de périodicité quatre (a) schéma en 2D (b) Vue en 3D.

Autrement dit, il existe quatre possibilités d'arrangement compact des atomes de silicium suivant l'orientation de leurs liaisons tétraédriques dans l'espace. Les atomes d'une même couche ont la même orientation des liaisons. Les atomes de la couche sous-jacente présentent une orientation des liaisons déduites de la première par une rotation de  $\pi/2$  autour de leur axe de symétrie normale au plan (100) (voir Appendice C)

Tableau 3.1 : Les quatre dispositions spatiales des liaisons tétraédriques des atomes de silicium vue dans la direction [100] sur chacune des couches en assemblage compact : 1-2-3-4

Type de couche et site	Configuration en 3D du Site « j »	Configuration en 2D du Site « j »	Liaisons avec les 1 <sup>er</sup> Proches Voisins	Formulation des Interactions en terme de brin ( i, j )
1				<p><u>Liaisons pendantes :</u>                      brin3(1, j)=0 (atome 1)                      brin4(1, j+1)=0 (atome 2)</p> <p><u>Dimérisation (atomes 1-2)</u>                      brin4 (1, j)=brin3(1, j+1)=D</p> <p><u>Atome 1 avec les voisins</u>                      brin1 (1, j)=brin4(2, j-1)=L<sub>Si-Si</sub>                      brin2 (1, j)=brin3(2, j)=L<sub>Si-Si</sub></p>
2				<p>brin1 (2, j)=brin4(3, j)=L                      brin2 (2, j)=brin3(3, j+1)=L                      brin3 (2, j)=brin2(1, j)=L                      brin4 (2, j)=brin1(1, j+borne)=L</p>
3				<p>brin1 (3, j)=brin4(4, j+borne)                      brin2 (3, j)=brin3(4, j)                      brin3 (3, j)=brin2(2, j+1)                      brin4 (3, j)=brin1(2, j)</p>
4				<p>brin1 (4, j)=brin4(i-4, j)                      brin2 (4, j)=brin3(i-4, j+1)                      brin3 (4, j)=brin2(3, j-borne)                      brin4 (4, j)=brin1(3, j)</p>



### 3.3. Ecriture des configurations

#### 3.3.1. Ecriture des Configurations des Sites Occupés par le Silicium [7]

L'écriture «  $Si_{x_1x_2x_3x_4}$  » est une notation affectée à chaque atome de silicium du réseau cristallin pour décrire son édifice de coordination dans le réseau. La lettre « Si » est la référence de l'atome étudié dans le réseau et les quatre indices  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  et  $x_4$  désignent ses atomes de coordinations. Ces indices ne désignent que l'occupation du site par les atomes de silicium ou du vide (sites vacants). Sur le tableau 3.2 figure les détails de lecture de quelques configurations telles qu'elles sont utilisées dans notre code.

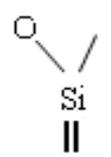
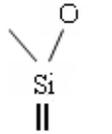
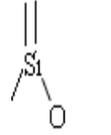
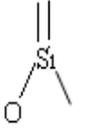
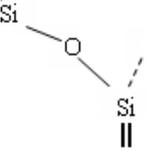
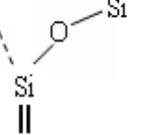
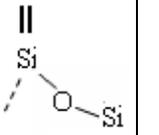
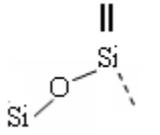
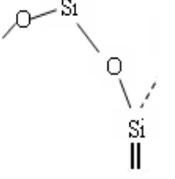
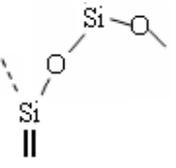
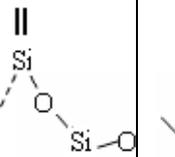
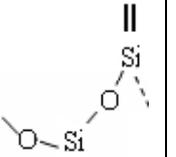
Tableau 3. 2 : Règle d'écriture et de lecture des configurations d'occupation des sites du réseau de silicium Si(100) dans notre simulateur.

CONFIGURATIONS							(Si) <sub>interstitiel</sub>
ECRITURE	$Si_{x_1x_2x_3x_4}$	Si <sub>ssss</sub>	Si <sub>ssvv</sub>	Si <sub>svss</sub>	Si <sub>vvsv</sub>	Si <sub>vvvv</sub>	Si <sub>vvvv</sub>
LECTURE		Atome «Si» quatre fois lié au réseau de silicium	Atome «Si» deux fois lié au réseau de silicium	Atome «Si» trois fois lié au réseau de silicium	Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium	Atome «Si» une fois lié au réseau de silicium	Atome «Si» en interstitiel

#### 3.3.2. Ecriture des configurations des brins mobiles

Les liaisons pendantes des atomes du silicium associées par des liens de covalence à l'oxygène forment des *Brins* mobiles  $Si_xO_y$ , à caractère non cristallin. Il n'y a pas de sites occupés par de l'oxygène au sens cristallin. Le tableau 3.3 illustre quelques configurations de brins prises en compte dans notre simulateur. Les valeurs affectées à chaque type de brin sont tabulées dans l'appendice D

Tableau 3. 3 : Quelques configurations de brins mobiles formés dans la silice et utilisés dans notre simulateur « OXCAD ».

Configurations de Trois Types de Brins					Ecriture	Lecture
I					Brin-O	quatre positions possibles d'un brin mobile O d'un atome Si
II					Brin O-Si	quatre positions possibles d'un brin mobile O-Si d'un atome Si
III					Brin O-Si-O	quatre positions possibles d'un brin mobile et long O-Si-O d'un atome Si

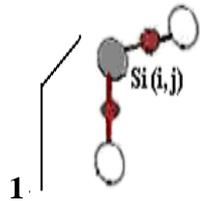
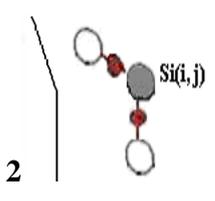
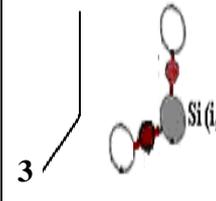
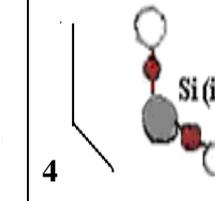
### 3.3.3. Ecriture des configurations des germes de croissance du tridymite

#### 3.3.3.1. Croissance intra-couche

L'écriture des configurations de l'oxyde formé dépend de l'orientation initiale des brins du silicium constituant cet oxyde. Les tableaux 3.4 et 3.5 illustrent la notation affectée à chaque forme des branches élémentaires de la structure tridymite du SiO<sub>2</sub>. Sur la figure 3.9, le squelette du tridymite apparaît comme une suite continue de branches élémentaires dont la forme et la formule ont été explicitées sur les tableaux 3.4 et 3.5.

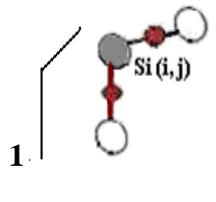
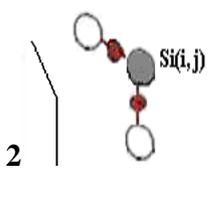
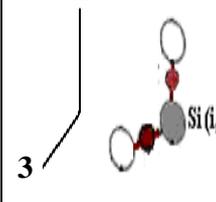
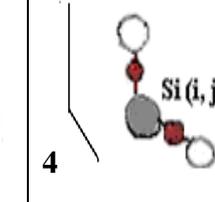
✓ « Surface »

Tableau 3. 4 : Ecrisure des Configurations des branches élémentaires du tridymite en surface

<i>Formes des branches élémentaires constituant une rangée de tridymite</i>				
<i>Ecrisure des Configurations</i>	<b>Si<sub>v</sub>ovv</b> code : 24	<b>Si<sub>v</sub>oovv</b> code : 23	<b>Si<sub>o</sub>ovv</b> code : 13	<b>Si<sub>o</sub>vovv</b> code : 14
<i>Lecture des Configurations</i>	l'atome Si choisi a deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 2 et 4	l'atome Si choisi a deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 2 et 3	l'atome Si choisi à deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 1 et 3	l'atome Si choisi à deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 1 et 4

✓ « Surface-2 »

Tableau 3. 5 : Ecrisure des Configurations des branches élémentaires du tridymite sur la couche « Surface-2 »

<i>Formes des branches élémentaires constituant une rangée de tridymite</i>				
<i>Ecrisure des Configurations</i>	<b>Si<sub>o</sub>ovv</b> code : 13	<b>Si<sub>o</sub>vovv</b> code : 14	<b>Si<sub>v</sub>ovv</b> code : 24	<b>Si<sub>v</sub>oovv</b> code : 23
<i>Lecture des Configurations</i>	l'atome Si choisi a deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 1 et 3	l'atome Si choisi a deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 1 et 4	l'atome Si choisi à deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 2 et 4	l'atome Si choisi à deux liaisons Si-O-Si sur le plan (100) associées aux brins numérotés 2 et 3

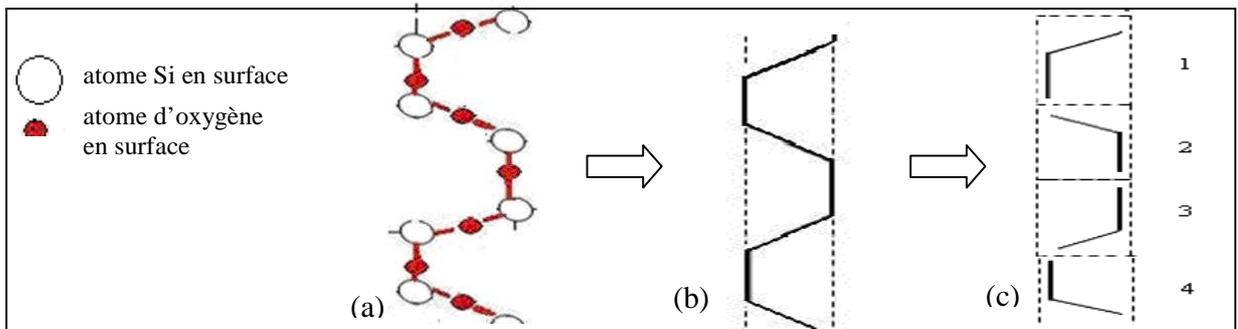


Figure 3. 9 : (a) Configuration d'une rangée de tridymite; (b) modèle en fil; (c) modèle en fil fragmenté.

3.3.3.2. Croissance inter-couches

L'évolution en 3D de l'oxyde du silicium type tridymite, s'effectue généralement par adsorption des atomes de la surface aux SiO interstitiels provenant du plus proche site de la couche sous jacente. Le tableau 3.6 rassemble les différentes configurations des branches élémentaires du tridymite ainsi formé.

Tableau 3. 6 : Configurations de raccordement inter couches par adsorption de SiO interstitiel

Configuration avant adsorption de $(SiO)_{interst}$	Configuration après adsorption de $(SiO)_{interst}$	Ecriture des Configurations	<ul style="list-style-type: none"> <li> Atome "Si" en Surface (Référence)</li> <li> Atome "Si" sur la couche i</li> <li> Atomes d'oxygène en surface</li> <li> Atome "Si" sur la couche i-2</li> <li> <math>(SiO)</math> interstitiel sur la couche i-2</li> </ul>
		<b>Si<sub>0</sub>oov</b>	
		<b>Si<sub>0</sub>oov<sub>0</sub></b>	
		<b>Si<sub>0</sub>oov<sub>0</sub></b>	
		<b>Si<sub>0</sub>oov</b>	

### 3.4. Liste des événements

L'oxydation résulte de la fixation de l'oxygène par les radicaux qui proviennent d'une rupture des liaisons de la chaîne. La facilité avec laquelle un réseau s'oxyde dépend de la présence de liaisons de faibles intensités dont la rupture amorce la réaction. Au début, la cinétique de la réaction d'oxydation est caractérisée par une période d'incubation au cours de laquelle il y'a formation de radicaux libres. Après quoi, la réaction se poursuit, en chaîne, par formation de la silice  $\text{SiO}_2$ . Deux cas se présentent pour la réaction de l'oxygène sur le silicium : événements en surface et événements sur l'interface  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ . Les valeurs affectées aux événements dans le programme sont données dans l'appendice E.

#### 3.4.1. Événements sur le réseau de silicium $\text{Si}(100)$

##### 3.4.1.1. Événement de réaction

Les réactions en surface de  $\text{O}_2$  sur  $\text{Si}(100)$  sont schématisées sur la figure 3.10 .

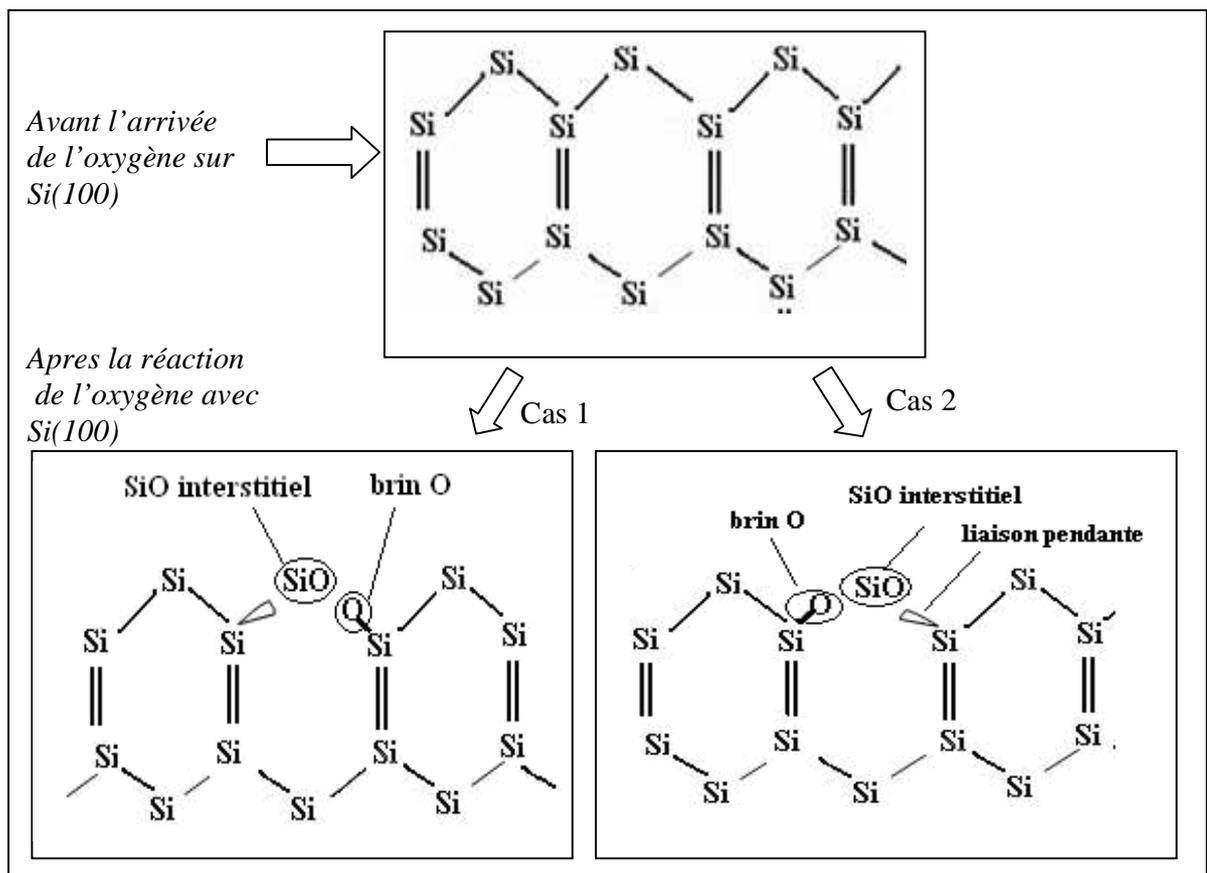


Figure 3.10: Représentation schématique du mécanisme de réaction  $\text{O}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$  (en surface). Deux cas sont possibles pour la position du brin-O sur le 1<sup>er</sup> voisin du Si arraché [89-91,95,126].

Les deux configurations résultantes correspondent à la formation d'un brin d'oxygène sur l'un des deux premiers voisins du Si arraché.

### 3.4.1.2. Événement d'adsorption de $(\text{SiO})_{\text{interstitiel}}$ .

L'événement d'adsorption de  $(\text{SiO})_{\text{interstitiel}}$  par une liaison pendante ou par un brin mobile, tel que nous l'avons considéré dans notre simulateur est schématisé sur la figure 3.11. Cet événement produit des radicaux de configurations « O-Si-O » ou « O-Si »

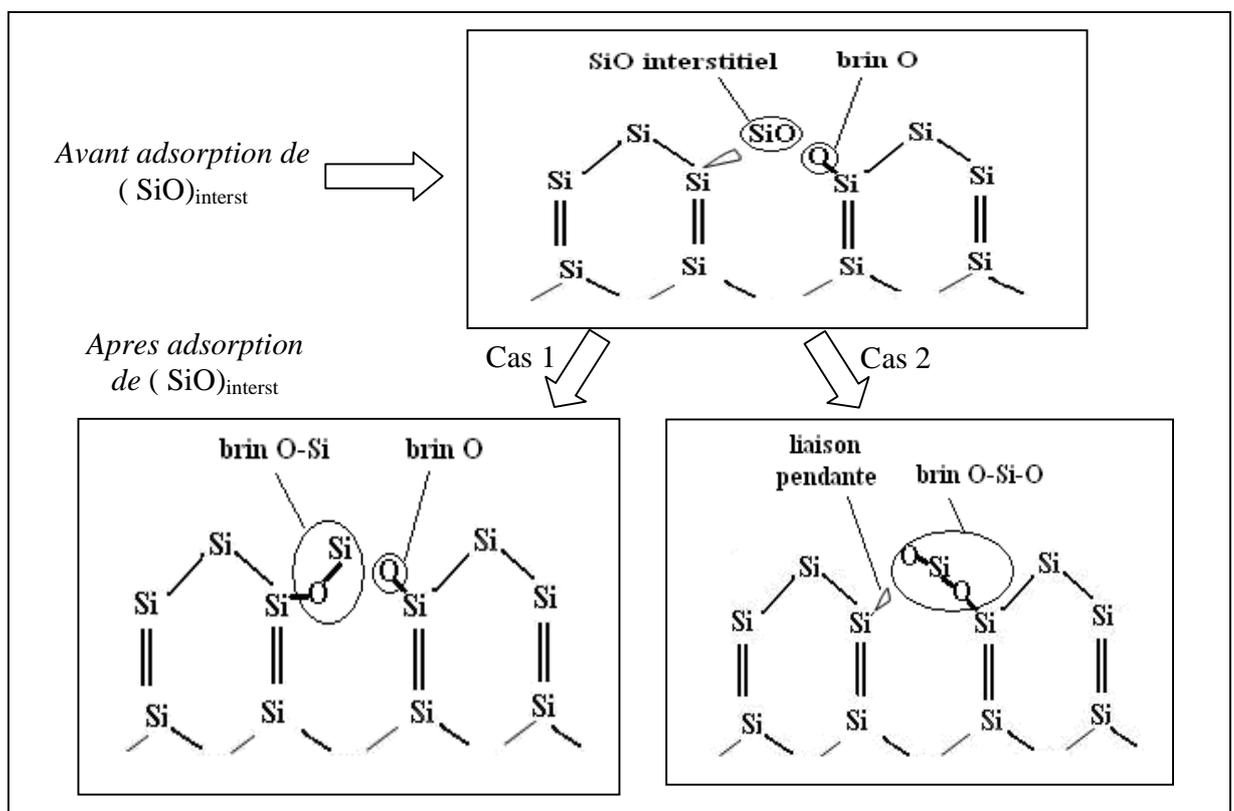


Figure 3. 11: Schéma des deux configurations d'adsorption de  $(\text{SiO})_{\text{interstitiel}}$  sur Si(100).

### 3.4.1.3. Événement de reconstruction en surface par jonction de brins mobiles

Si les brins «O», «O-Si» et «O-Si-O» se trouvent dans des configurations favorables à leurs jonctions alors ils se joignent en formant la chaîne O-Si-O. La figure 3.12 illustre bien ce cas.

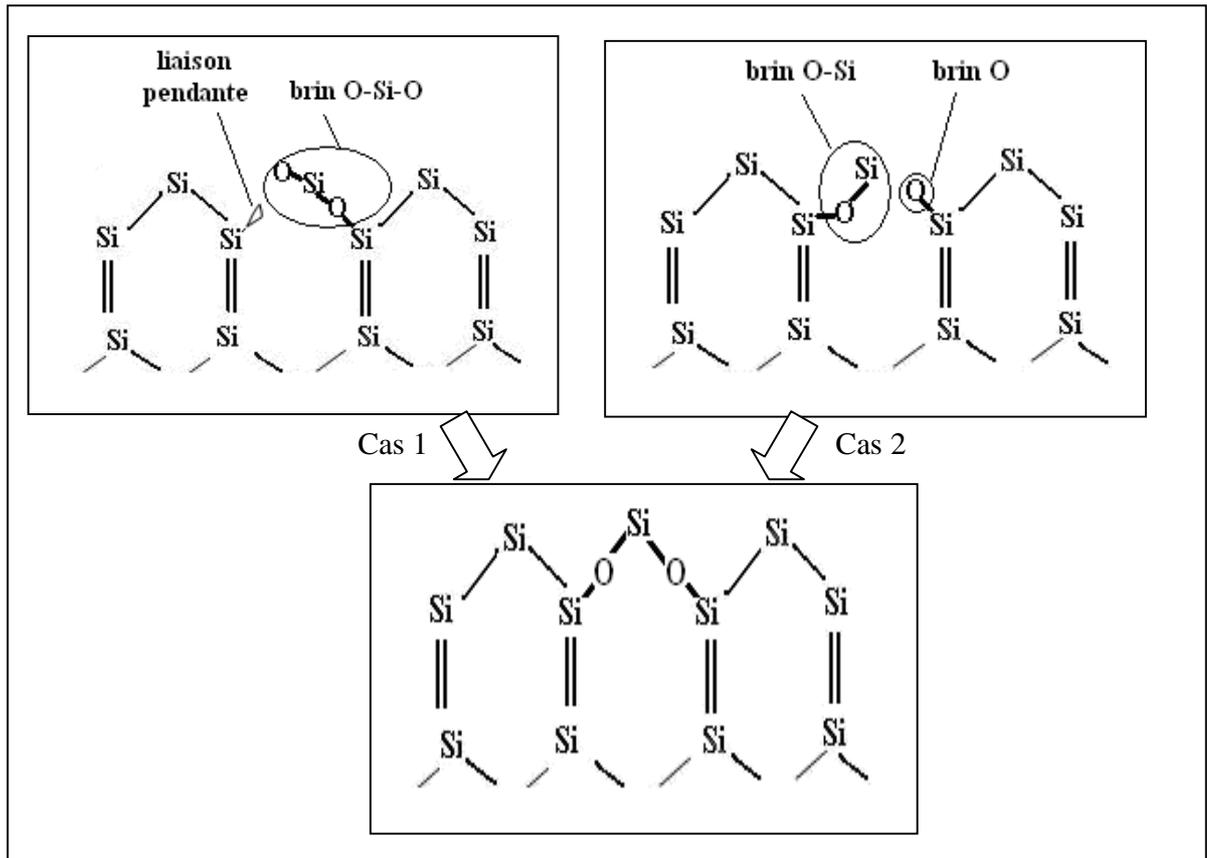


Figure 3. 12: Schématisation d'un événement de reconstruction en surface par jonction de brins mobiles

### 3.4.2. Événements sur l'interface Si / SiO<sub>2</sub>

#### 3.4.2.1. Événement de réaction

Les réactions de O<sub>2</sub> avec le silicium à l'interface interne SiO<sub>2</sub>/Si sont schématisées sur la figure 3.13. Les deux configurations résultantes (celles considérées dans notre simulateur) correspondent à la formation d'un brin d'oxygène sur l'un des deux premiers voisins de l'atome silicium arraché.

#### 3.4.2.2. Événement de désorption d'un silicium faiblement lié à Si(100)

Lorsque la croissance de l'oxyde s'opère à l'interface interne oxyde/silicium, à un atome de silicium arraché, de volume  $20A^3$ , se substitue un SiO<sub>2</sub>, de volume  $45A^3$  (contrainte interne). Une compression biaxiale se produit entraînant localement, la désorption des atomes de silicium faiblement lié au réseau. L'événement de désorption des atomes de silicium faiblement liés au réseau (ayant une seule liaison Si-Si avec le réseau de silicium) est schématisé sur les figures

3.14 et 3.15. L'oxygène libéré par le silicium désorbé peut s'ajouter, selon notre simulation, au flux oxydant de la surface à partir de laquelle sont alimentées les couches profondes

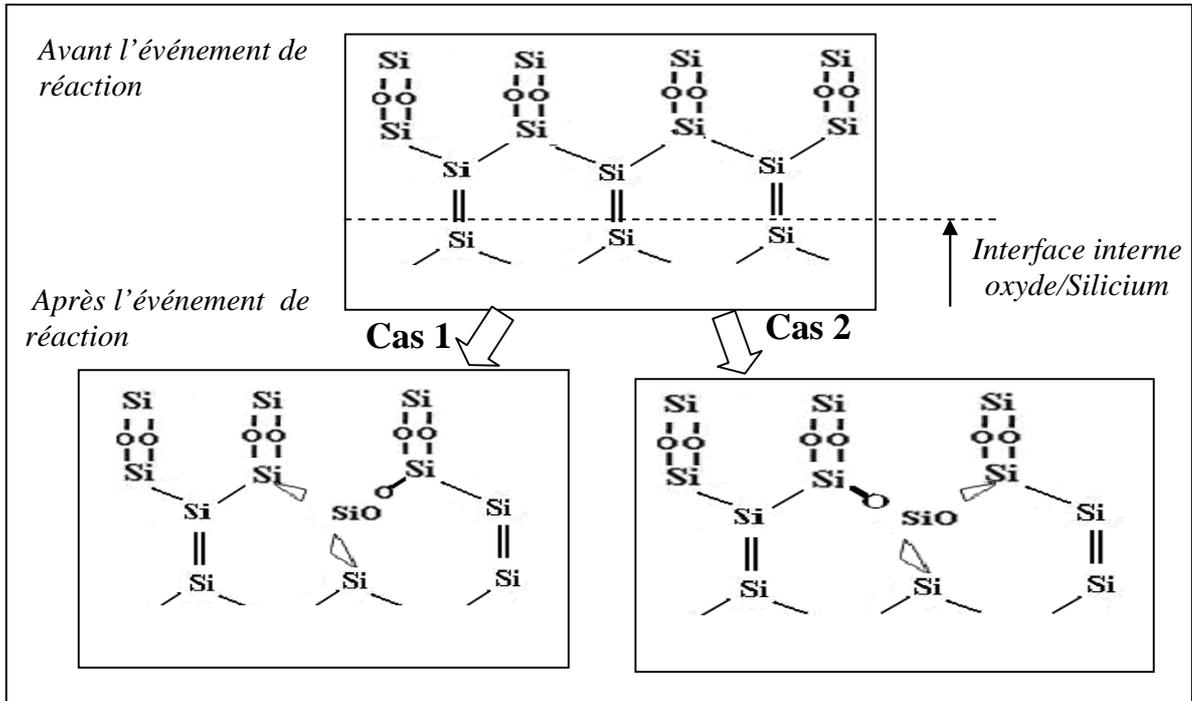


Figure 3.13 : Représentation schématique de l'événement de réaction à l'interface interne  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  avec formation d'un brin\_O et de  $(\text{SiO})_{\text{interst}}$

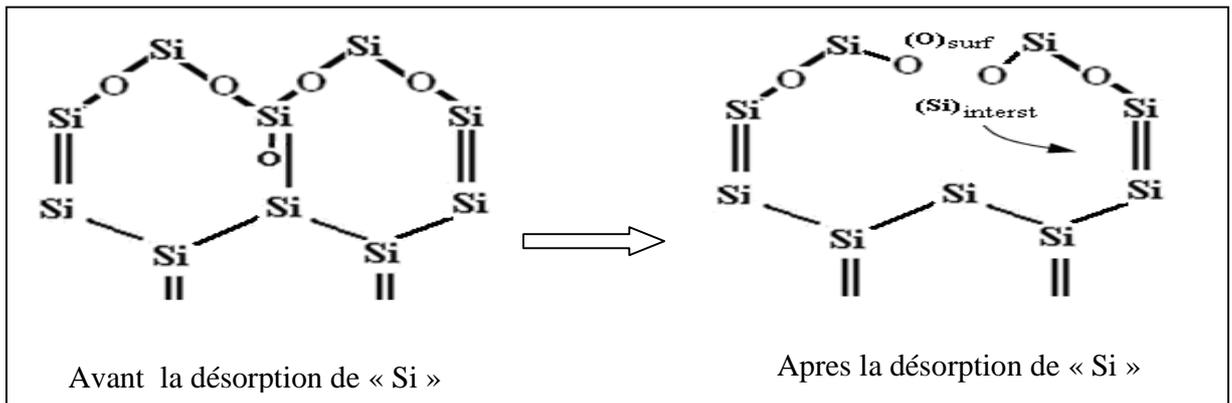


Figure 3. 14 : Configuration d'un atome Si avant et après sa désorption. L'oxygène lié au silicium désorbé remonte en surface pour saturer les liaisons pendantes des atomes de silicium.

### 3.4.2.3. Événements de reconstruction et formation du tridymite

Nous avons développé une approche qui décrit la structure du tridymite à partir du silicium par un processus constitué de deux étapes : L'évolution latérale de l'oxyde en surface suivie par un phénomène de raccordement intra-couches par pont d'oxygène (Figure 3.15) et inter couches par adsorption de SiO interstitiel (Figure 3.16). L'ensemble de ces événements avec l'élimination des atomes encombrants (silicium de la couche sous-jacente à la surface) et raccordement des parties de brins complémentaires conduit à la formation d'une couche de tridymite. L'organisation du tridymite à partir de la structure de l'oxyde de silicium est schématisée sur la figure 3.17.

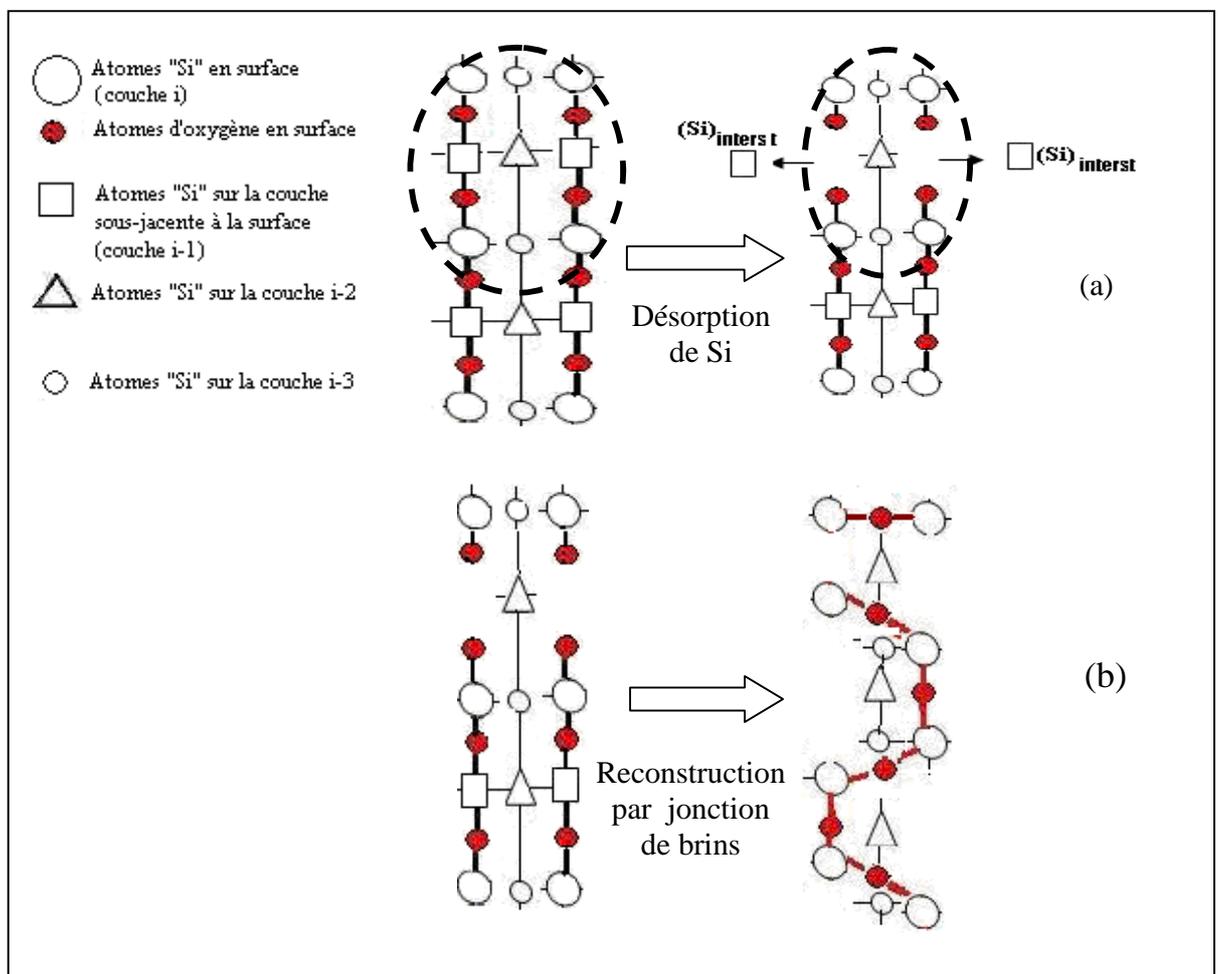


Figure 3. 15: Vue sur le plan Si(100)<sub>2x1</sub> : (a) de la désorption des atomes de silicium à partir d'une rangée de silicium complètement reconstruite par l'oxygène ; (b) l'organisation du tridymite à partir de la structure de l'oxyde de silicium[130].

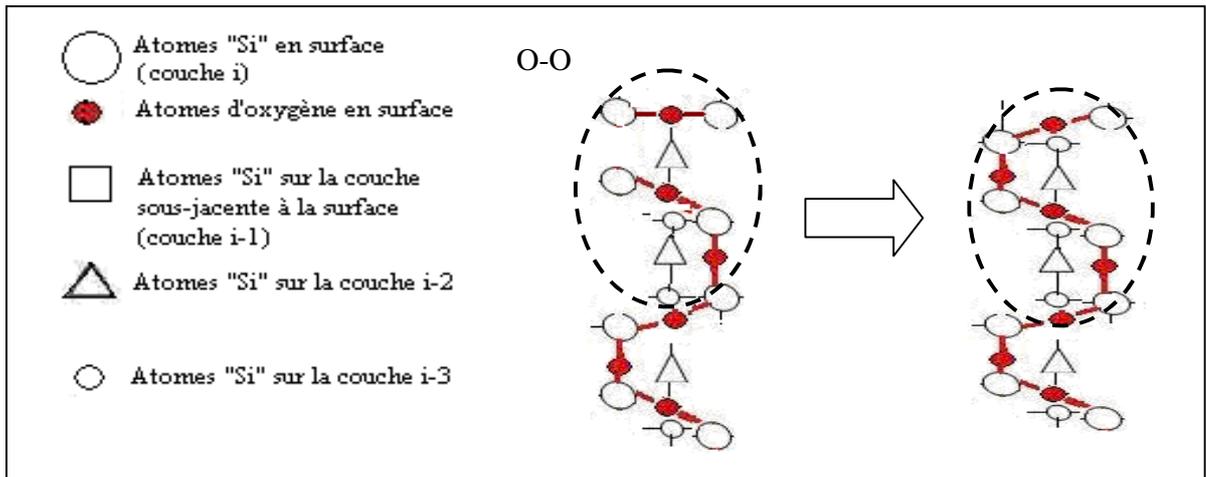


Figure 3.16: Schéma simplifié d'une configuration de reconstruction par pont d'oxygène du tridymite.

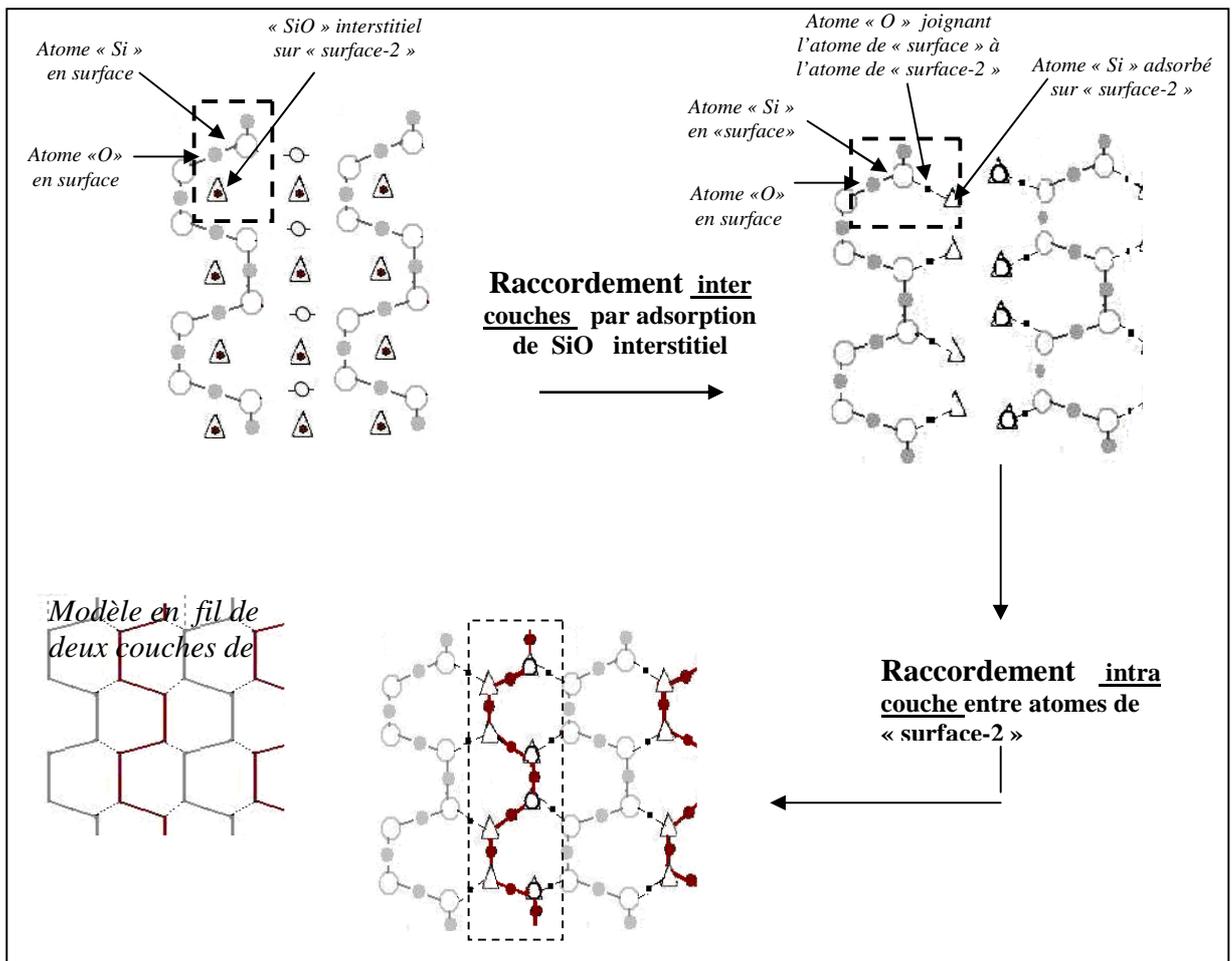


Figure 3.17: Schéma simplifié d'une configuration hexagonale du tridymite obtenue par reconstruction : adsorption de  $(\text{SiO})_{\text{interstitiel}}$  + pont d'oxygène [130]

### 3.5. Dynamique Temporelle

Pour décrire l'évolution du système, nous proposons donc le processus *stochastique* (i.e., aléatoire) permettant de passer d'une configuration à une autre. On construit alors une "dynamique" par l'intermédiaire d'une *chaîne de MARKOV* [81] :

$$\dots \rightarrow c \xrightarrow{\lambda_{cc'}} c' \xrightarrow{\lambda_{c'c''}} c'' \rightarrow \dots \quad (1)$$

où  $c, c', \dots$  désignent des configurations accessibles au système et  $\lambda_{cc'}$  le taux de transition (probabilité par unité de temps) de la configuration «  $c$  » vers la configuration «  $c'$  » de telle manière que les transitions ne dépendent que de l'état précédent du système (processus Markovien) et elles ne se produisent pas systématiquement. Afin que la nouvelle configuration «  $c'$  » ait des chances raisonnables d'être acceptée (sinon le système reste trop longtemps dans un état qui devient en quelque sorte un piège), il est nécessaire que cette nouvelle configuration soit choisie parmi un ensemble proche de la configuration où se trouve le système.

Nous venons dans le paragraphe précédent, de présenter tous les événements que nous considérons possible dans le processus de croissance de l'oxyde  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Il convient de définir le moment précis où l'événement ainsi définit va se réaliser. Pour ce faire, nous avons comme nos prédécesseurs en matière de simulation, choisi d'appliquer à la probabilité de saut un processus de POISSON [114]. La date de réalisation de l'événement est donné par :

$$t_i = -\frac{1}{\lambda} \text{Ln} z_i \quad (2)$$

$Z_i$  est un nombre aléatoire distribué uniformément sur un intervalle] 0,1] et  $\lambda$  est la probabilité d'occurrence de l'événement par unité de temps

Pour les événements associés à la cinétique de croissance de l'oxyde intra et inter couches, nous

utilisons le modèle d'ARRHENIUS [101, 102]:  $\lambda = \nu e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  (4)

$\nu$  est une constante que l'on peut interpréter comme la fréquence de vibration des atomes. Sa valeur est proche de la fréquence de DEBYE des atomes du cristal (de l'ordre de  $10^{12} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ).  $\Delta E$  est la barrière d'énergie que l'atome doit surmonter pour pouvoir se déplacer. Dans notre

démarche, pour un mécanisme atomique donné, l'énergie d'activation  $\Delta E$  peut être reliée aux paramètres physiques décrivant le saut tel les énergies de liaisons rompues [103]

### 3.6. Le problème de la diffusion d'oxygène (mécanique classique) [106]

#### 3.6.1. Processus de diffusion macroscopique de l'oxygène à travers le silicium

La situation considérée, dans notre modèle de diffusion d'oxygène le long de la direction [100] du réseau de silicium, suppose qu'il n'y ait au départ, aucune molécule du gaz dans le réseau Si(100). A un instant  $t_0 = 0$  s, un flux  $J_{O_2}$  de gaz  $O_2$  atteint la surface. Les molécules de gaz  $O_2$  diffusent dans le réseau jusqu'à la couche de cote  $Z_D$  à des temps  $t > t_0$ . Comme le montre la figure 3.18, le nombre de molécules d'oxygène en chaque point varie jusqu'à ce que soit atteint un état stationnaire (la droite).

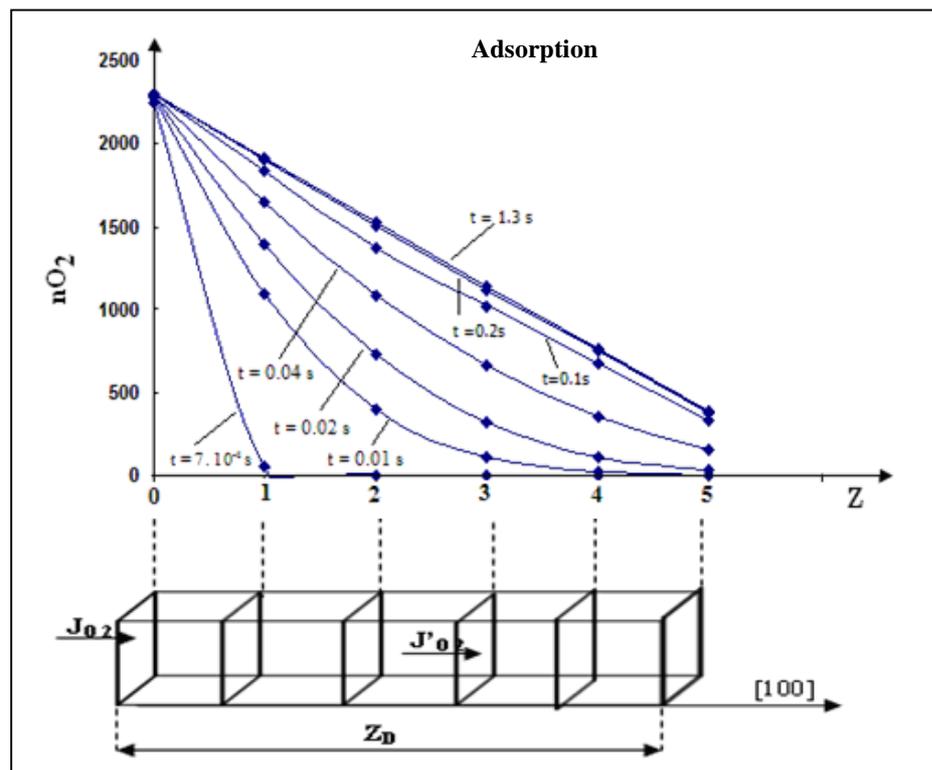


Figure 3.18: Variation en fonction du temps du nombre de molécules d'oxygène diffusé à travers une couche d'épaisseur  $Z_D$  de Si(100) (résultat de OXCAD)

Dans ce dernier cas, l'équation de la droite de pente  $-A$ , pour un flux  $J_{O_2}$  constant, est :

$$\frac{n_{O_2}(z) - n_{O_2}(z_0)}{z - z_0} = -A \quad (5)$$

où  $n_{O_2}(Z)$  et  $n_{O_2}(Z_0)$  désignent le nombre de molécules diffusant dans le réseau jusqu'à la couche de cote  $Z$  et  $Z_0$  respectivement.

Cette équation est équivalente à la première loi de FICK :

$$Ja_{o_2} = -D \cdot \frac{\partial n_{O_2}}{\partial z} \quad (6)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le réseau de silicium, et  $Ja_{O_2}$  est le flux de molécule d'oxygène (exprimé en atomes. $s^{-1}$ ) heurtant l'unité de surface et qui est donné, selon la théorie cinétique des gaz, par la relation [101, 102]:

$$Ja_{o_2} = 3.51 \cdot 10^{22} \cdot \frac{P}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (7)$$

où  $M$  (exprimée en g/mol) est la masse molaire des molécules d'oxygènes,  $P$  la pression du flux (exprimée en torr) et  $T$  la température du gaz (exprimée en Kelvin).

La variable  $D$  étant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le silicium dans la gamme de température 350-1250° C [113]:

$$D = 0.13 \cdot 10^{-4} \text{ EXP}(-2.53/KT) \quad (8)$$

et par suite on a :

$$n_{O_2}(z) = -\frac{J_{o_2}}{D} \cdot z + n_{O_2}(z_0) \quad (9)$$

C'est-à-dire en régime stationnaire, le nombre de molécules  $O_2$  sur chaque couche à oxyder est indépendant du temps, bien que variant le long de la direction de diffusion. Ce fait est en accord avec le concept de condition stationnaire ou permanente [101, 102].

### 3.6.2. Description du fonctionnement de la diffusion d' $O_2$ /Si(100) à l'échelle atomique

#### 3.6.2.1. Mécanisme de l'adsorption de l'oxygène sur Si(100) : physisorption

Quand l'adsorption de  $O_2$ /Si(100) se produit, la molécule d'oxygène est temporairement piégée par un potentiel attractif superficiel [101]. Ce mécanisme peut être décrit par l'équation :



où  $O_2^*(z+1)$  désigne la molécule d'oxygène sur l'état précurseur pour l'adsorption dissociative «  $O_2$  physisorbée » et  $O_s(z)$  l'atome d'oxygène chimisorbé sur la couche de cote  $z$  (Fig. 3.19).

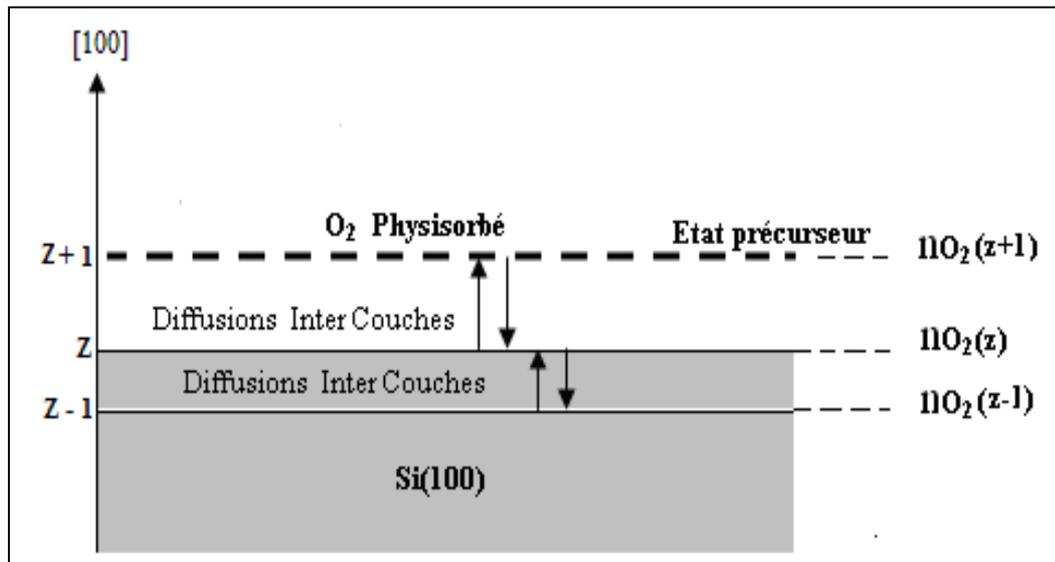


Figure 3. 19 : Schéma montrant le processus de diffusion d' $O_2$  à travers une couche mince de silicium d'épaisseur  $2Z$ .

Ainsi, sur la couche de cote  $z+1$  ;

- Si  $N \times N$  représente le nombre total de sites d'une surface complètement couverte d'oxygène, à raison d'un atome d'oxygène par site de silicium. Après l'adsorption de  $nO_2$  molécule d'oxygène, le nombre de sites en surface disponibles pour de nouvelles adsorptions d'oxygène vaut :  $N^2 - nO_2$
- Seul une fraction  $J_{aO_2} \times nO_2$  du flux incident total  $J_{aO_2}$  (exprimé atomes par unité de site et par unité de temps), va frapper des sites de silicium ayant déjà de l'oxygène adsorbé et sera réfléchi. Donc la fraction  $J_{aO_2} \times (N^2 - nO_2)$  du flux total peut être adsorbé.
- La variation du nombre de molécule d'oxygène sur la couche de cote  $z+1$  durant un temps de diffusion  $dt$ , est :

$$\Delta n(z+1) = \text{Int}((N^2 - nO_2(z+1)) \times J_{aO_2} \times dt + \text{rand}(z+1)) - \text{Int}(nO_2(z+1) \times v_e \times dt + \text{rand}(z+1)) \quad (11)$$

où  $\text{rand}(z+1)$  est une fonction qui génère un nombre pseudo aléatoire (entre 0 et 1) qui permet d'ajuster (majorer ou minorer) le calcul d'un nombre entier par l'usage de la fonction mathématique «Int ».

- Le nombre de molécule d'oxygène accumulé sur la couche  $z+1$ , à chaque instant  $t$  est donc :

$$nO_2(z+1, t) = nO_2(z+1, t-1) + \Delta n(z+1, dt) \quad (12)$$

### 3.6.2.2. Mécanisme de diffusion d'O<sub>2</sub> dans la phase condensée [104, 105]

Dans la phase condensée, de nombreux échanges prennent place entre le silicium du solide et l'oxygène adsorbé sur différents sites et couches selon l'équation de réaction (10). Le principe de calcul des concentrations d'oxygènes sur les couches de Si(100) est le suivant :

- La diffusion étant vue comme des sauts successifs d'un site à l'autre. Le déplacement quadratique moyen de l'atome ou la molécule d'oxygène suivant l'axe  $z$  (Figure 3.19) est donné par

$$\langle \Delta z^2 \rangle = v_d t d^2 \quad (13)$$

où  $v_d$  est la fréquence de saut,  $t$  la durée du saut et  $d^2$  la longueur quadratique moyenne d'un saut.

- Le rapport du déplacement quadratique moyen au temps définit la constante d'autodiffusion indépendante du temps,  $D$  :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta z^2 \rangle}{t} = v_d d^2 \quad \text{soit} \quad v_d = \frac{D}{d^2} \quad (14)$$

Ainsi on calcul la variation du nombre de molécule d'oxygène sur la couche de cote  $z$  durant un temps de diffusion  $dt$  :

$$\Delta n(z) = \text{Int} \left( \left[ [nO_2(z+1) - nO_2(z)] - [nO_2(z) - nO_2(z-1)] \right] \times \frac{D}{d^2} \Delta t + \text{rand}(z) \right) \quad (15)$$

- Le nombre de molécule d'oxygène accumulé sur la couche  $z$  (fig. 3.1 a), à l'instant  $t$  est :

$$nO_2(z, t) = nO_2(z, t-1) + \Delta n(z, dt) \quad (16)$$

### 3.6.2.3. Approche semi atomique de la diffusion

Dans le logiciel « OXCAD », la simulation de ce processus, a été abordé par A. ESTEVE [7], suivant un modèle de diffusion macroscopique, à la façon de nombreuses lois d'écoulement en physique type « continu » [106]. Dans ce présent travail nous avons amélioré les performances

en temps de calcul du modèle de simulation en suivant un modèle de diffusion d'oxygène dans le réseau de silicium de manière « *semi atomique* », utilisant la méthode de Monte Carlo, connue par son recours aux nombres pseudo aléatoires, pour assouplir la dynamique de la diffusion dans l'ensemble du modèle [110].

La séquence itérative pour cette approche de diffusion semi atomique est la suivante : la première étape de la modélisation consiste à discrétiser la surface de silicium en un maillage bidimensionnel carré aux conditions frontières périodiques. Ensuite, pour qu'il y ait une réaction, il faut tout d'abord que les molécules d'O<sub>2</sub> se collent à la surface. Une représentation schématique de ceci est montrée sur la figure 3.20. La molécule de O<sub>2</sub> préfère se physisorber sur la surface (Fig. 3.20) ensuite se scinder en deux atomes adjacents dont l'un passe à l'état gazeux (SiO)<sub>interstiel</sub> et l'autre s'attache à un atome de silicium du réseau (Figure 3. 21).

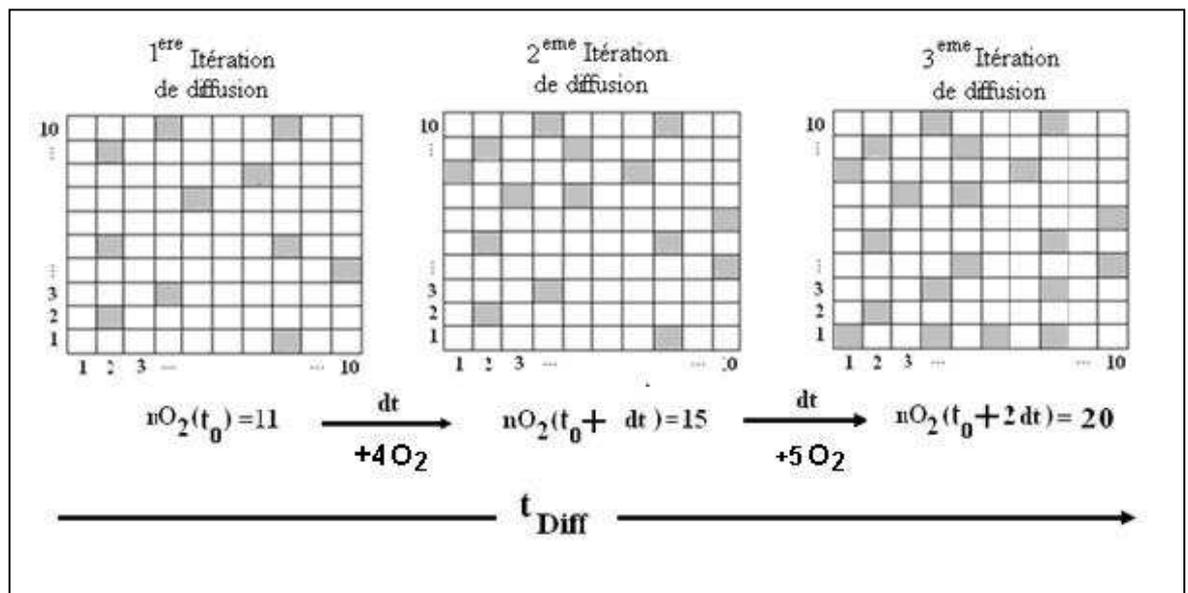


Figure 3. 20: Schéma montrant la méthode de distribution aléatoire de  $n_{O_2}$  molécules d'oxygène sur des sites de la couche de dimension 10x10 durant le 1<sup>er</sup> cycle de diffusion de durée  $t_{Diff}$

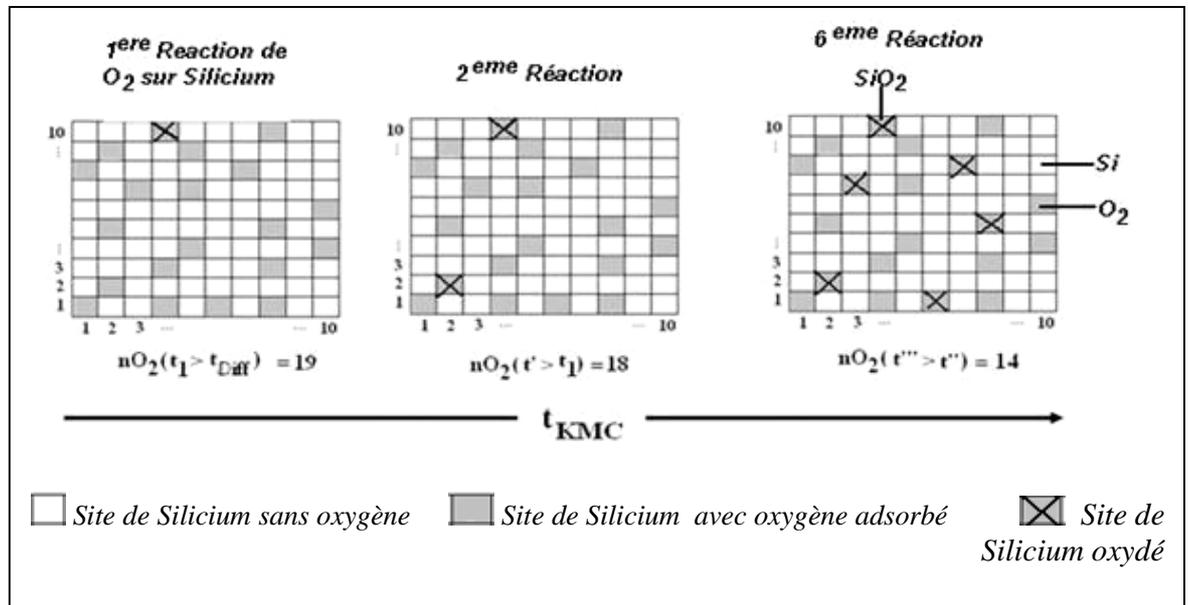


Figure 3. 21: Schéma de fonctionnement du cycle de la Cinétique Monte Carlo durant le 1<sup>er</sup> cycle de l'oxydation

### 3.7. Conclusion

Devant les difficultés rencontrées dans l'analyse du fonctionnement du système complet de la croissance de l'hétérostructure  $SiO_2/Si$  par macro-représentation, on est amené, dans ce chapitre, à répartir les quantités gouvernant le phénomène de croissance, par oxydation thermique de ces couches ultraminces  $SiO_2/Si$ , en plusieurs catégories : cristallographique, chimique et cinétique. La gestion de chacune d'elles requiert une méthodologie qui doit être compatible à sa réalité.

Les critères de qualité de cette modélisation (la notre) dépendent des résultats de comparaison avec différentes observations théoriques et expérimentales. Cette analyse sera développée dans le prochain chapitre.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS DE LA CROISSANCE (OXCAD)

#### 4.1. Introduction

Après avoir mis en place la nouvelle version du simulateur de croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , par oxydation sèche du silicium, nous allons entreprendre son étalonnage et sa validation : (1) en diagnostiquant et identifiant le degré de fiabilité de cette nouvelle version du simulateur et sa contribution à réduire le coût de simulation, en temps de calcul ; (2) en montrant que ce simulateur moyennant un choix adéquat des paramètres du modèle énergétique simule bien la croissance de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$  ; (3) en déterminant les types de défauts formés à l'échelle atomique à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$  et que les matériaux sont le plus souvent polycristallins.

#### 4.2. Temps de simulation

Une analyse du temps de simulation, pris par les différentes étapes du calcul, nous conduit à définir un certain nombre de paramètres indispensables à cette étude. Nous les citons comme suit :

- La taille de l'échantillon
- la dose d'oxygène utilisée (pression partielle du flux incident  $\text{O}_2$ )
- la température des réactions
- Le nombre des événements et la durée de l'expérience d'oxydation

La machine de calcul utilisée est un P4 2.8 GHz et 512 Mo de RAM. Un travail similaire s'effectue sur des stations plus puissantes au LAAS-CNRS [7].

##### 4.2.1. Temps de simulation en fonction de la dimension de l'échantillon

Les simulations réalisées sur des échantillons de dimensions relativement élevées, se rapprochant le plus de la réalité physique, nécessitent le modèle DSA (Diffusion Semi-Atomique de  $\text{O}_2/\text{Si}(100)$ ), pour la rapidité de l'expérience de simulation (Figure 4. 1), par comparaison à la simulation réalisée à base du modèle DM (Diffusion Macroscopique de  $\text{O}_2/\text{Si}(100)$ ) .

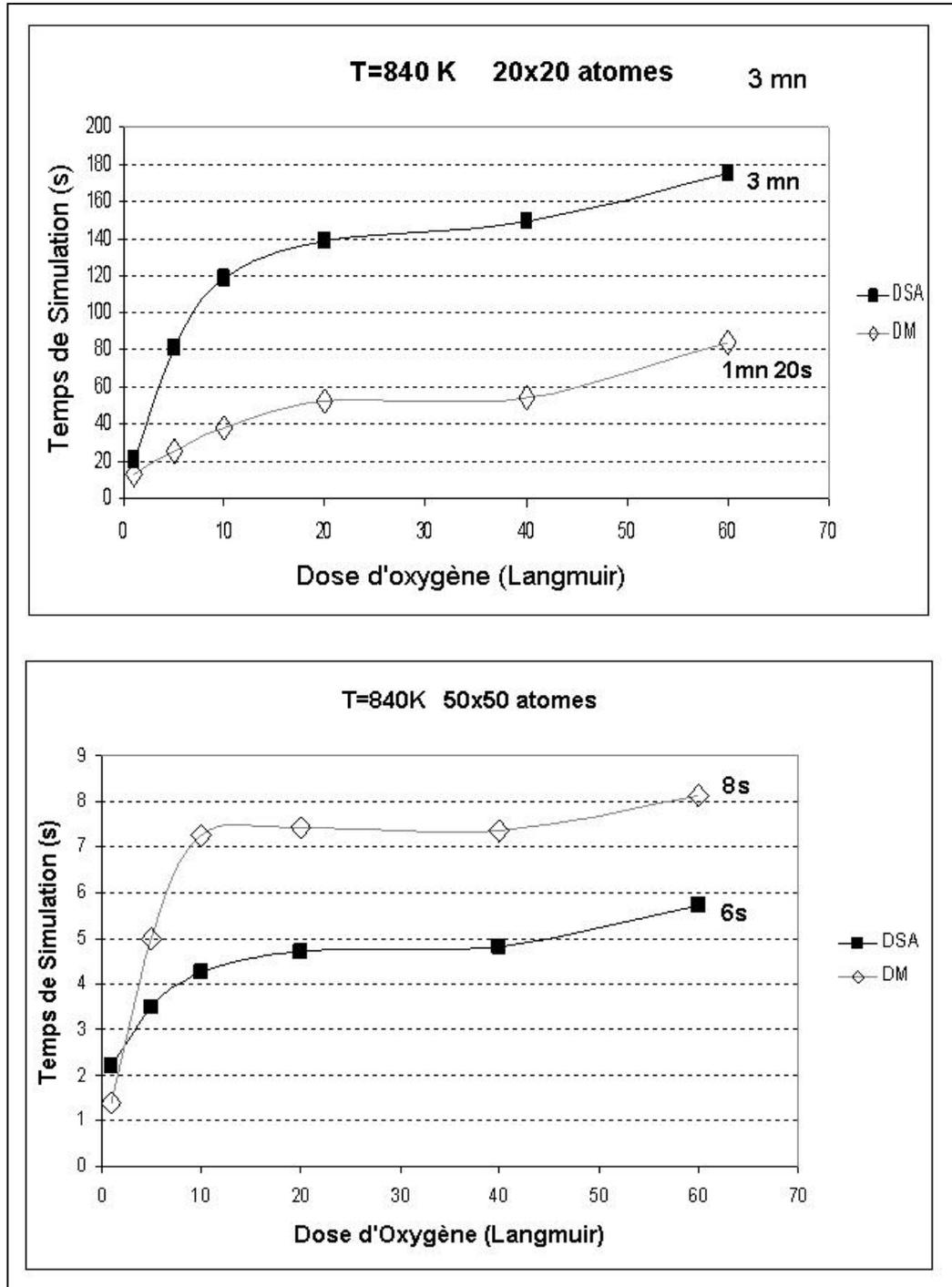


Figure 4. 1 : Variation du temps de simulation avec la dose d'oxygène utilisée pour deux dimensions de l'échantillon : 20x20 et 50x50 sites

#### 4.2.2. Temps de simulation en fonction de la pression du flux d'oxygène

La théorie cinétique des gaz nous indique que pour étudier les surfaces propres à l'échelle atomique, il est nécessaire de travailler dans des conditions d'ultra-haut vide (UHV) ainsi que le montrent les formules approximatives suivantes [101]:

$$F = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi \cdot K_B}} \frac{P}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (1)$$

ou

$$F = 2.63 \cdot 10^{20} \frac{P}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (\text{Pascal}) \quad (2)$$

ou

$$F = 3.51 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (\text{Torr}) \quad (3)$$

Où F est le flux de molécules (en atomes.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) heurtant une unité de surface (en cm<sup>2</sup>), à une pression P (en Pascal dans l'expression (2), et en Torr dans l'expression (3)). M (en g/mol) étant la masse molaire moyenne des espèces gazeuses, T la température (en K) et N<sub>A</sub> est le nombre d'Avogadro.

La substitution de P par 4. 10<sup>-4</sup> Pascal (3. 10<sup>-6</sup> torr), de M par 32g/mol et T par 300K donne un flux de particules incidentes de l'ordre de 10<sup>15</sup> molécules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Ainsi à cette pression, une surface est recouverte par une monocouche de gaz en quelques secondes si l'on considère que chaque particule incidente adhère à la surface. C'est pour cette raison que l'unité d'exposition à un gaz est de 1,33. 10<sup>-4</sup> Pa.s et est appelée *le Langmuir* ((1 L = 1.33 x 10<sup>-4</sup> Pa. s = 10<sup>-6</sup> torr. s)). Une surface exposée à un Langmuir sera couverte en une seconde (en supposant un coefficient de collage unitaire). A une pression de 1,33. 10<sup>-7</sup> Pa (10<sup>-9</sup> torr), la surface, de concentration superficielle de l'ordre de 10<sup>15</sup> atomes.cm<sup>-2</sup>, sera recouverte d'une monocouche en 10<sup>3</sup> secondes. Il est nécessaire de travailler dans des conditions d'ultra-haut vide (pression inférieure à 1,33. 10<sup>-7</sup> Pa ou 10<sup>-9</sup> torr) pour maintenir une surface propre durant une heure, durée caractéristique pour effectuer des mesures[101]

Les tracés de la figure 4. 2 montre un démarrage du fonctionnement de la nouvelle version du simulateur à très basse dose d'oxygène. C'est ce qui confirme la rapidité des calculs de simulation par l'usage du code DSA grâce au nombre élevé d'événement mis en jeu par le simulateur.

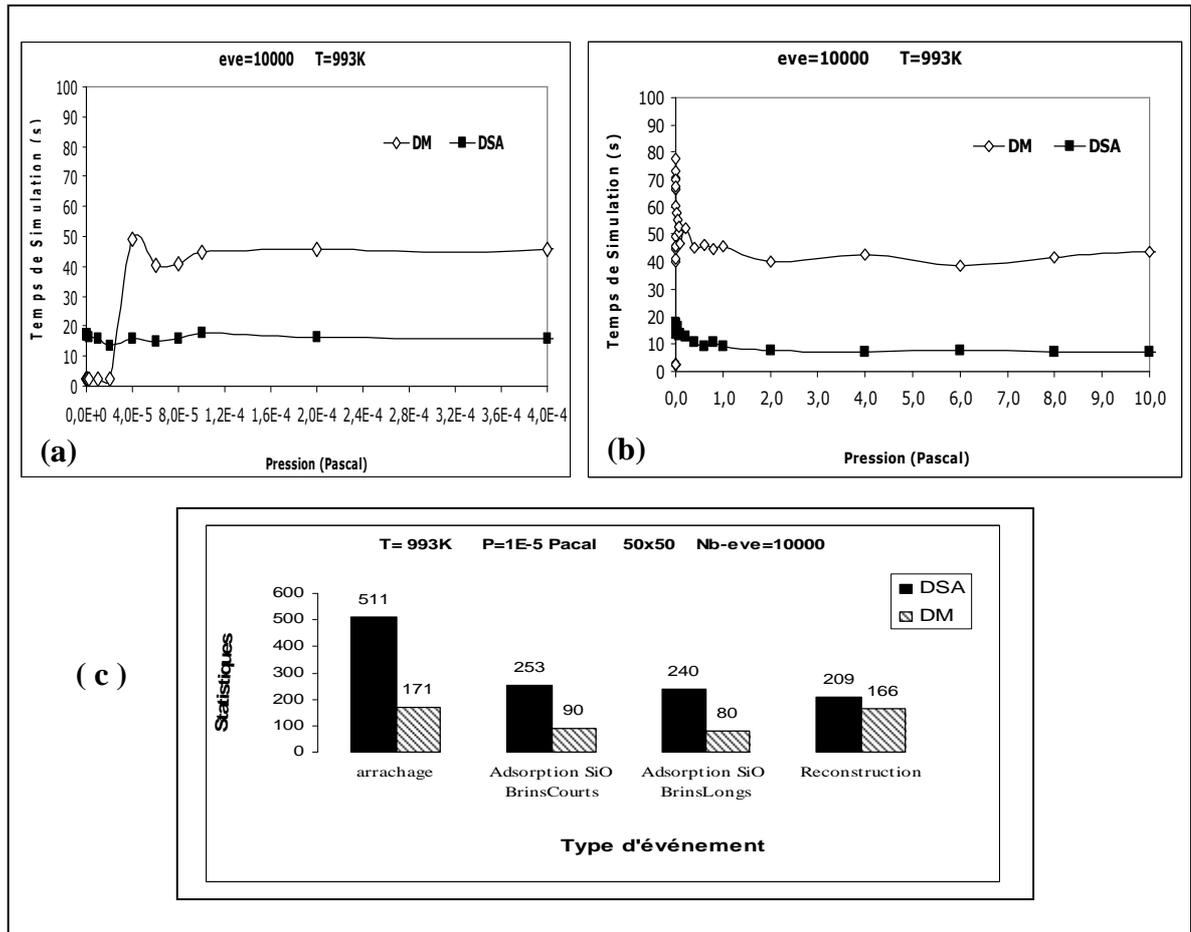


Figure 4. 2 : Variation du temps de simulation en fonction de la pression  $P_{O_2}$ .  
 (a)  $P_{O_2} \leq 10^{-4}$  pascal; (b)  $P_{O_2} \geq 1$  pascal ; (c) Statistique des événements mises en jeu par la simulation

#### 4.2.3. Temps de simulation en fonction de la température de croissance de l'hétéro-structure $SiO_2/Si(100)$

Comme le montre la figure 4. 3.a , les courbes représentant la variation du temps de simulation en fonction de la température de croissance de l'hétéro-structure  $SiO_2/Si(100)$ , présentent une évolution suivant une loi exponentielle. Le temps de calcul avec le code DM devient très long à des températures élevées  $T > 900K$  (Figure 4.3.b), par comparaison au code DSA de la nouvelle version du simulateur.

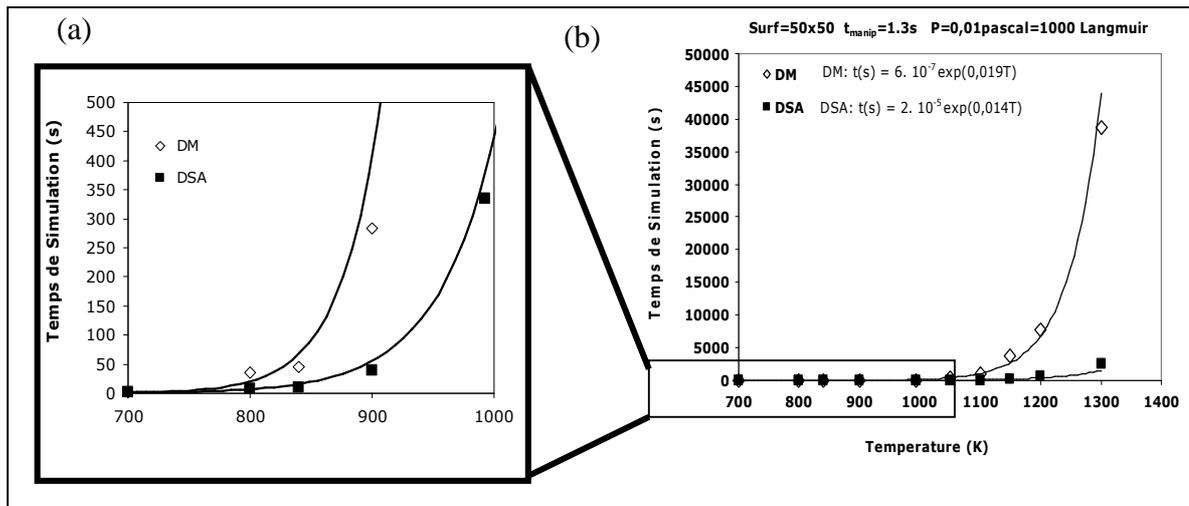


Figure 4. 3 : Variation du temps de simulation en fonction de la température pour deux modèles de diffusion d'oxygène sur le réseau Si(100) : DM et DSA avec Surf.= 50x50 sites, profondeur=3 monocouches d silicium.

#### 4.2.4. Temps de simulation en fonction de $N_{\text{eve}}$ réalisé par le simulateur

La figure 4.4 montre un temps de simulation qui augmente en exponentiel avec le nombre d'événement quand le simulateur utilise le code DM (modèle de *diffusion classique de l'oxygène sur le réseau de silicium*). En effet, on peut voir clairement sur les morphologies de surface, une évolution de la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si(100)<sub>2x1</sub> par oxydation thermique du silicium, vers les couches profondes (couches 8, 7 et 6) au bout de 10<sup>4</sup> événements, alors qu'elle n'est que surfacique (couches 9 et 8) avec le code DSA.

Nous expliquons cette différence entre les deux tendances par la grande diversité des événements KMC réalisés avec le code DM par rapport à ceux réalisés avec le code DSA (*modèle de diffusion semi atomique et aléatoire de l'oxygène sur le réseau de silicium*) où la majorité des événements sont des cycles de diffusion d'O<sub>2</sub> /Si<sub>2x1</sub>, selon la figure 4.4.b.

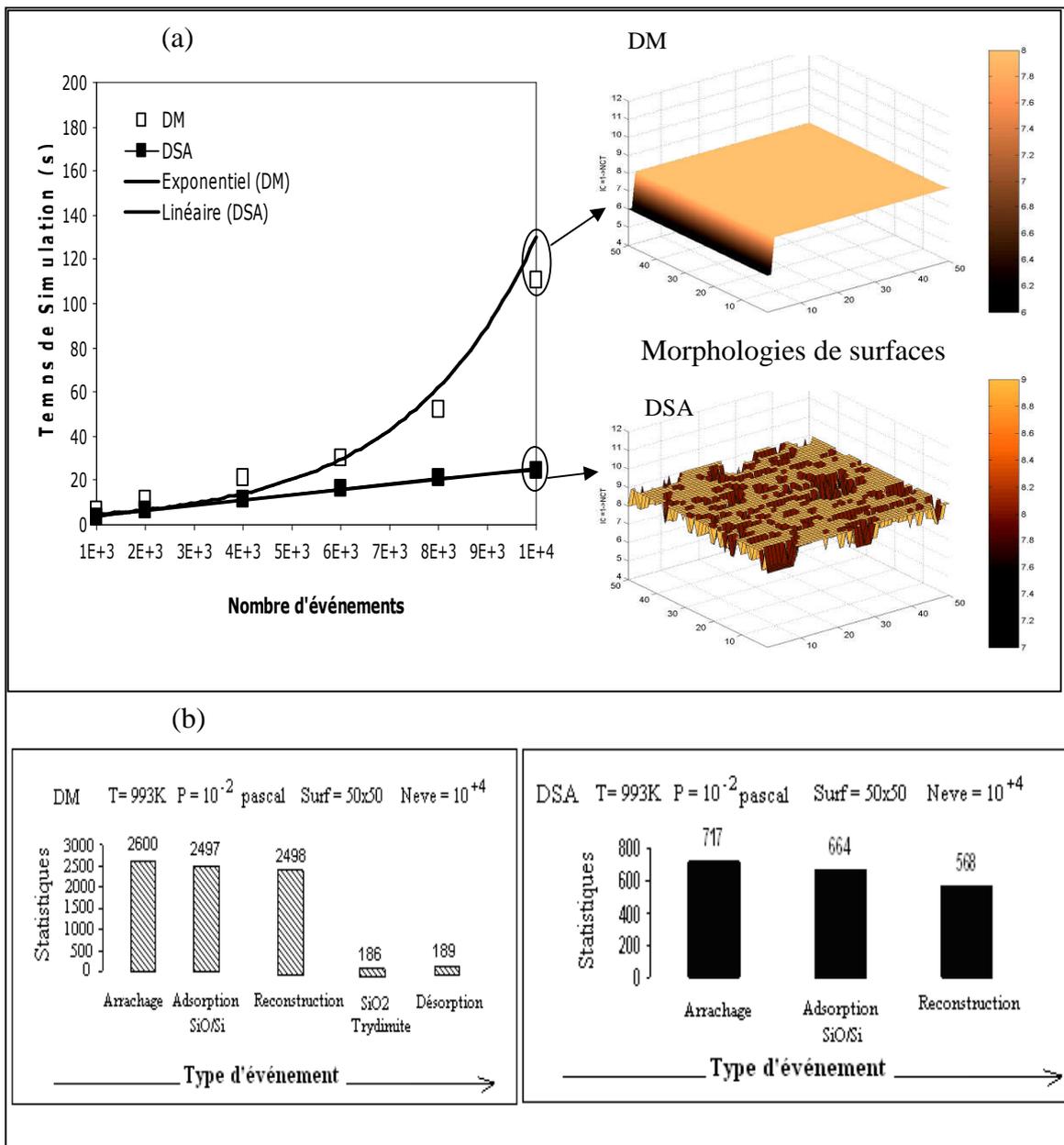


Figure 4.4: (a) évolution du temps de simulation en fonction du nombre d'événements réalisés ( $N_{eve} < 10^4$ ); (b) Statistique des événements mise en jeu par le simulateur dans les deux cas de diffusion d' $O_2$  sur le silicium (DM et DSA).  $T = 993K$ ;  $P = 10^{-2}$  pascal ; Surf.=50x50 sites, profondeur d'oxydation=3 monocouches.

Quand le nombre d'événement devient élevé (à partir de  $10^5$ ), le temps de simulation est réduit de 40 fois avec la nouvelle version du simulateur (DSA) par rapport à la version DM, comme le montre la figure 4.5. Nous interprétons ce résultat par le fait que le défilement des événements à l'échelle atomique, dans la nouvelle version du simulateur est plus rapide que dans le cas des simulations utilisant des méthodes méso ou

macroscopique pour la gestion de certains événements telle que la diffusion et la distribution de l'oxygène sur les couches du silicium cristallin. C'est ce qui explique une oxydation totale (trois couches) de silicium avec le modèle DSA et partielle avec le modèle DM, pour un même nombre d'événement (Figure 4.5)

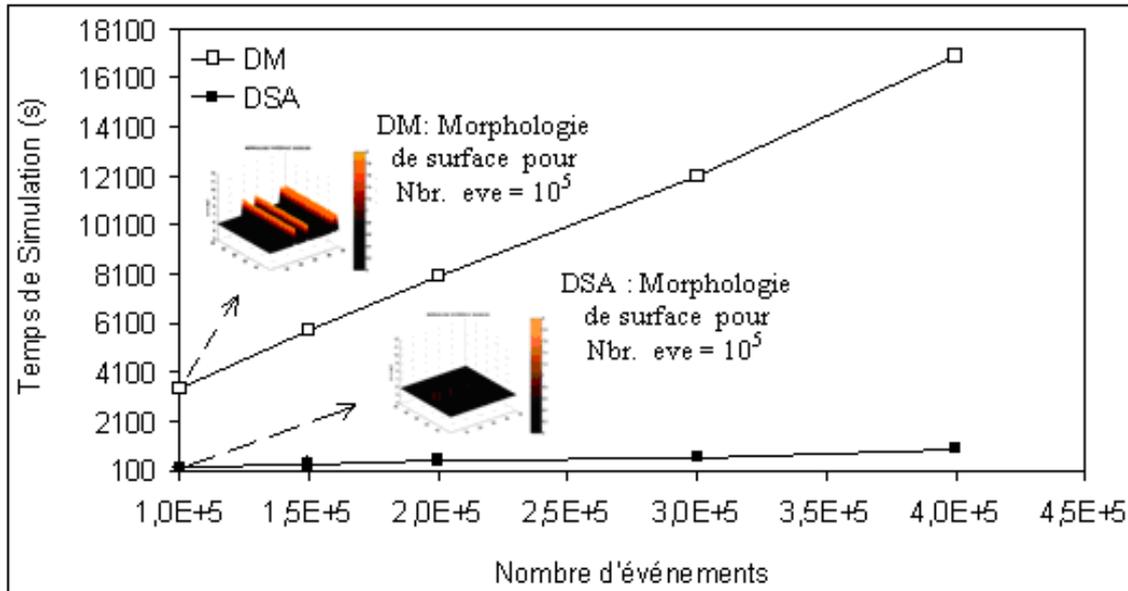


Figure 4. 5 : Evolution du temps de simulation en fonction du nombre total d'événements réalisés.  $N_{eve} > 10^5$ ;  $T=993$  K;  $P = 10^{-2}$  pascal; Surf.=  $50 \times 50$  sites. Profondeur=3 monocouches

Ainsi, le temps de simulation est d'autant plus court que le modèle de simulation est géré à l'échelle atomique. En effet, à l'échelle atomique, l'occurrence de chaque événement entraîne une recherche sur le nombre de sites à probabilités modifiées, limitée aux plus proches voisins du site choisi (du 1<sup>er</sup> au 4<sup>ème</sup> proche voisin, voir Appendice B). Ceci n'est pas le cas à l'échelle méso ou macroscopique où l'occurrence d'un événement entraîne un nombre de sites à probabilités modifiées qui s'étend sur l'ensemble des sites constituant la couche mince à oxyder.

#### 4.2.5. Conclusion

Notre nouvelle version de simulateur vise à dépasser les limites imposées par l'utilisation des méthodes méso et macroscopiques. Cette stratégie permettra de gagner plusieurs ordres de grandeurs sur l'échelle de temps simulé, avant que l'on puisse valider une série de résultats issue de ce simulateur.

### 4.3. Algorithme du logiciel « OXCAD »

#### 4.3.1. Organigramme du simulateur « OXCAD »

L'architecture globale de notre logiciel est illustrée sur la figure 4.6. Le simulateur contient deux modules séparés : un premier module traite la phase de diffusion du gaz  $O_2$  sur le réseau de silicium ; le second traite de la dynamique réactionnelle des atomes sur la surface et dans les couches profondes (3 monocouches à partir de la surface) du réseau de silicium, par l'application de la méthode KMC. Nous désignons par  $T_f$  le temps total défini par l'utilisateur pour la croissance de l'hétéro-structure  $SiO_2/Si(100)_2 \times 1$  par oxydation thermique du silicium, en même temps que les conditions générales :  $T$ (température),  $P$ (pression),  $L_x$  ou Surf. (surface), ...

#### 4.3.2. Description de la procédure de simulation

Considérons un exemple concret pour illustrer la procédure :

Supposons que les nombres  $n_{O_2}(C_1)$ ,  $n_{O_2}(C_2)$ ,  $n_{O_2}(C_3)$ ,... de molécules  $O_2$  sont calculés et distribués, aléatoirement sur les couches  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , ... respectivement.

Alors la procédure de simulation, cycle de Monte Carlo, est la suivante :

1. Calcul du temps d'occurrence des événements possibles, sur le réseau de silicium et le temps minimal correspondant à chaque atome du réseau.
2. Classement de tous les temps minimums ( $t_{min}$ ) calculés, sur le calendrier des événements.
3. Calcul du temps minimal  $T_{MIN}$  sur l'ensemble des couches  $C_i$  et des sites  $j$  pour déterminer l'événement le plus probable :  $T_{MIN} = \text{MIN}(t_{min}(C_i, j))$
4. Faire une comparaison :
  - si  $T_{MIN} > T_{diff\_p}$  (temps de diffusion prochain) : alors le prochain événement est une diffusion d' $O_2$  sur les couches du réseau de silicium.
  - si  $T_{MIN} < T_{diff\_p}$  : alors le prochain événement est un événement «Hors-Diffusion» (c'est-à-dire tous les événements sauf la diffusion).

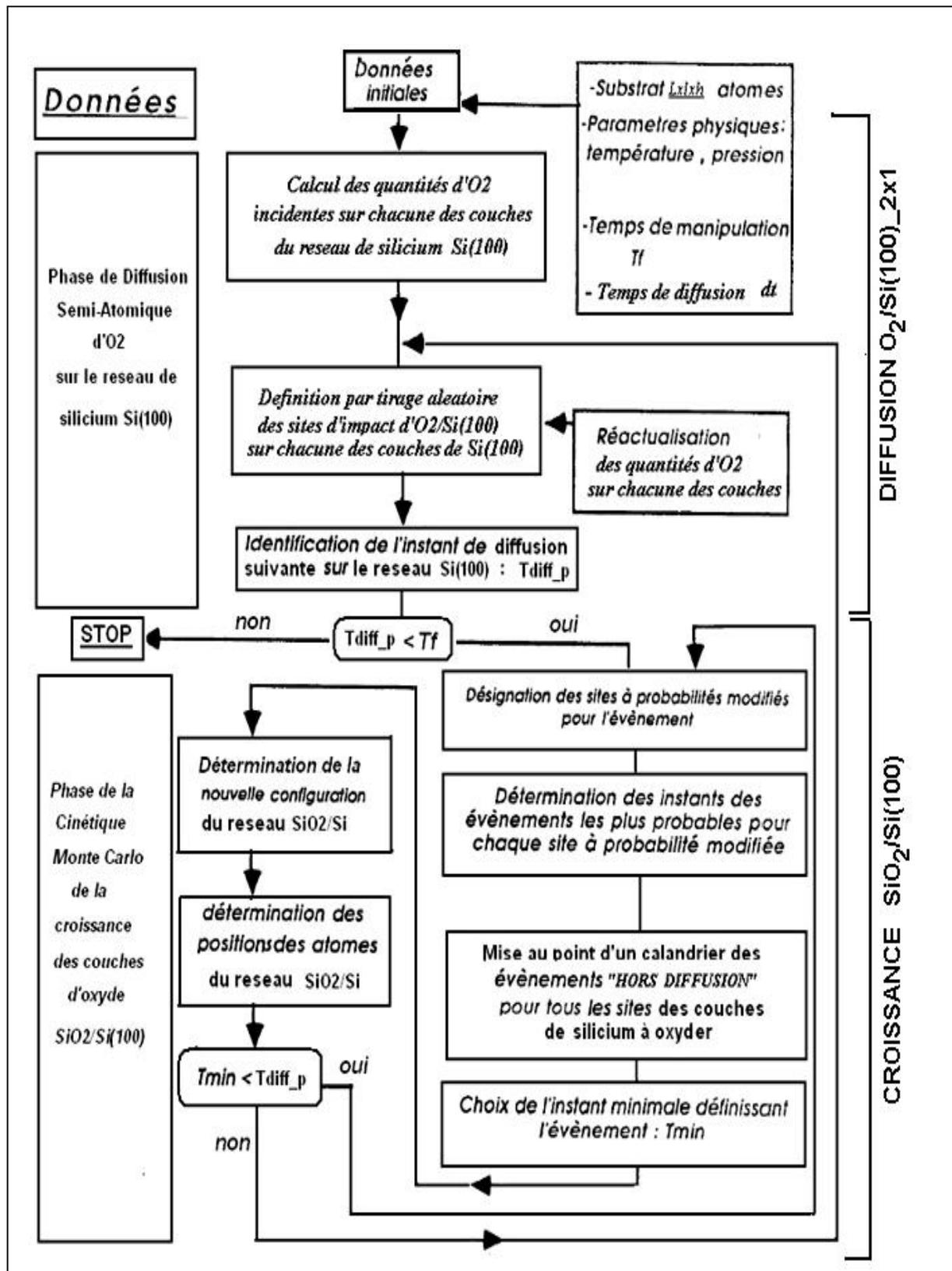


Figure 4. 6 : Organigramme générale du simulateur « OXCAD »

### 4.3.3. Description de la logique de fonctionnement du système « KMC / Diffusion »

#### 4.3.3.1. Aspect théorique

La cinétique de croissance de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  est gouvernée par la diffusion de l'oxygène de la couche superficielle de Si (100) vers la masse du réseau de silicium.

Si nous calculons le nombre de molécules d'oxygènes le long de la direction [100] du réseau de silicium à différents instants, durant les intervalles de diffusion « dt », nous obtiendrons une suite de courbes dont une partie est représentée sur la figure 4.7. Cette dernière montre bien l'alternance entre le processus de diffusion et la cinétique de MC. La synchronisation entre les deux processus est gérée par des règles d'interruption et de reprise.

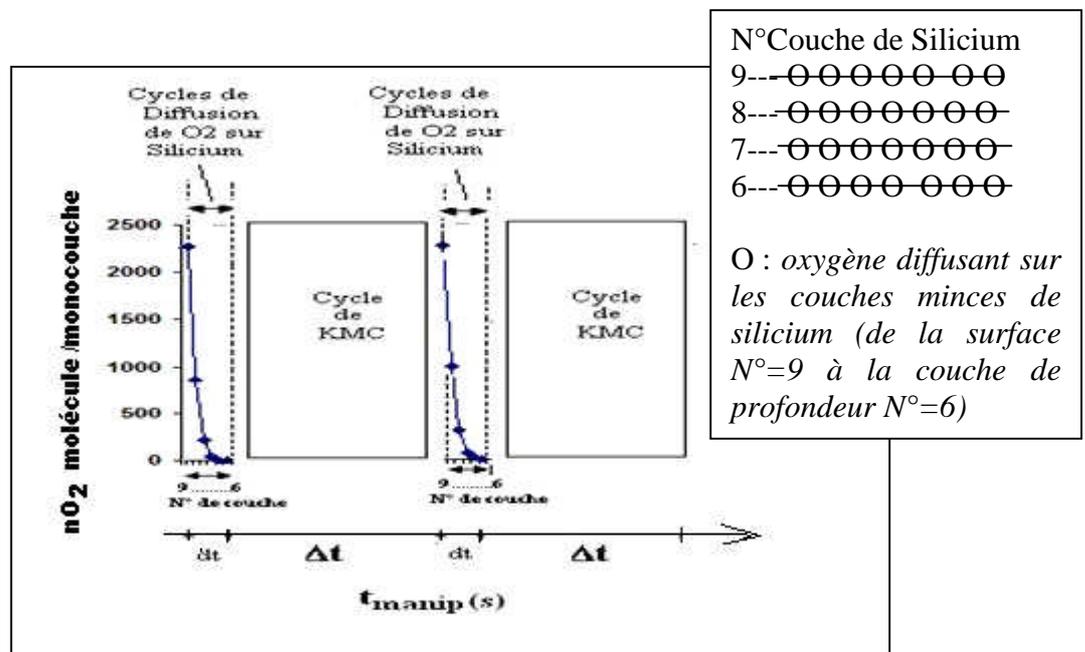


Figure 4. 7: Profil du nombre d'oxygènes accumulés sur chaque couche de silicium durant les cycles de sa diffusion à travers une couche mince de silicium de profondeur  $Z_D=3$  ; Surf.=50x50 atomes. (Résultat d'OXCAD)

Chaque profil du  $n_{\text{O}_2}$ , nombre d'oxygène diffusant à travers une couche mince Si(100) de profondeur  $Z_D$ , durant un temps  $dt$ , est suivi par un cycle de Monte Carlo Cinétique de durée  $\Delta t$  focalisé sur les événements hors diffusion qui en résultent. Ces événements, décrits dans les paragraphes du chapitre précédent, sont identifiés et traités en fonction de leurs dates d'occurrence et la configuration locale du site choisi. Seuls les échéanciers ne dépassant pas la date de la diffusion suivante seront traités à l'échelle atomique.

#### 4.3.3.2. Aspect algorithmique [107]

D'un point de vue technique, notre initiative vise à combiner deux voies différentes, l'une semi atomique et l'autre atomique, en vue de profiter du potentiel de chacune d'entre elles et, par couplage, d'en diminuer les inconvénients. La solution hybride retenue consiste à associer dans un même logiciel « OXCAD » un module de gestion du flux d'oxygène sur le silicium cristallin (formalisme et distribution semi-atomique) et un module de cœur ayant pour fonctions la recherche automatique à l'échelle atomique des mécanismes au niveau des interfaces  $O_2/SiO_2/Si(100)$ . La liste des programmes formant OXCAD est donnée dans l'appendice F.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent les étapes d'une itération des deux algorithmes d'un code MC qui simule le modèle de croissance des couches ultra-minces des hétérostructures  $SiO_2/Si(100)$  par oxydation thermique sèche du silicium.

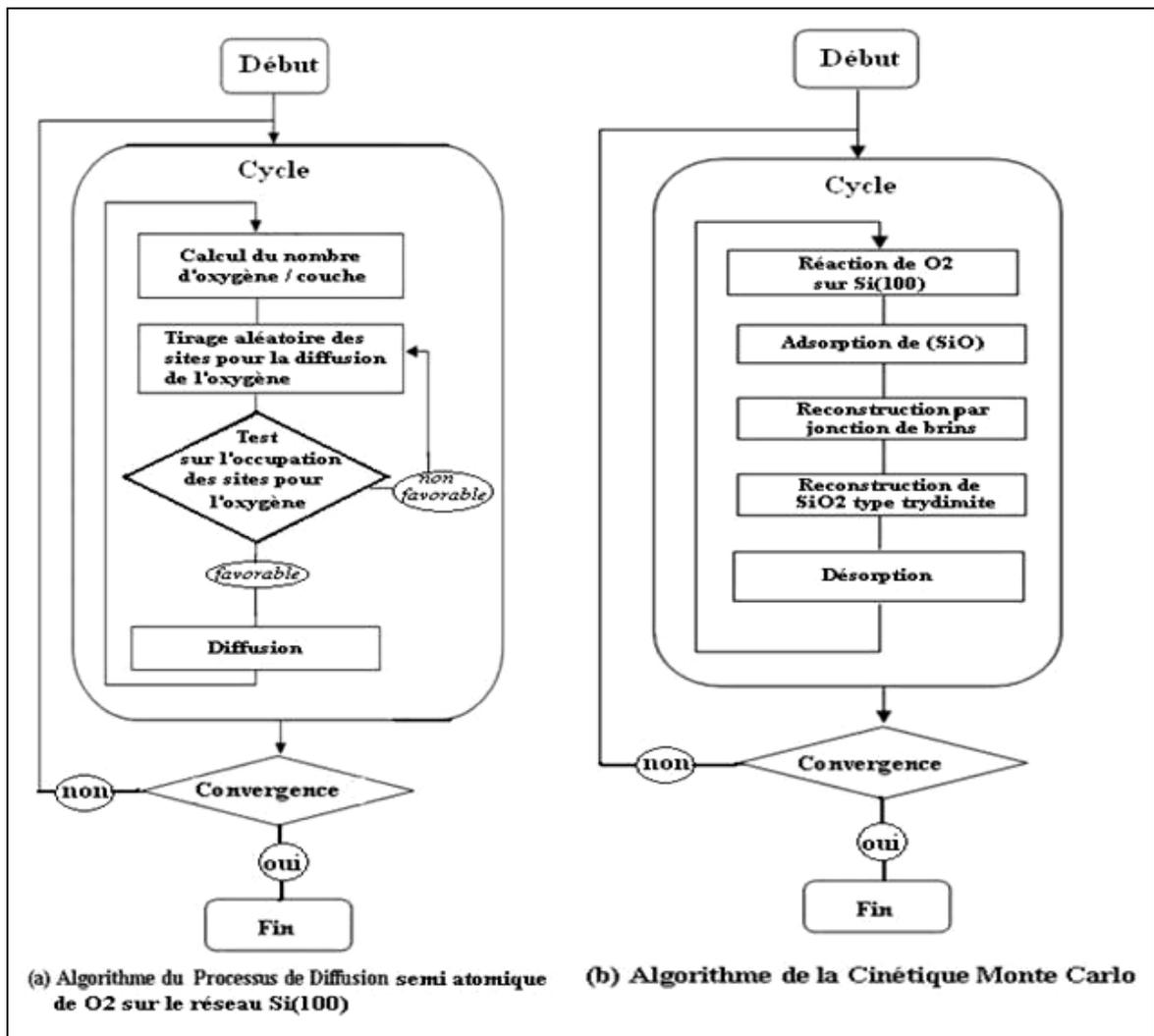


Figure 4. 8: Squelettes de deux Modules fonctionnant en alternance dans le simulateur OXCAD ; (a) Module de diffusion semi-atomique de  $O_2/Si(100)$ ; (b) Module de la cinétique MC de l'oxydation thermique et sèche du  $Si(100)$ .

Ainsi on débute par développer le cycle de diffusion de O<sub>2</sub> dans le silicium cristallin suivi d'un code numérique MONTE CARLO permettant de gérer différents phénomènes physico-chimiques qui se produisent en surface et en volume tels l'adsorption, la désorption, la diffusion, la réaction et la reconstruction de SiO<sub>2</sub> dans ses différentes formes (amorphe ou cristallin type hexagonal dit Tridymite). Une fois le programme construit, les critères de convergence sont déterminés afin de terminer la simulation (temps finale de la manipulation, nombre de couches oxydées, ...). Dans certaines conditions thermodynamiques, la convergence peut se faire très lentement, donc parfois il est nécessaire de fixer un nombre maximal de cycles et de récupérer les résultats moyens même s'ils n'ont pas convergé.

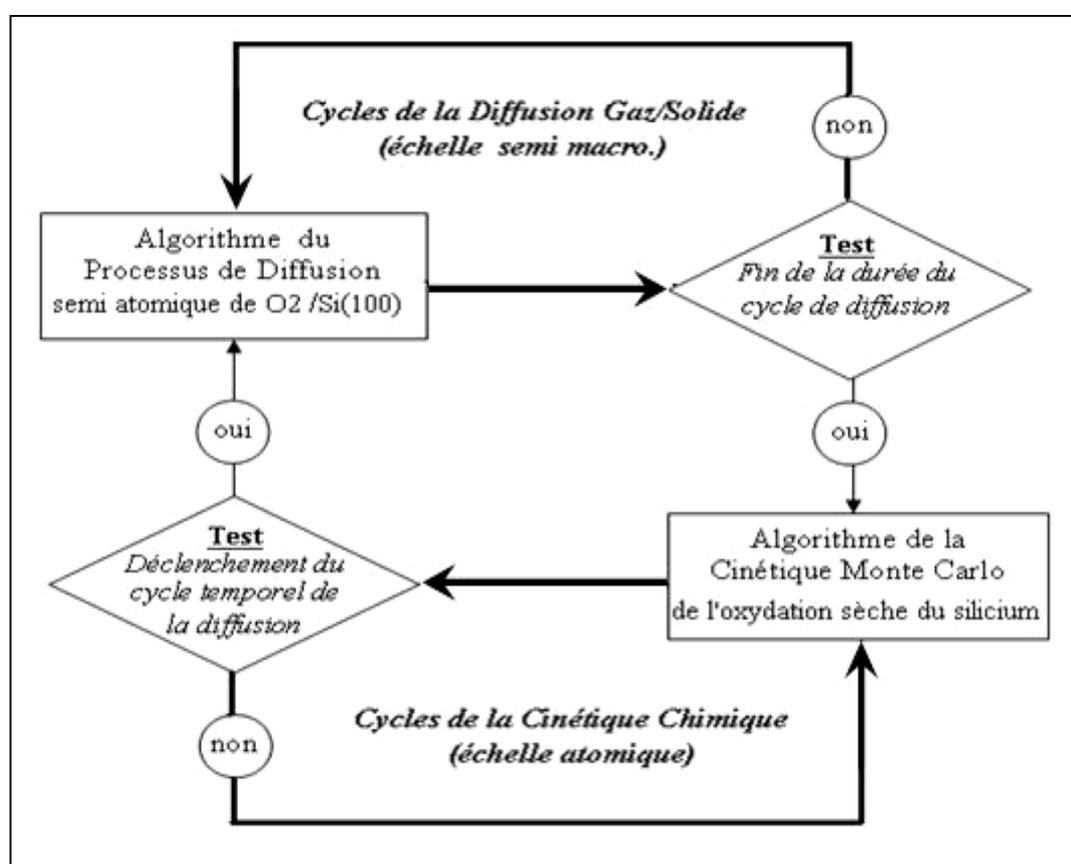


Figure 4. 9 : Schéma montrant la logique de fonctionnement du système semi-atomique du simulateur « OXCAD ».

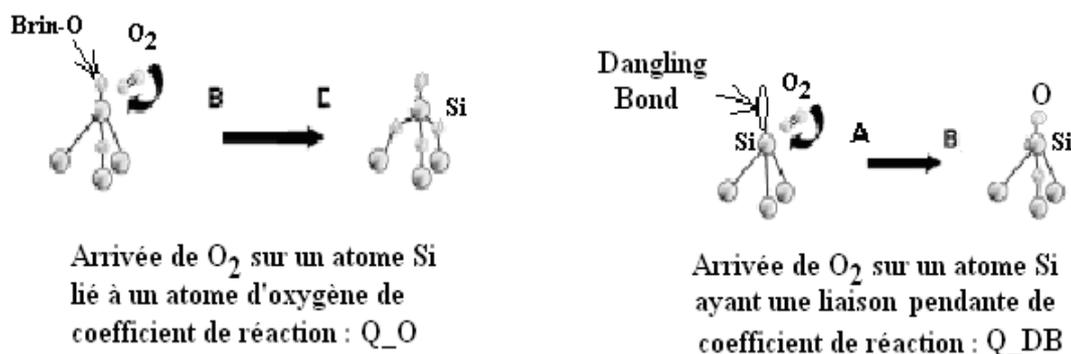
#### 4.4. Etalonnage des paramètres du simulateur

##### 4.4.1. Aspect cinétiques de la croissance de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si(100)

###### 4.4.1.1. Rôle des transferts de charges

Dans l'oxyde de silicium, l'oxygène forme des liaisons par transfert de charge avec le silicium, c'est à dire, un électron ou, le plus souvent, une fraction de charge électronique passe de l'oxygène sur le silicium (coefficient Q<sub>O</sub>) [101]. L'énergie des liens de transfert

de charge est de l'ordre de quelques kilocalories par mole. L'oxygène, possédant une affinité électronique très forte, transfère le plus de charge au silicium du réseau et ainsi s'adsorbe plus fortement. L'atténuation de la charge réelle du silicium trouve son origine dans la mise en commun d'électron que l'on peut considérer comme une rétrocession (« back-bonding ») d'électrons par l'oxygène au silicium. Cette rétrocession est d'autant plus marquée que la charge (en O) du silicium est élevée.



Lorsque des molécules s'adsorbent sur une surface solide dont la température est suffisamment basse [101], elles maintiennent leur structure caractéristique de la phase gazeuse et restent chimiquement intact (même sur les surfaces des métaux les plus actifs). Lorsque la température de la surface augmente, il se produit soit un réarrangement chimique de la molécule adsorbée soit une rupture de liaison à une température précise. Chaque système d'espèce adsorbé-substrat possède une température caractéristique d'activation de la liaison.

Nous avons modélisé l'activité thermique des liaisons libres d'un atome Si en surface (Dangling Bond) par un coefficient Q<sub>DB</sub> et celle d'un atome Si ayant des liaisons Si-O-Si par le coefficient Q<sub>O</sub>.

#### 4.4.1.2. Ajustement des coefficients de transfert de charges

D'abord nous avons choisi une valeur pour le coefficient de transfert de charges associé aux atomes de surface Si (100)<sub>2x1</sub>, de façon à produire une oxydation totale de cette surface, de dimension 25x25 sites.

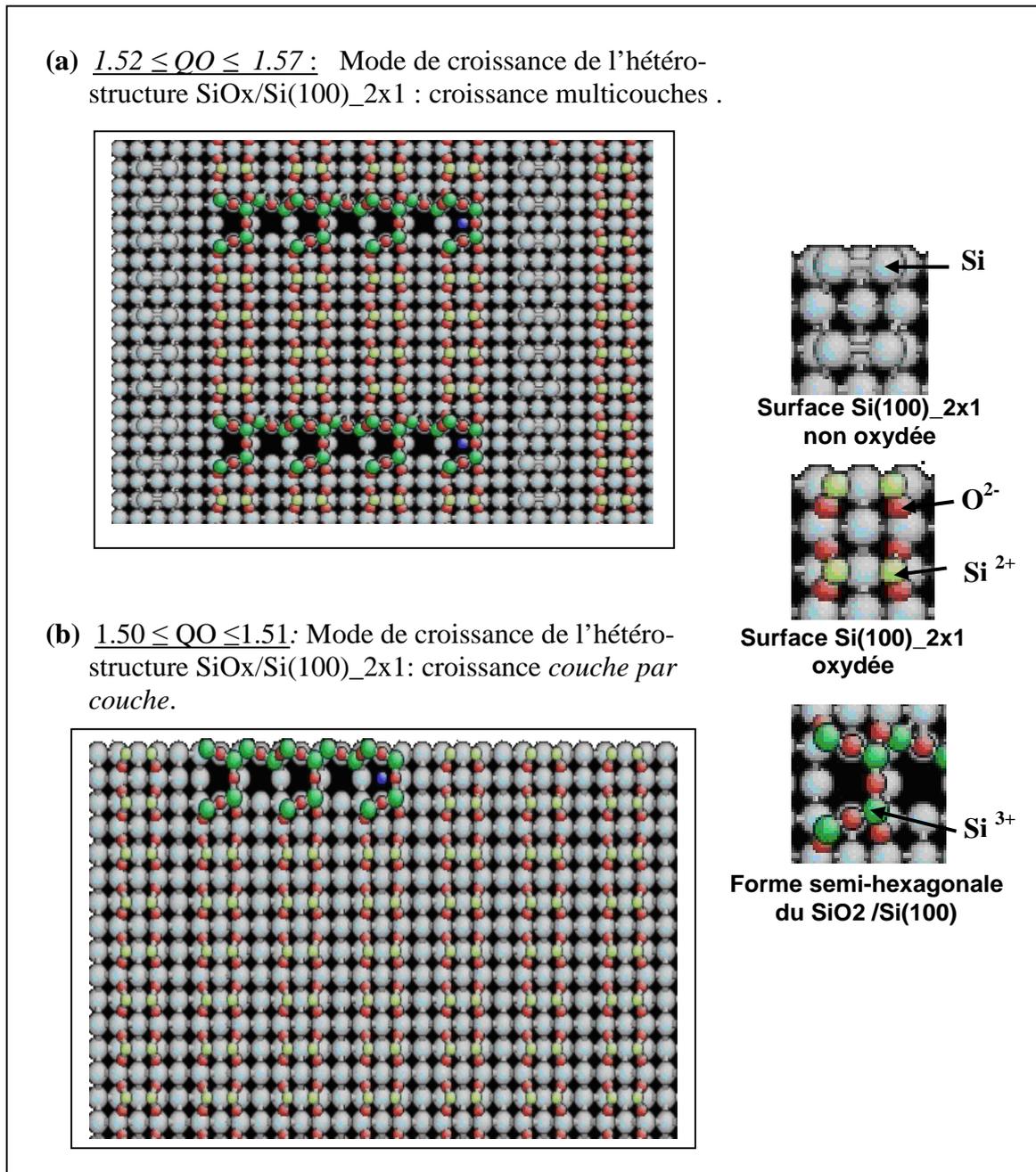


Figure 4.10: Morphologie de surface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  pour deux modes de croissance : (a) croissance en couches multiples (b) croissance couche par couche pour différentes valeurs du coefficient de transfert de charge  $Q_O$ . Avec  $Q_{DB} = 4.1$  (voir appendice H).

Pour éviter la croissance simultanée de l'oxyde de la surface avec les couches sous-jacentes (Figure 4.10.a), nous avons réalisé des essais destinés à déceler une limitation au coefficient  $Q_O$  de façon à ce que la réactivité des atomes du volume soit plus faible que celle des atomes en surface. La morphologie de surface de la figure 4.10.b montre une évolution de l'oxydation couche par couche avec le choix des valeurs  $Q_{DB} = 4.1$  (valeur

élevée) et  $1.50 \leq Q_O \leq 1.51$  pour une dimension du système de 25x25 sites x 3 couches .  
Même résultat pour un système de taille 50x50 sites x 3 couches.

L'expression de l'énergie d'activation relative à la réaction de l'oxygène sur le silicium, en fonction des coefficients  $Q_{DB}$  et  $Q_O$  est donnée dans l'appendice G.

Quant à l'influence du coefficient  $Q_{DB}$  sur le mode de croissance des couches d'oxyde, la figure ci-dessous (Figure 4.11) montre une variation linéaire entre ce coefficient  $Q_{DB}$  et le temps de transition  $t_{trans}$  séparant le temps finale de l'oxydation surfacique de l'instant de démarrage de l'oxydation des couches sous jacentes.

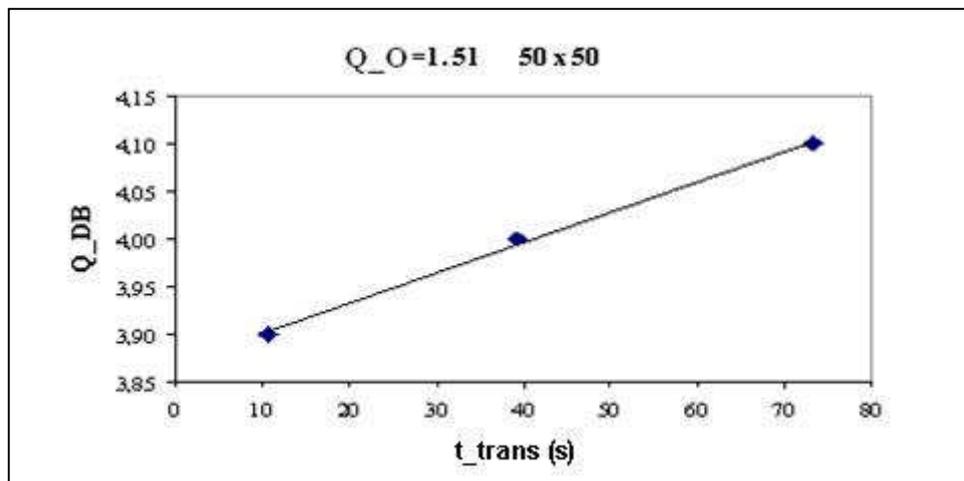


Figure 4. 11 : Variation du coefficient de transfert de charge  $Q_{DB}$ , en fonction du temps de transition  $t_{trans}$  entre le temps final de l'oxydation surfacique et l'amorçage de l'oxydation des couches sous jacentes à la surface

#### 4.4.1.3. Ajustement des énergies

En passons maintenant à un système de dimension 60x 60x3 avec les paramètres des essais précédents (c'est-à-dire  $Q_{DB}=4$  et  $Q_O=1.51$ ), l'oxydation s'effectue simultanément sur plusieurs couches. Pour palier à ce problème et passer les couches, sous jacentes à la surface, aux réactions d'arrachage du silicium par l'oxygène incident, nous avons ajusté, cette fois ci, les valeurs des différentes énergies associées aux évènements d'adsorption, de reconstruction, de désorption, .... Ces énergies de réaction étaient maintenues initialement à la valeur  $E_{ad}=E_{rec}=E_{des}=0.1\text{ev}$ .

Pour un échantillon de silicium Si(100)\_2x1 de taille 60x60x3 couches , seules les valeurs  $E_{ad}=E_{rec}=E_{des}=0.091\text{ev}$  ont donné une évolution temporelle d'un mode d'oxydation couche par couche. En passant à la dimension 80x80x3 ensuite à 100x100x3, le bon déroulement du mode de croissance de l'oxyde a été trouvé pour les valeurs des énergies  $E_{ad}=E_{rec}=E_{des}=0.07\text{ev}$  et un coefficient  $Q_O=1.51$  avec  $Q_{DB}=2$  ( $\Delta t = 0,1\text{ s}$ ). Ainsi, les résultats que nous allons présenter dans les paragraphes qui suivent, sont obtenus grâce à cet ajustement de paramètres :

- **10x10 sites x 3 couches  $\leq$  Taille de l'échantillon  $\leq$  100 x 100 sites x 3 couches**
- **$Q_{DB}=2.0$ ;  $Q_O=1.51$**
- **$E_{ad} = E_{rec} = E_{des} = 0.07\text{ ev}$**

#### 4.4.2. Aspects structuraux : étude qualitatif

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances d'un matériau est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure. Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régissent une grande partie leurs propriétés. Nous les examinerons dans les paragraphes qui suivent.

##### 4.4.2.1. XPS et morphologie de surface

La spectroscopie de photoélectrons utilisant le rayonnement synchrotron (XPS) est utilisée pour déterminer la composition chimique et l'extension spatiale des sous couches d'oxyde à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [108]. Notre étude menée à partir des résultats de cette technique a pour but de suivre afin de révéler l'existence d'une zone interfaciale ou de transition  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , qui renferme des oxydes dont les atomes de silicium présentent des états d'oxydations  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ .

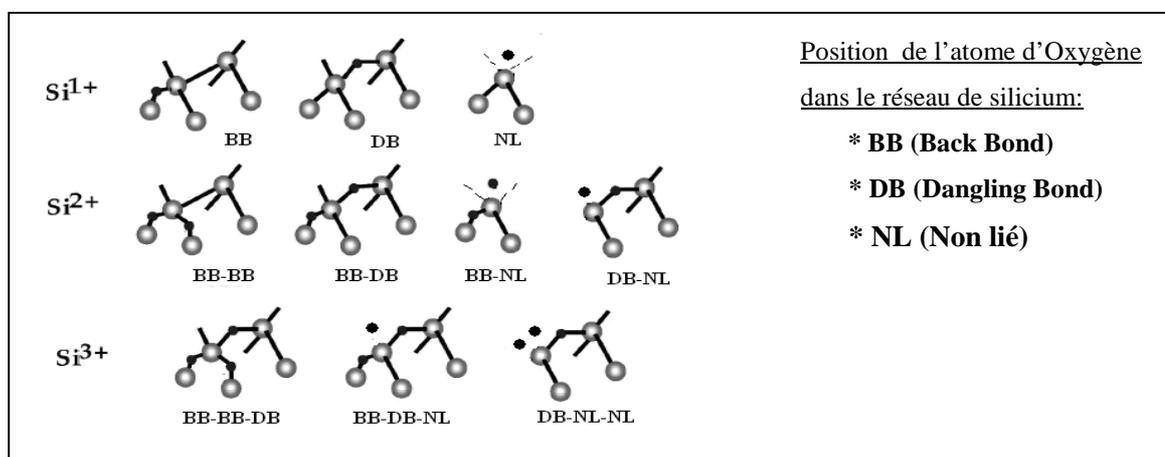


Figure 4.12 : Les différentes configurations des atomes de silicium dans des états d'oxydation  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  et  $\text{Si}^{3+}$  [108]

La figure 4.12 montre les différentes configurations retenues pour la dissociation instantanée de la molécule d'oxygène sur la surface. Les atomes d'oxygènes forment deux liaisons soit avec les liaisons pendantes en surface (DB), soit ils forment des liaisons pont avec des atomes de silicium situés sous la surface (BB), sinon ils restent au voisinage immédiat des liaisons pendantes (NL).

Pour examiner l'influence de l'état de surface du silicium sur la nature chimique du film d'oxyde obtenu, deux types d'expériences ont été analysés :

#### a) 1<sup>ère</sup> Expérience numérique

Dans cette manipulation, nous allons considérer que seules les liaisons pendantes des atomes de silicium en surface présentent une forte réactivité pour l'adsorption de l'oxygène sur la surface. Dans notre programme, cela se traduit par un coefficient de transfert de charge relatif aux liaisons pendantes ajustée à 2 ( $Q_{DB}=2.0$ ).

On obtient, par simulation, les résultats représentés par les courbes de la figure 4.13. Cette dernière montre qu'à 993K trois états d'oxydation coexiste :  $Si^+$ ,  $Si^{2+}$  et  $Si^{3+}$ . En outre, avec l'évolution de l'oxydation, l'aire de la densité de  $Si^+$  change en opposition de phase avec l'aire de la densité  $Si^{3+}$ . Cela implique que la structure de l'interface  $SiO_2/Si$  change périodiquement avec l'évolution de l'oxydation. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Y. ENTA [109].

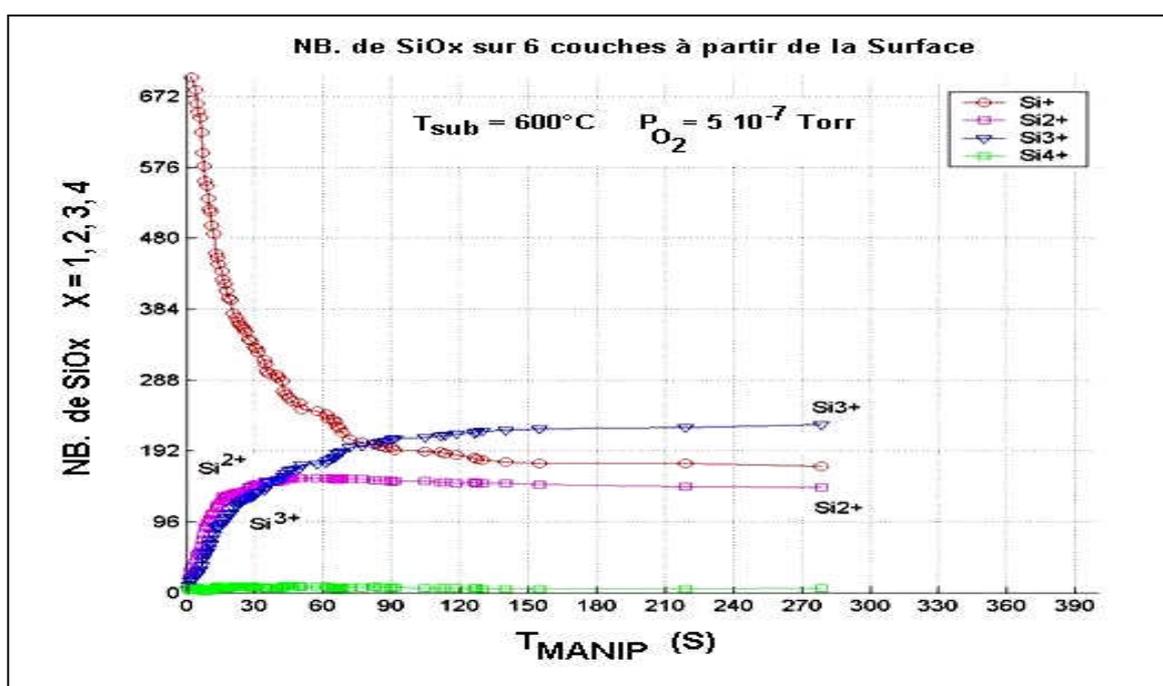


Figure 4. 13 : Evolution en fonction du temps des pics d'intensité des différents états d'oxydation du silicium à l'interface  $SiO_2/Si(100)$ , avec  $Q_{DB}$  (surface)=2.0;  $Q_O=1.51$  et  $Q_{DB}$  (sous couches sous jacentes à la surface) = 0

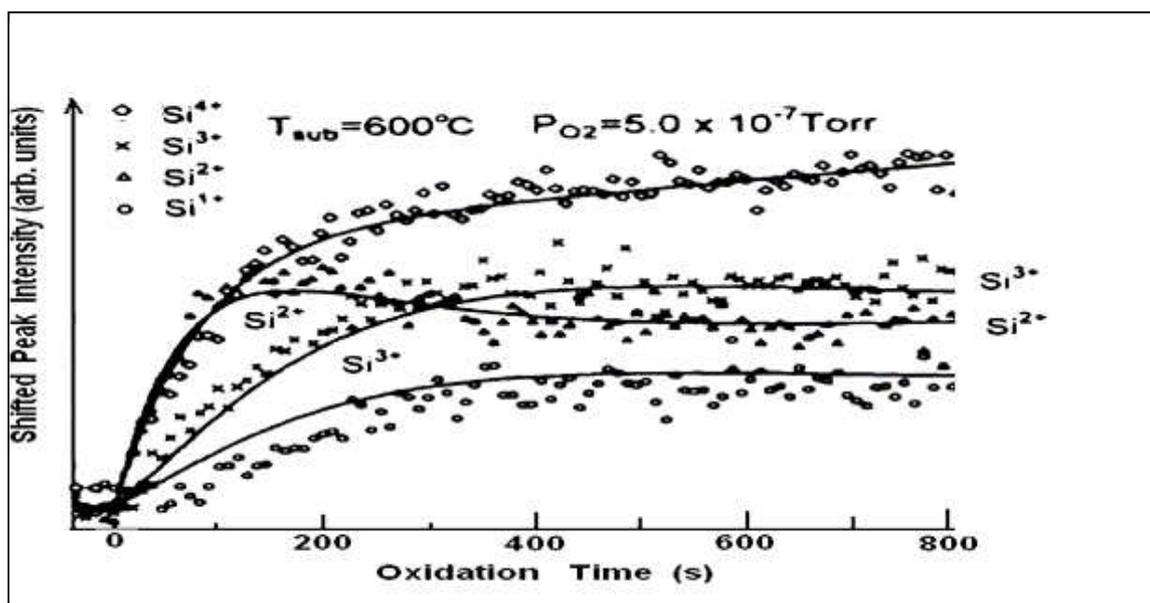


Figure 4. 14 : Evolution en fonction du temps des pics d'intensité des différents états d'oxydation du silicium, Résultat expérimental obtenu par Y. Enta et al [109].

Pour piloter notre simulation et diriger le phénomène modélisé, nous avons couplé notre simulateur avec un logiciel de graphisme permettant le suivi in-situ de l'évolution de la croissance cristalline de l'oxyde  $\text{SiO}_2$  sur  $\text{Si}(100)_2 \times 1$ . Dans ce cas, l'observation, à l'échelle atomique, de la structure de l'oxyde formé, permet une meilleure compréhension des mécanismes, en se basant sur le traitement et l'exploitation de l'information en imagerie (défaut, mode de croissance, profondeur d'oxydation,...).

Ainsi, comme le montre les images de la figure 4.15, l'oxygène se dissocie instantanément sur la surface et forme l'oxyde  $\text{SiO}_2$ . La réactivité de la surface est d'autant plus importante que la température est élevée, avec formation d'une interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  très rugueuse, impliquant des sous oxydes sur une épaisseur de 3 monocouches.

D'autre part, la visualisation graphique de la morphologie de surface et d'interface montre bien la structure de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et révèle la présence d'une interface dans laquelle des atomes de silicium de degré d'oxydation +1, +2 et +3 assurent la connexion entre le substrat monocristallin de silicium et le réseau amorphe  $\text{SiO}_2$ . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS) et par STM [48,49] (figure 1.6). Par conséquent, pour cette ajustement de paramètres d'OXCAD, l'oxydation du silicium n'a pas eu lieu couche par couche à 900K, comme le montrent les morphologies de surface et d'interface de l'hétéro-structure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  de la figure 4. 15.

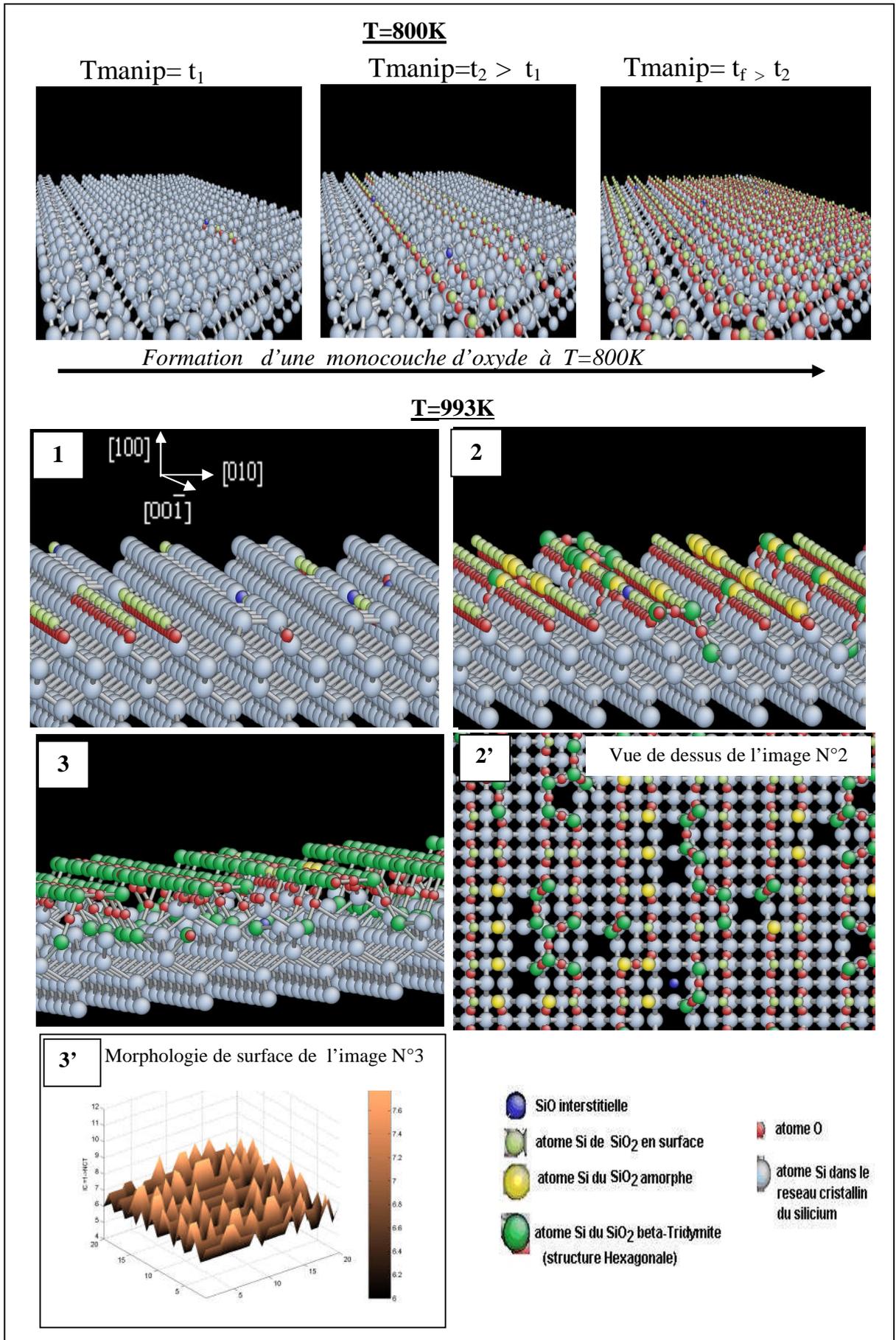


Figure 4.15 : Présentation morphologique de la croissance épitaxiale de l'hétéro-structure SiO<sub>2</sub>/Si(100) par simulation Monte Carlo. (a) T=800K ; (b) T=993K [110]

### b) 2<sup>ème</sup> Expérience numérique

Ceci se traduit par un ajustement de  $Q_{DB}$  à une valeur 2.0, pour toutes les liaisons pendantes du réseau de silicium. On obtient, par simulation, les résultats représentés par les courbes de la figure 4.16.

Dans cette deuxième manipulation, on considère que toutes les liaisons pendantes, créées dans le réseau de silicium au cours de l'évolution de l'oxydation, présentent la même réactivité pour l'adsorption de l'oxygène.

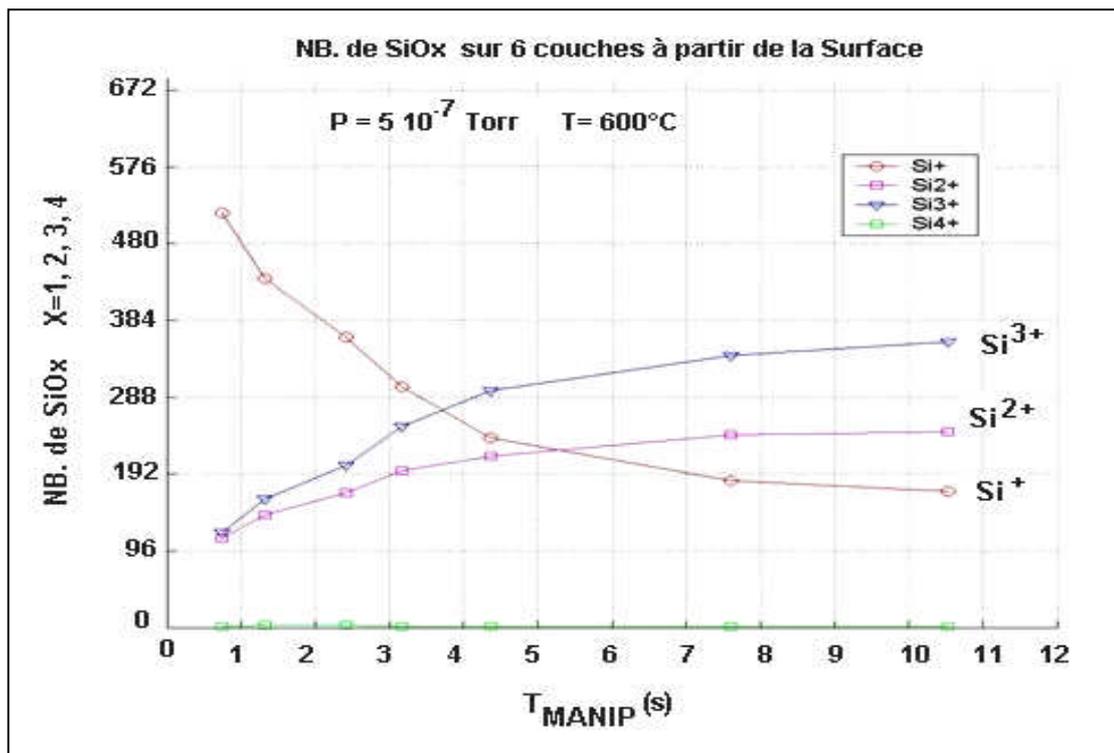


Figure 4. 16: Evolution en fonction du temps des pics d'intensité des différents états d'oxydation du Si.  
Avec  $Q_{DB}$  (surface) =  $Q_{DB}$  (couches sous jacente à la surface) = 2.0 ;  
 $Q_O = 1.51$

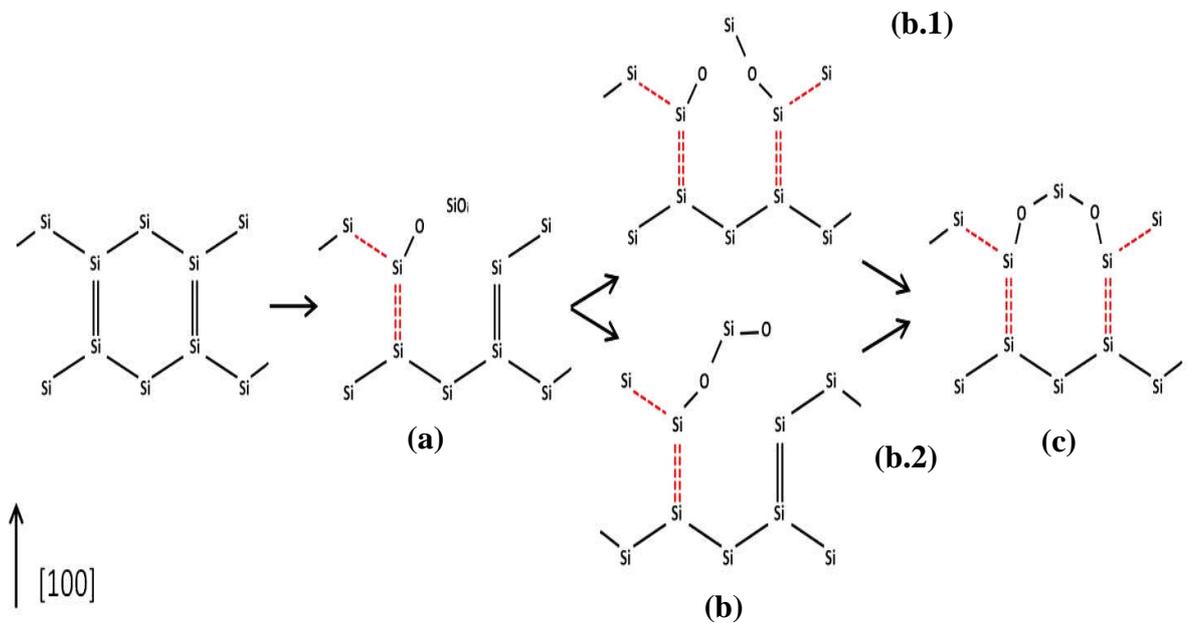
On peut voir clairement sur les figures 4.15 et 4.16 les caractéristiques de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Elle révèle la présence :

- d'un changement progressif de la nature des liaisons dans le cristal de silicium et à l'interface (les aires des densités de  $\text{Si}^+$  et  $\text{Si}^{3+}$  en opposition de phase)
- des atomes de silicium de degré d'oxydation +1, +2 et +3 assurant la connexion entre le réseau de silicium (substrat) et le réseau amorphe de  $\text{SiO}_2$ .
- d'une distribution des oxydes qui dépend fortement de la température

Cependant, nous déduisons des deux manipulations (échantillon 1 et 2) que plus la densité de liaisons pendantes est élevée plus le taux d'oxydation est grand. Dans ce dernier cas

l'évolution de l'oxyde se fait couche par couche (Fig.4. 17) car les atomes d'oxygène remplissent d'abord les liaisons en surface avant de pénétrer à l'intérieur du substrat. Ainsi l'interface est constituée d'une zone de transition  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) suivi d'une zone stoechiométrique  $\text{SiO}_2$  dite couche contrainte. Ces résultats s'accordent avec les travaux de plusieurs auteurs [67, 68].

La figure 4.17 démontre la croissance, couche par couche de l'hétérostructure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , avec une bonne structuration de l'oxyde, de la forme amorphe vers la forme hexagonale (du  $\beta$ -tridymite). Les images numérotées 1, 2 et 3 montrent l'évolution morphologique de la structure d'oxyde  $\text{SiO}_2$  au cours de la formation de la 1<sup>ère</sup> couche, à travers les mécanismes (réactions) élémentaires schématisés par les réactions suivantes :



Mécanisme (a) : *Reaction* :  $\text{O}_2 + \text{Si}_{\text{Réseau}} \rightarrow (\text{SiO})_{\text{interstiel}} + \text{O}_{\text{Brin}} + \text{V}_{\text{Liaison Pendante}}$

Mécanisme (b) : *Reaction* : (a)  $\rightarrow$  (b.1) :  $(\text{SiO})_{\text{interstiel}} + \text{V}_{\text{Liaison Pendante}} \rightarrow (\text{SiOSi})_{\text{Brin-court}}$

*Réaction* : (a)  $\rightarrow$  (b.2) :  $(\text{SiO})_{\text{interstiel}} + \text{O}_{\text{Brin}} \rightarrow (\text{SiOSiO})_{\text{Brin-long}}$

Mécanisme (c) : *Réaction* : (b.1)  $\rightarrow$  (c) :  $(\text{SiOSi})_{\text{Brin-court}} + \text{O}_{\text{Brin}} \rightarrow \text{SiO}_2$  (en Surface)

*Réaction* : (b.2)  $\rightarrow$  (c) :  $(\text{SiOSiO})_{\text{Brin-long}} + \text{V}_{\text{Liaison Pendante}} \rightarrow \text{SiO}_2$  (Surface)

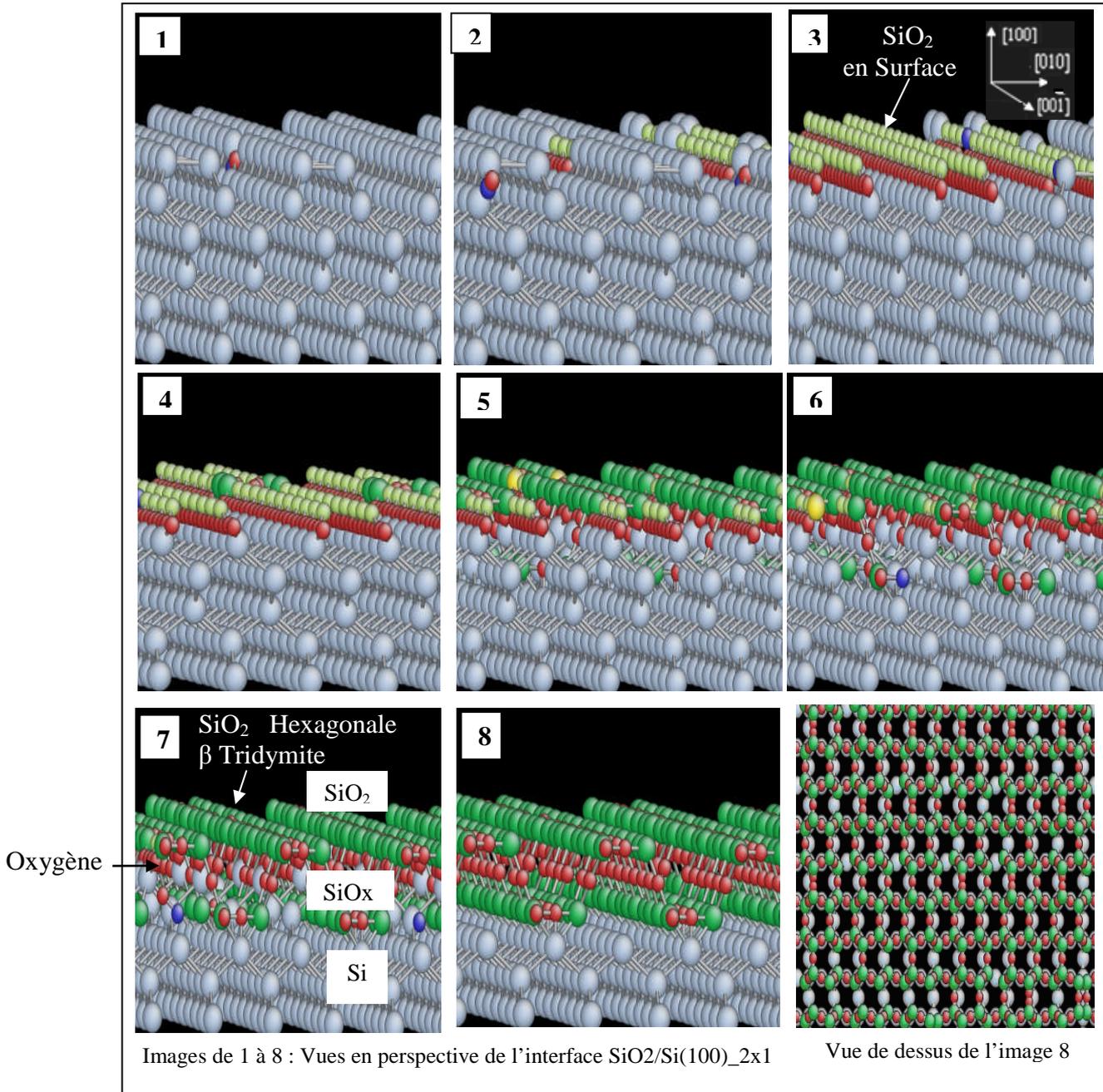
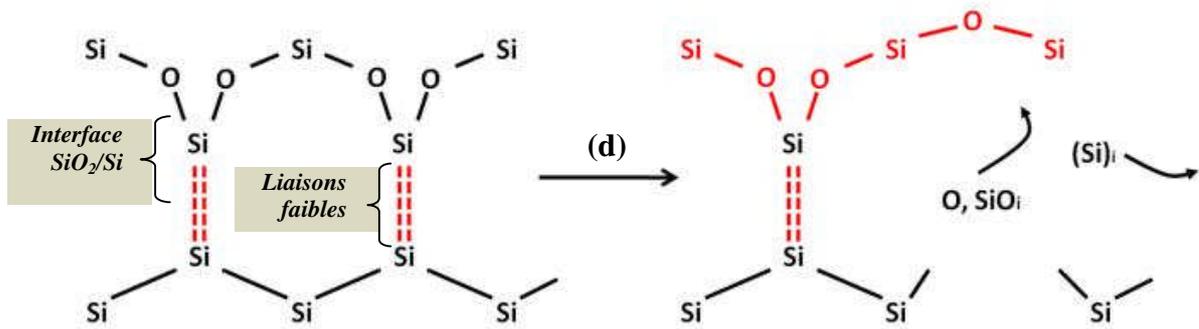


Figure 4. 17: Représentation morphologique de l'évolution, en fonction du temps, de la croissance hétéro-épitaxiale de SiO<sub>2</sub>/Si par simulation KMC, à T=993K [111]

Les images numérotées 4, 5 et 6 de la figure 4.17 montrent aussi l'évolution morphologique de l'interface SiO<sub>2</sub>/Si au cours de la formation de la seconde couche d'oxyde par désorption du silicium faiblement lié au réseau Si(100) en fragilisant le SiO<sub>2</sub> formé initialement en surface (images 1-2-3) par création de lacunes de silicium et de fragments de monoxyde de silicium SiO<sub>interstitiels</sub> et d'atomes d'oxygène. L'oxyde en surface deviendra alors amorphe comme le montre le schéma de la réaction suivante :



*l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [136].*

Ce type d'oxyde ( $\text{SiO}_x$ ) non stochiométrique en surface reabsorbera les atomes d'oxygènes et les fragments d'oxydes localisés à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  pour former la structure hexagonale  $\beta$ -tridymite ainsi obtenue sur l'image 8 de la figure 4.17.

#### 4.4.2.2. Epitaxie

Ce type d'oxyde reabsorbera les atomes d'oxygènes et les fragments d'oxydes localisés à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  pour former la structure hexagonale  $\beta$ -tridymite ainsi obtenu sur l'image 8 de la figure 4.17.

Le phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes, dû à des analogies très étroites dans l'arrangement des atomes des faces est appelé « Epitaxie ». C'est le cas des couches ultra-minces de  $\text{SiO}_2$  élaborées par oxydation thermique du silicium (figure 4.17) où le mécanisme mis en jeu est celui définie par l'épitaxie. En effet, l'arrivée de l'oxygène sur le silicium déforme le réseau et à la relaxation des atomes correspond la formation de la couche  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) par mouvement des atomes de silicium et d'oxygène (remontée des atomes de silicium vers la surface pendant que les atomes d'oxygènes se rapproche de l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Et comme il réside un écart à la coïncidence parfaite des deux réseaux, les contraintes induites d'interface seront relaxées par déformation, d'où la présence de défauts au sein du réseau cristallin  $\text{SiO}_2$ , nécessaire pour accommoder celui du substrat (épitaxie semi cohérente)

Il est bien connu que trois modes de croissance existent dans le cas de couche croissant à partir de la phase vapeur : le mode Frank-van der Merwe (F-vdM), le mode Volmer-Weber (V-W) et le mode Stranski-Krastanov (S-K) (Figure 4.18). Le premier correspond à une croissance couche par couche, pour les couches minces hétéroépitaxiées  $\text{SiO}_2$  contraintes par l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  où la relaxation se fait par transition morphologique (figure 4.19).

#### 4.4.2.2.1. Vers une bonne structuration en surface du $\text{SiO}_2/\text{Si}$

Cette continuation du réseau plus ou moins parfaite peut amener à différentes orientations cristallines, dans le plan, selon la structure de l'interface. A la surface du substrat (formé de silicium), le  $\text{SiO}_2$  s'oriente dans le plan de manière à minimiser le désaccord de paramètre de maille (figure 4.19).

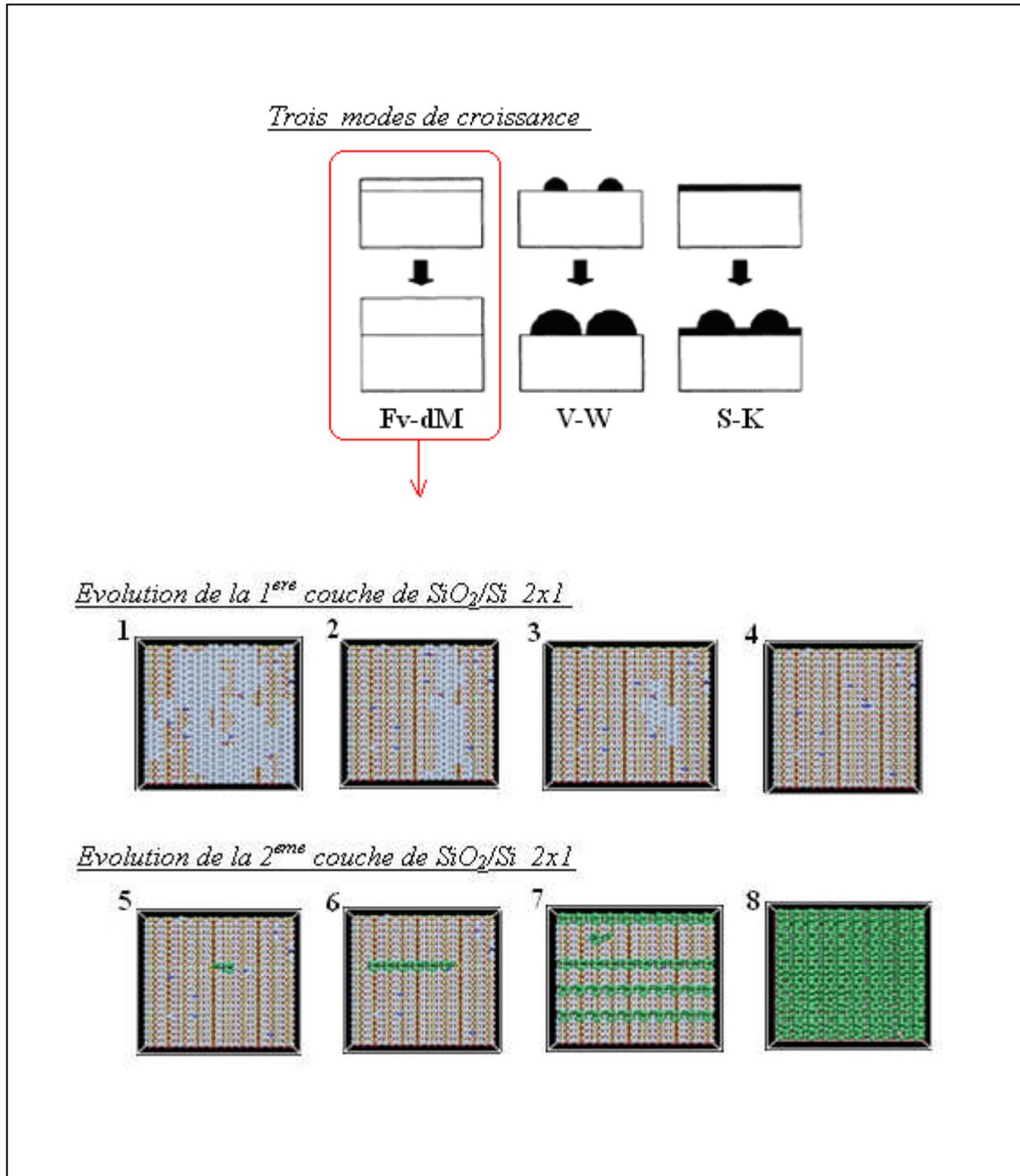


Figure 4.18: Evolution de l'oxyde  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  : croissance couche par couche. Les couleurs gris, bleu, rouge et vert représentent les atomes Si, SiO, O et  $\text{SiO}_2$  respectivement.

Conditions thermodynamiques.  $P=10^{-2}$  pascal,  $T=993\text{K}$   $20 \times 20$  et  $t_f=60\text{mn}$ .

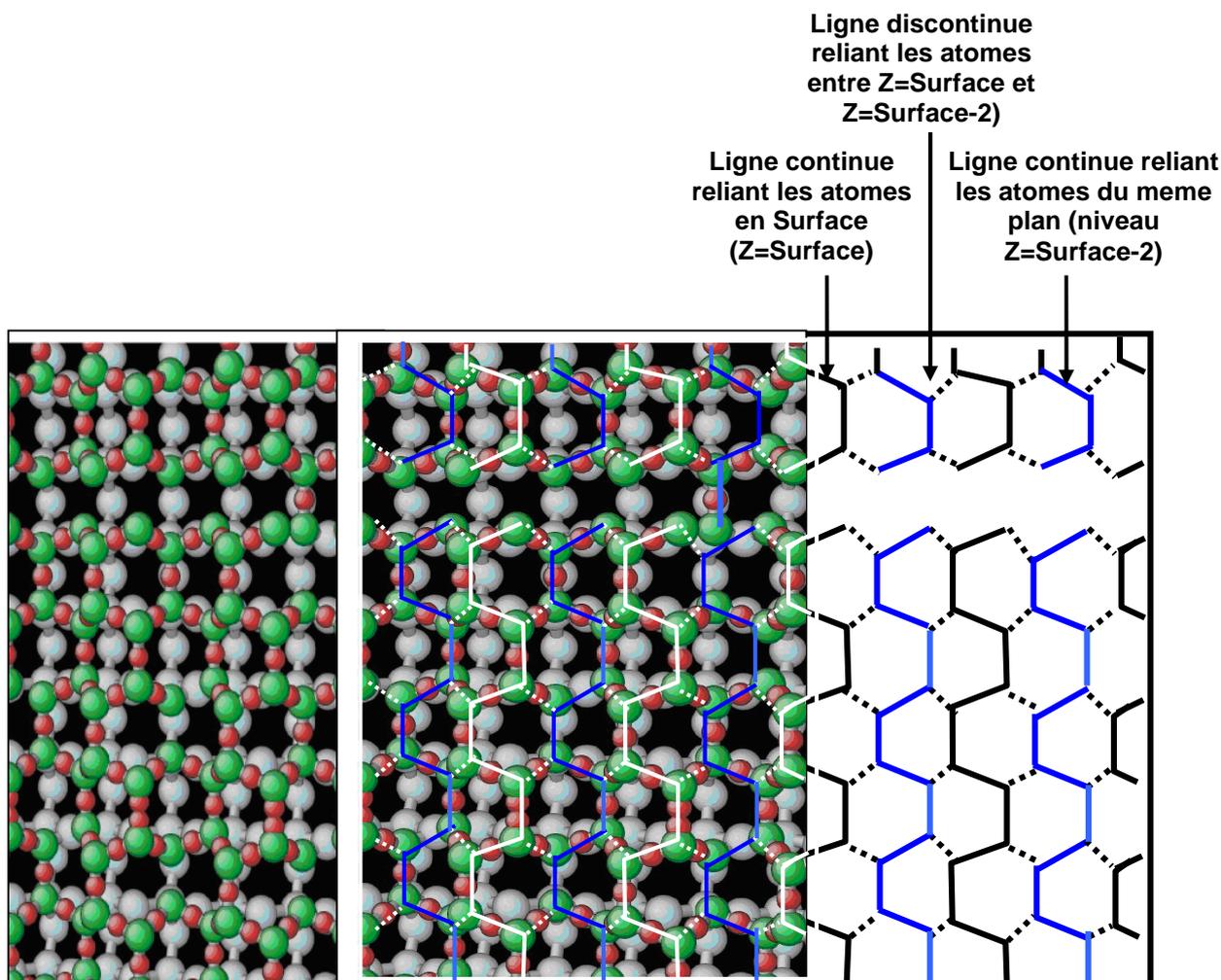


Figure 4.19: Représentation plane de la forme structurale du  $\text{SiO}_2$  (hexagonale - tridymite) obtenue par OXCAD [111].

Les coefficients de transfère de charge sont :  $Q_{\text{O}}=1.51$  et  $Q_{\text{DB}}(\text{surface}) = Q_{\text{DB}}(\text{sous couche jacente à la surface})=2.0$

Les résultats que nous avons produits par simulation MC, montre que le processus d'interaction à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est un phénomène complexe caractérisé par une très forte déformation du réseau liée à la différence entre les structures cristallines du silicium et de la silice. Une bonne structuration en surface de la couche  $\text{SiO}_2$  nécessite un choix adéquat des conditions thermodynamiques et cinétiques. En effet, la figure 4.20 montre un résultat de notre simulation correspondant au choix de température ( $T > 900\text{K}$ ), permettant d'activer un maximum d'événements, et une pression d'oxygène permettant d'accélérer l'oxydation par grossissement de grains de même orientation cristalline (figure 4.20).

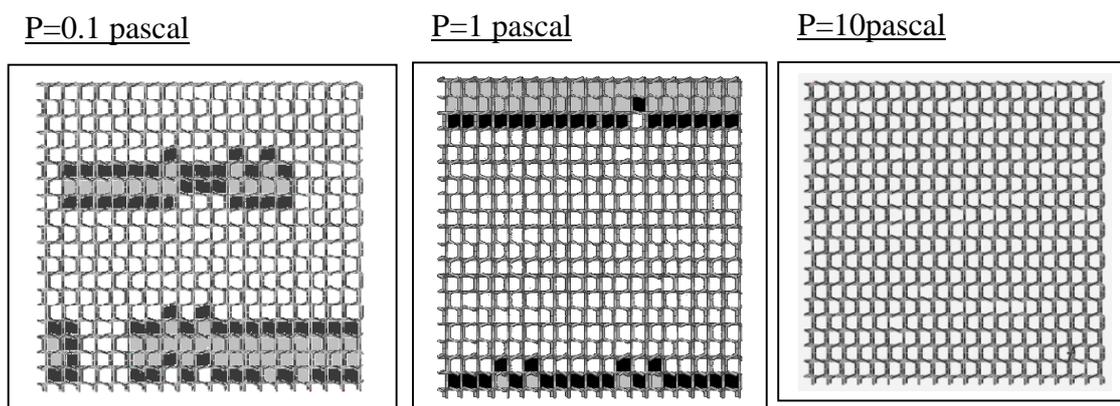


Figure 4.20 : Représentation plane de dimension 20x20 de la structuration hexagonale du  $\text{SiO}_2$  à différentes pressions. Avec  $T=1100\text{K}$  et  $t=1.3\text{ s}$

#### 4.4.2.3. Les défauts

##### 4.4.2.3.1. Les domaines structuraux ou Macles [112,115]

Il est rare de trouver des matériaux dans lesquels l'orientation cristalline (du repère principal du cristal) soit constante d'un bout à l'autre de la surface du matériau. Pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, les matériaux sont le plus souvent « polycristallins », c'est-à-dire constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains (en volume) limites de domaines (en surface). L'orientation cristalline des grains joue donc un rôle important dans les propriétés du matériau final. Ceci est particulièrement utile pour les cristaux anisotropes.

Dans cette partie de thèse, nous cherchons à déterminer, par des simulations à l'échelle atomique, les types de défauts formés à l'échelle atomique lors de l'oxydation thermique du  $\text{Si}(100)_2 \times 1$ , à la température  $T=993\text{K}$  et la pression  $P=10\text{ pascal}$ .

Le résultat de la simulation est schématisé en 2D sur la figure 4.21. Cette figure montre clairement la formation de deux domaines ou deux macles (2D) par l'association de plusieurs structures cristallines d'une même espèce mais dont la germination ou croissance s'est effectuée dans deux directions différentes où l'une peut être déduite de l'autre soit par rotation de  $180^\circ$  soit par symétrie de miroir (Figure 4.21.b). Il en résulte des défauts créés par modification structurale de l'arrangement du cristal lors de la croissance de la structure de  $\text{SiO}_2$  par oxydation thermique de  $\text{Si}(100)_2 \times 1$ . Ces défauts sont localisés soit dans un même domaine (Tableau 4.1) soit sur la ligne de raccordement de domaines (Tableau 4.2), comme le montre la figure 4.21.B.

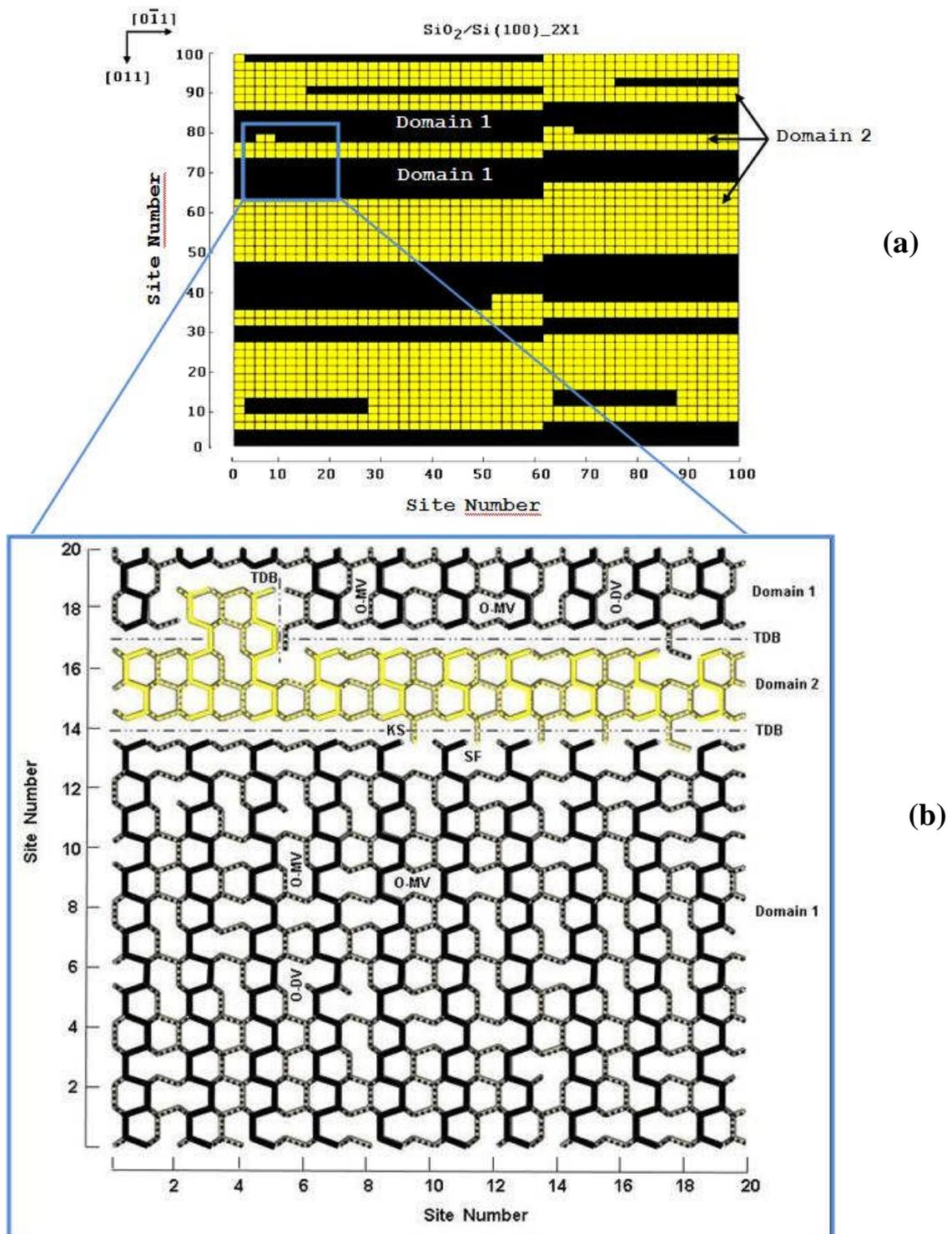


Figure 4.21 : Représentation 2D multi échelle de la structure de la surface de croissance  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$  (tridymite- $\beta$ ). (a) Modèle simplifié en grille de la surface étudiée : dimension 100x100 (b) Modèle réel de la structure hexagonal du  $\text{SiO}_2$  (tridymite- $\beta$ ) de dimension visualisée 20x20 sites [136]

#### 4.4.2.3.2. Défauts intra-domaine ou intra-macle :

Du point de vue purement géométrique (Tableaux 4.1 et 4. 2), on peut classer tous les types d'imperfections, observées dans la croissance SiO<sub>2</sub>/Si par simulation Monte Carlo, en défauts ponctuels (lacune d'oxygène, lacune de silicium, les interstitiels ...), linéaire (fissures et dislocations), surfacique (macles) et en volume (joint de grains).

Les lacunes d'oxygènes constituent un type de défaut qui déforme le réseau et génère un champ de contraintes dans le cristal ( perturbations de l'empilement des plans atomiques). Le tableau 4.1 montre les différentes configurations de lacunes d'oxygènes sur le plan sous-jacent à la surface. Apparemment les lacunes d'oxygènes prennent naissance dans les monocouches sous-jacentes à la surfaces de manière indépendante les unes des autres. Mais comme la neutralité électrique doit être maintenue, les défauts sont créés par paires de signes opposés : Une ou deux lacunes isolées en oxygène (Oxygen Mono-Vacancy =MVO ; Oxygen BiVacancy=BVO), ou un amas (une ensemble de lacunes) sont aussitôt suivi d'un pont Si-O-O-Si (Peroxy ) telle qu'une paire d'oxygène O-O reliant deux atomes de Silicium crée un défaut de charge opposée au défaut créé par les lacunes d'oxygène.

#### 4.4.2.3.3. Défauts inter-domaines ou inter-macles :

Les défauts les plus courants sont les perturbations du voisinage des atomes de surface (atomes ayant perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains. L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques  $d = 3.05 \text{ \AA}$ ), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière.

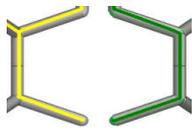
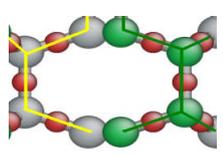
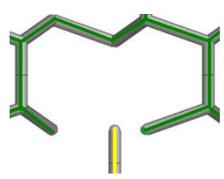
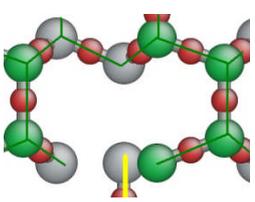
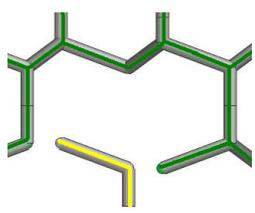
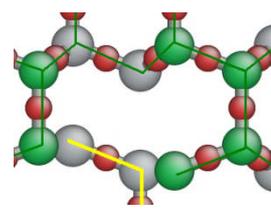
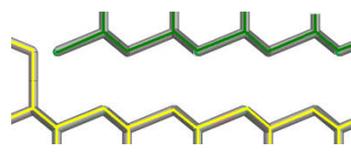
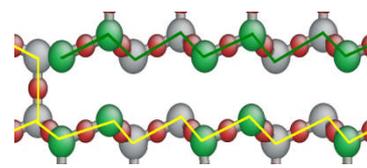
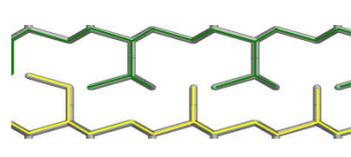
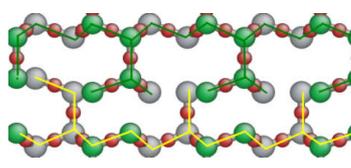
Trois types de raccordement (TDB : Twin Domain Boundary) ont été observés sur un prototype de simulation de dimension surfacique 100x100 atomes par oxydation thermique de trois monocouches de Si(100)<sub>2x1</sub> :

- a. Fissure le long de la ligne de raccordement de deux domaines. Ce défaut est dû à une succession des plans réticulaires type ABC**DD**CBA (Figure 4.22.(A)). De telles perturbations visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquente dans les oxydes.

**Tableau 4.1 :** Défauts Intra-domaine (en particulier les lacunes d'oxygènes) vue par OXCAD sur la surface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$ . OMV :Oxygen MonoVacancy ; ODV: Oxygen Divacancy. 1ML : one MonoLayer ; 2ML = two MonoLayers [136].

Type de défauts	Géométrie	Structure atomique du défaut
Un doublet O-O dans la liaison Si-Si du tridymite $\text{SiO}_2$ (Peroxy Linkage PL)		
Une seule Lacune d'oxygene (OMV) située sur une seule monocouche (1ML) de $\text{SiO}_2$		
Une seule Lacune d'oxygene (OMV) située entre deux monocouches (2ML) de Si-Si		
Deux Lacunes d'oxygènes (ODV) sur la même monocouche (1ML) de $\text{SiO}_2$		

**Tableau 4. 2 :** Défauts Inter-domaines vue par OXCAD sur la surface  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$ 

Catégorie	Type de défauts	Geometrie du défaut	Representation par un modele de boule
Défauts localisés	Raccordement Intercouches et Inter-domaines (TDB : Twin Domaine Bondary) via une symetrie d'images de miroir		
	Defaut de structure (KS) au niveau de la jonction inter-couches induisant ainsi des lacunes d'O <sub>2</sub> (OMV-1ML et OMV-2ML)		
	Defauts de structure lors d'une jonction inter-couches induisant ainsi des lacunes d'O <sub>2</sub> (ODV-2ML)		
	Un défauts d'empilement à la fin d'une fissure entre deux domaines		
Défaut SemiEtendu formé de plusieurs irrégularités structurales	Enchainement de défauts des unités de structures hexagonales le long d'une ligne de raccordement de deux domaines		

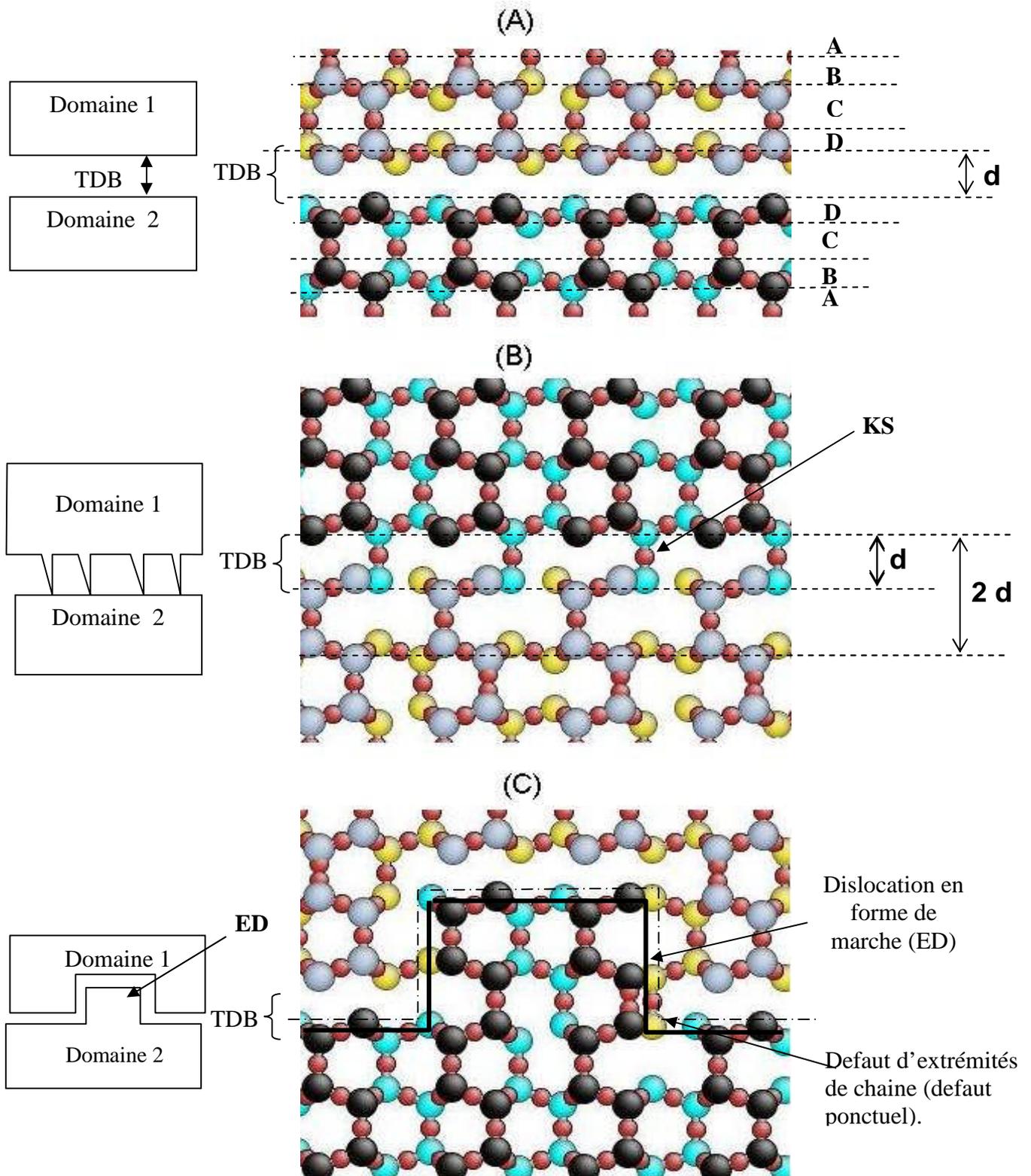


Figure 4.22 : Défauts Inter-domaines de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)_{2 \times 1}$  observés par OXCAD. Les atomes sont représentés par un modèle de boules colorés. Les boules rouges représentent les atomes d'oxygène formant la structure du tridymite avec le silicium. Le domaine 1 est formé d'atomes gris en surface et jaune sur la couche sous-jacente à la surface. Le domaine 2 est représenté par les atomes noir en surface et bleu ciane sur la couche sous-jacente à la surface [132, 136]

- b. Enchaînement de plusieurs défauts ponctuels (Tableau 2) de même nature le long d'une direction de raccordement de deux domaines. Le plus souvent ce type de raccordement constitue une zone de faiblesse de l'oxyde. Ils sont plus riches en impuretés et ont une réactivité plus grande (Figure 4.22. B).
- c. Dislocation en forme de marche (ED) dans la zone de raccordement des deux domaines 1 et 2 (Figure 4.22. C). Cette jonction de domaines peut être localisée sur une distance de quelques atomes .

Chacun de ces défauts a une probabilité d'apparition qui est gouvernée par des considérations thermodynamiques et cinétiques de l'oxydation [115].

#### **4.5. Conclusion**

Notre simulateur « OXCAD » vise essentiellement à fournir une image claire de la cinétique de l'oxydation et des défauts créés à l'échelle atomique. Pour faire cette étude, il nous est rapidement apparu que la condition préalable à une simulation correcte est la détermination d'une valeur fiable des coefficients de transfert de charges  $Q_O$  et  $Q_{DB}$  ainsi que les valeurs des énergies d'adsorption, de reconstruction et de désorption. Pour mener cette étude à bien, nous avons utilisé la visualisation scientifique (observatoire virtuel : AtomEyes) qui est devenue un outil incontournable pour l'analyse des résultats. Enfin nous avons validé nos résultats sur la base des résultats expérimentaux XPS et STM.

Les défauts en surface et sur le plan sous-jacent à la surface présentent un intérêt particulier, car dans les matériaux possédant une dimension nanométriques, elles jouent un grand rôle dans la modification des propriétés électriques. Ainsi par simulation à l'échelle atomique, nous pouvons suivre l'évolution du système de formation  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  à partir du premier événement de nucléation de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . La formation des défauts à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , par simulation à l'échelle atomique, est en accord avec les observations HRTEM de N. Tanaka[132] et avec les prévisions de I. Kitagawa et T. Maruizumi[133]. Ces derniers ont montré que la formation des lacunes en oxygènes durant l'oxydation thermique du silicium ne peut se produire en surface telle prédite par Calliari[134]. Ces défauts se localisent à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

## CONCLUSION GENERALE

La conception et la réalisation d'un code nécessitent de nombreuses compétences. Effectuer des simulations numériques plus précises impose de mettre en œuvre des modèles physiques et numérique eux-mêmes plus précis portant sur des descriptions plus fines des phénomènes simulés. Tout ceci nécessite des progrès dans le domaine des logiciels mais aussi une augmentation importante de la capacité des équipements informatiques sur lesquels ces logiciels sont utilisés

Ce travail est consacré à l'optimisation des conditions de croissance epitaxiale des hétérostructures par simulation Monte Carlo Cinétique appliquée à l'étude de la cinétique de croissance des hétérostructures telle que  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ;  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  parmi d'autres. Ces simulateurs ont globalement le même organigramme. Ils s'articulent tous sur les quatre principaux modules : Module d'Entrée de paramètres physiques, Module d'Initialisation des grandeurs physiques, Module de Base pour le traitement des données et Module de sortie pour la présentation des résultats.

Hormis la structure globale de l'organigramme, trois types d'approches ont été introduites pour la simulation à l'échelle atomique de la croissance de l'hétérostructure  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  par oxydation thermique du  $\text{Si}(100)$  : Approche par événement, Approche par activité et Approche par processus. La première consiste en l'identification des événements, les plus importants, se produisant au cours de la durée de vie du système, la description de la logique de fonctionnement entre événements et l'utilisation d'un calendrier d'occurrence des événements; la deuxième approche consiste en la représentation d'un diagramme de cycles : succession d'état actifs (activité opérationnelle) et état passif (en attente) entre le cycle de diffusion du gaz dans le réseau de silicium et le cycle de Monte Carlo Cinétique pour la gestion des événements en surface et en volume; et la troisième approche se caractérise par la synchronisation entre processus par des règles d'interruption et de reprise entre eux.

A travers ce simulateur réalisé, nous avons montré que l'ajustement des paramètres physico-chimique conditionnait les résultats obtenus. C'est ainsi que nous avons mis en évidence :

1. l'influence de la température sur la cinétique d'oxydation initiale des couches Si(100)
2. l'influence du coefficient de transfert de charges par l'Oxygène ( $Q_O$ ) et par les liaisons pendantes ( $Q_{DB}$ ) sur la structure de l'interface  $SiO_2/Si$ .
3. l'importance de la taille de l'échantillon de silicium pour la convergence des résultats
4. l'influence des conditions expérimentales sur la formation des défauts.
5. L'importance des mécanismes de croissance dans la compréhension de la nature des défauts à l'interface  $SiO_2/Si$

Nous avons ainsi présenté les principaux mécanismes d'oxydation utilisés en simulation Monte Carlo Cinétique [136], qui justifiés par la théorie DFT et calcul *ab initio* sur des Super Calculateurs [124,126, 128-131, 137-138], sont en bon accord avec la littérature [116-123] et aussi des résultats expérimentaux les plus récents [48,52, 86-88,128].

Ce simulateur apparaît donc comme un bon outil pour la compréhension des mécanismes de croissance hétéroepitaxiale des structures de la filière  $A_xB_{1-x}C$  et de la filière des oxydes telle que la croissance de  $SiO_2/Si$ , à côté des instruments de mesure qui sont certainement les plus fiables (résolution atomique) telles que XPS, STM, AFM,... néanmoins elles sont très lourde à mettre en oeuvre et coûte très cher.

En continuité des efforts importants qui ont été entrepris dans ce travail, et dans le but de réaliser une simulation permettant de prendre en compte l'échelle spatiale et temporelle du phénomène avec une plus grande visibilité dans le temps (prédiction à long terme) et permettant d'obtenir des résultats précis, nous devons faire recours à l'augmentation de la capacité de calcul (machine à fréquence de CPU élevée) et à de nouvelles solutions logicielles (se concentrer non pas sur la construction des outils de la visualisation mais plus simplement sur les problèmes de pilotage et couplage efficace entre le code du simulateur et le code de visualisation).

Malgré ces solutions, qui laissent prévoir à court terme un fort développement de cette simulation dans les laboratoires universitaires, le coût des solutions matérielles reste réservé aux gros centres de recherches et aux grandes entreprises, avec lesquelles nous devons collaborer, car la prévision ou la compréhension d'un mécanisme à l'échelle des atomes nécessite une analyse physique multiéchelles, depuis l'échelle nanométrique pour l'étude du transport de charge dans la molécule, jusqu'à l'échelle macroscopique pour envisager l'élaboration de véritable circuit.

## APPENDICE A

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

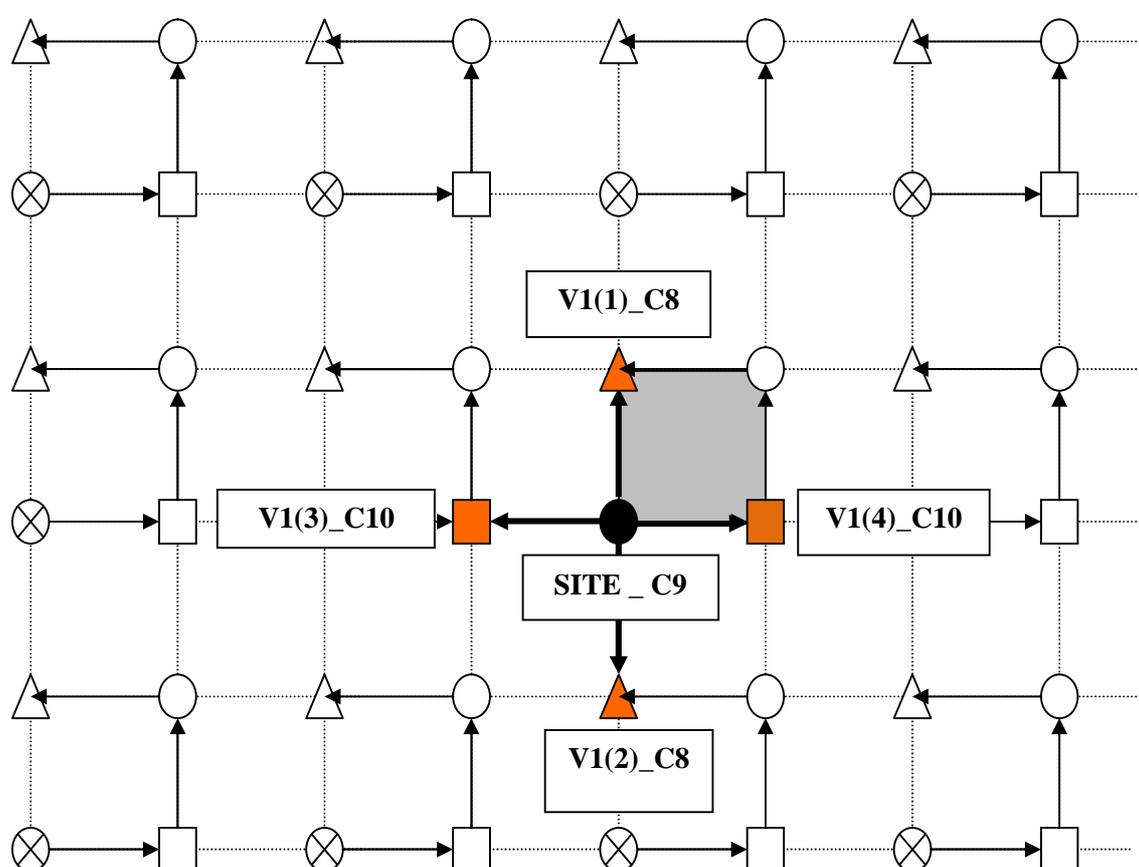
AES	: Auger electron Spectroscopy.
AFM	: Atomic Force Microscopy.
$\frac{B}{A}$	: Constante de vitesse linéaire
B	: Constante de vitesse parabolique
$B_i$	: Mobilité de l'ion
$c_1, c_2, C_G, C^*$	: Concentration d'oxygène
$C_S$	: Concentration de silicium en phase solide
CdTe	: Tellure de Cadmium
dt	: Temps d'oxydation
dL	: Accroissement de volume
$D_{diff}, D_\infty$	: Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde
$D_i$	: Coefficient de diffusion thermique de l'ion
$D_{Si}$	: Densité surfacique des atomes Si
$D_{DB}$	: Densité des liaisons pendantes
DFT	: <i>Density Functional Theory.</i>
DM	: Dynamique Moléculaire. Ou Diffusion Macroscopique
DSA	: Diffusion Semi-Atomique
$\vec{E}$	: Champ électrique
$E_l, hv, E_{cin}$	: Energie
ESCA	: <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ED	: <i>Edge Dislocations</i>
GaAs	: Arsenure de Gallium
GGA	: Generalized Gradient Approximation
$h, h_G$	: Coefficient de transfert massique
H	: Constante de HENRY
HfO <sub>2</sub>	: Oxyde du Hafnium
HRTEM	: <i>High-resolution_transmission_electron_microscopy</i>
$K, k_p$	: Constante de réaction
KMC	: <i>Kinetic Monte Carlo</i>
KS	: <i>Kink Sites</i>
IR	: Spectroscopie infrarouge
$J_2, J_1$	: Flux de l'élément oxydant.
L(t)	: Epaisseur de l'oxyde
m	: Période du générateur des nombres aléatoires
M, M <sub>O2</sub>	: Masse moléculaire
MC	: Monte Carlo

ML	: <i>MonoLayer</i>
MOS	: <i>Metal-Oxide-Semiconductor</i>
MOSFET	: <i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>
$n_t$	: Nombre total de sites d'adsorption
N	: Nombre d'Avogadro
$N_{O_2}$	: Nombre de moles d'oxygène heurtant la surface par seconde
$N_1$	: Nombre d'atomes de l'oxydant par unité de volume
$O_2$	: Symbole chimique de la molécule d'oxygène
O_MV	: Oxygen MonoVacancies
O_DV	: Oxygen DiVacancies
$P_G^{O_2}$ $P_S^{O_2}$	: Pressions partielles d'oxygène
PL	: <i>Peroxy Linkage</i>
ranf, ran, randu	: Générateur de nombre pseudo-aléatoire
$S_c$	: Coefficient de collage
Si	: Symbole chimique de l'atome de silicium
$SiO_2$	: Symbole chimique de la molécule de dioxyde de silicium (ou silice)
$SiO_2/Si$	: Interface Oxyde –Silicium
Si-O-Si	: Liaisons de pontage dans le tétraèdre $SiO_4$
$Si_9Hi_1$ , $Si_9$	: Cluster
STM	: <i>Scanning Tunnelling Microscopy</i>
SF	: <i>Stacking Faults</i>
t, $\tau$	: Temps
TEM	: <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TDB	: <i>Twin Domain Boundaries</i>
UHV	: <i>Ultra high vacuum</i>
UPS	: <i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
VASP	: Vienna AbInitio Simulation Package
$x_0$ , $X_i$	: Epaisseur initiale de l'oxyde
XPS	: Spectroscopie des photoélectrons par rayons X.
$ZrO_2$	: Oxyde du Zirconium
$\Delta\Phi$	: Différence de potentiel
$\Delta G_{12}^\circ$	: Energie d'activation à l'interface Si/ $SiO_2$ en l'absence d'un champ $\vec{E}$
$\Omega$	: Volume d'oxyde
$\alpha$	: Coefficient de proportionnalité
$\sigma$	: Contraintes au niveau de la couche d'oxyde
$\rho$	: Masse volumique de l'oxyde

## APPENDICE B

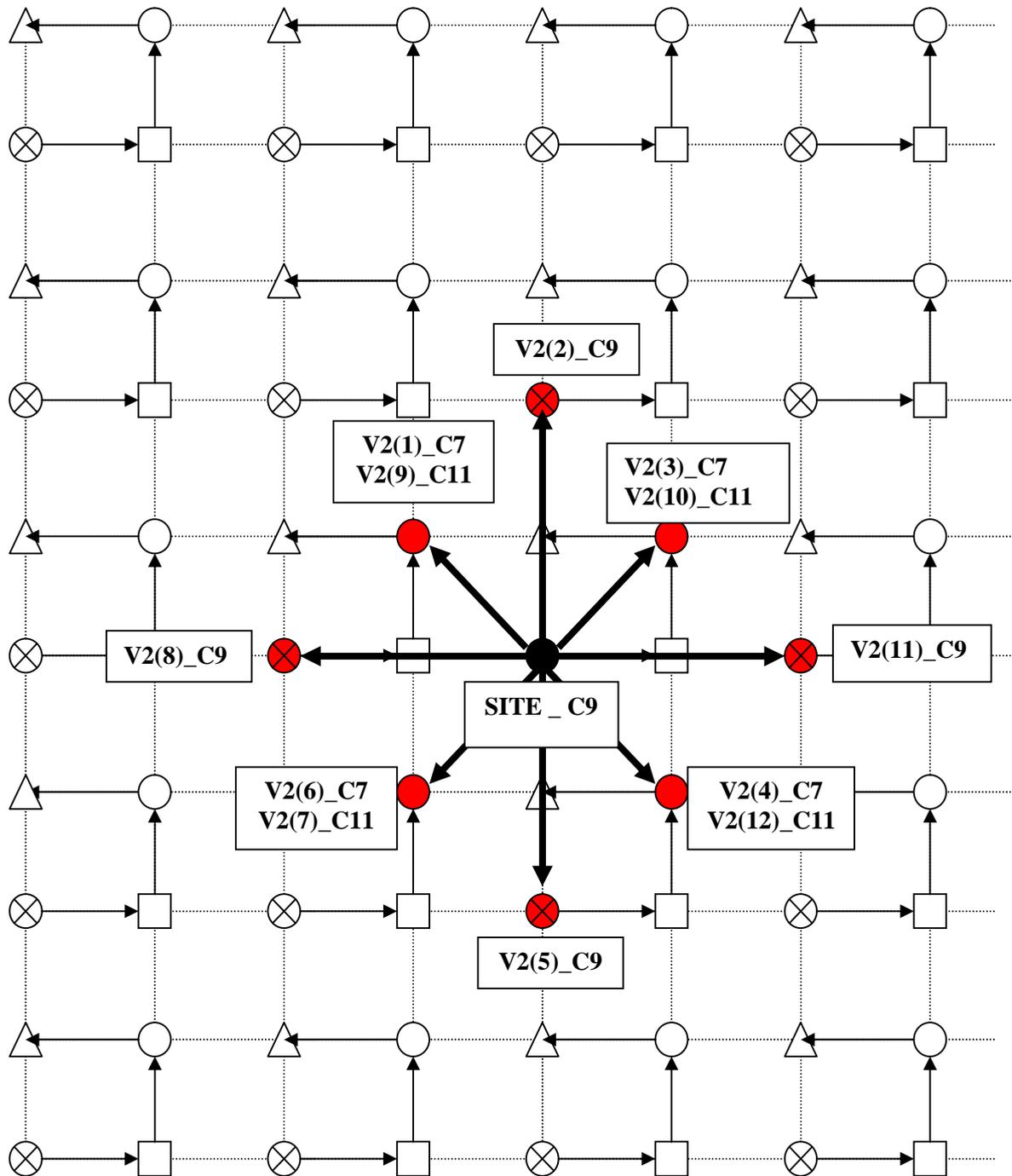
## DETERMINATION DES PLUS PROCHES VOISINS

Les 1<sup>er</sup> VOISINS d'un atome de la surface (C9)



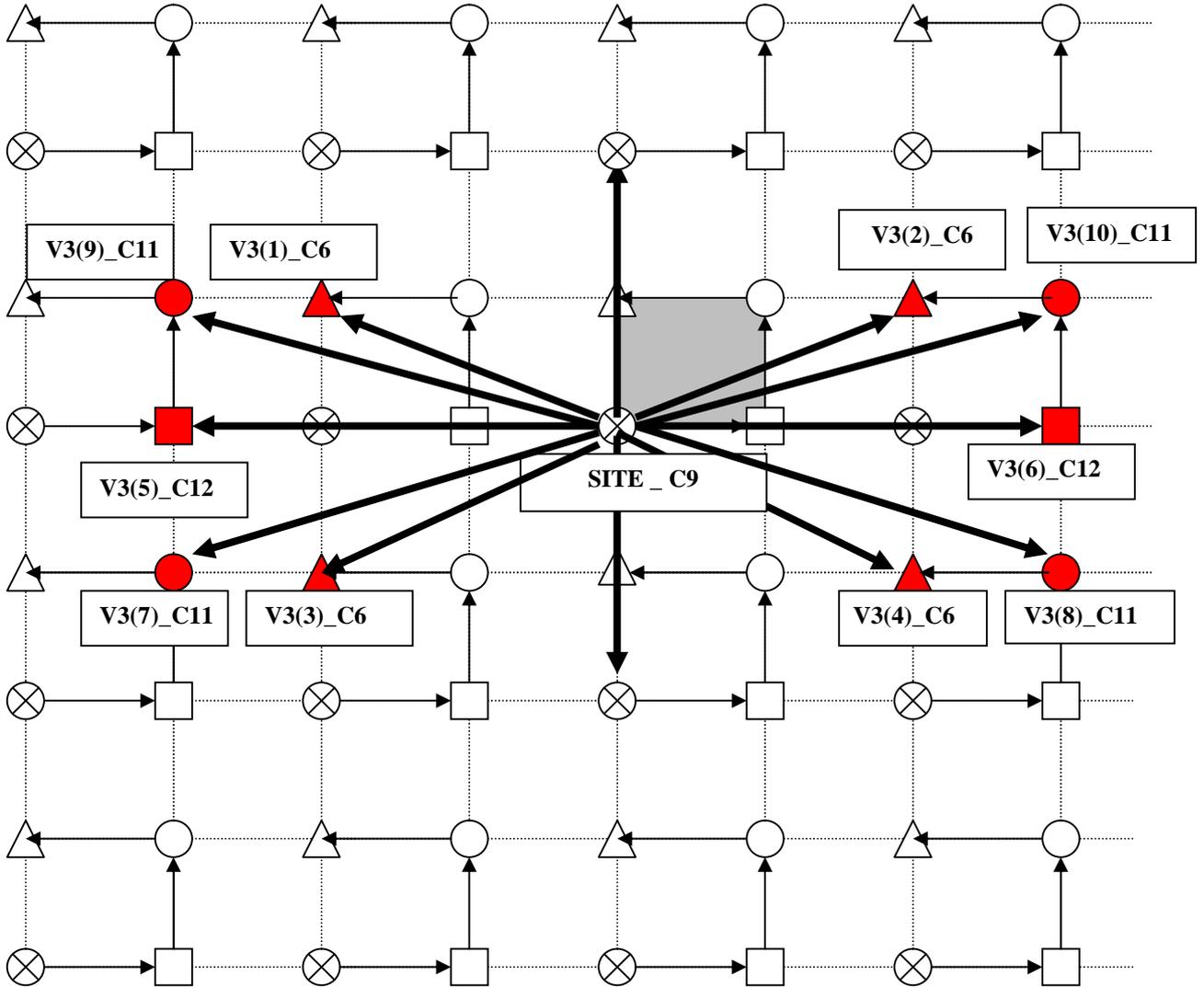
V1(1), V1(2), ..., V1(4) : Les 4 sites, premiers plus proches voisins du site choisi.  
 C8, C9, C10 : N° de couches (8, 9 et 10) sur lesquelles se trouvent les sites.

Les 2<sup>ème</sup> VOISINS d'un atome de la surface (C9)

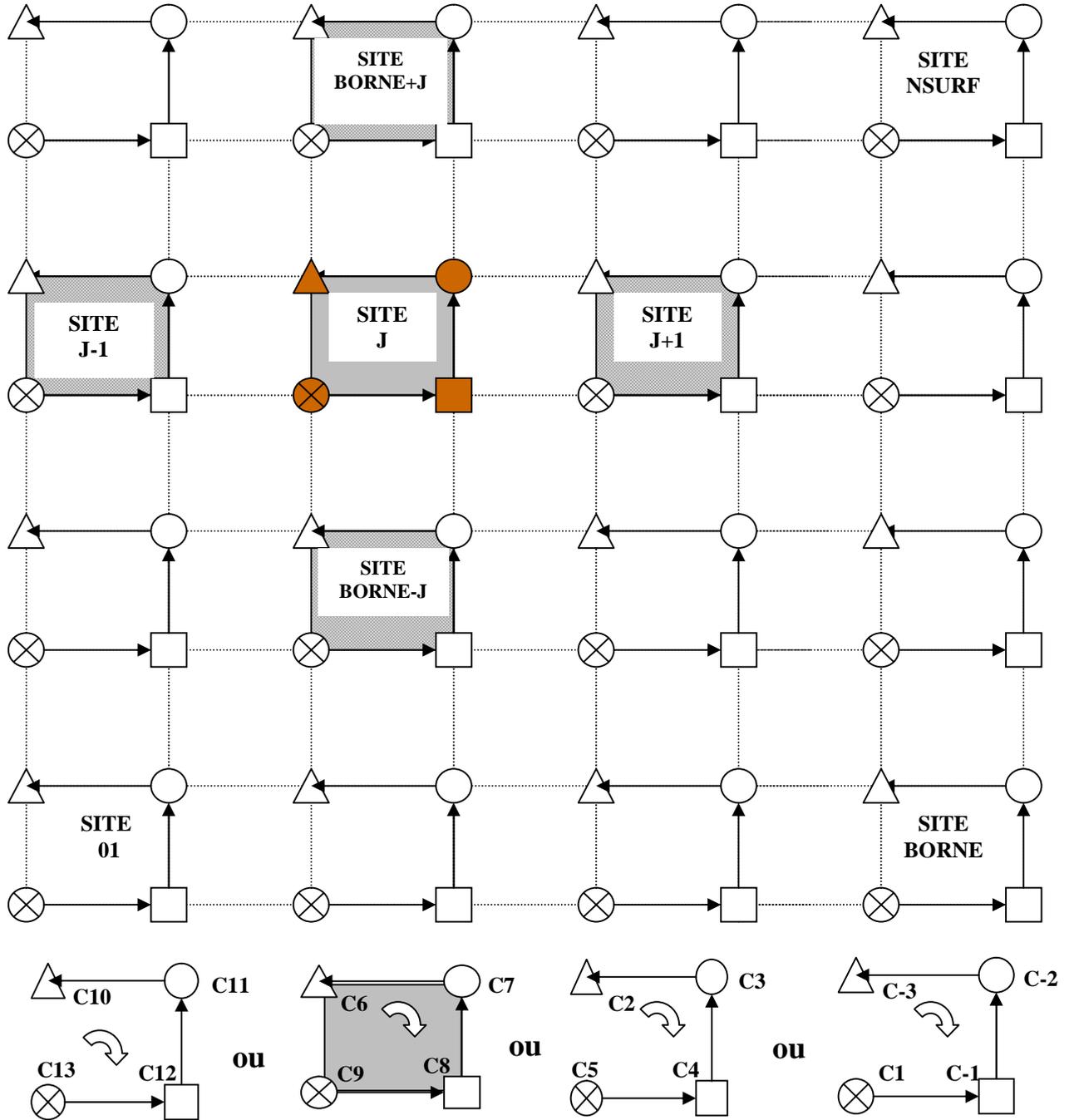


V2(1), V2(2),..., V2(12) : Les 12 sites, seconds plus proches voisins du site choisi.  
 C8, C9, C11 : N° de couches (8, 9 et 11) sur lesquelles se trouvent les sites

LES 3<sup>ème</sup> VOISINS d'un atome de la surface (C9)



NUMEROTATION DES SITES DU RESEAU Si(100)

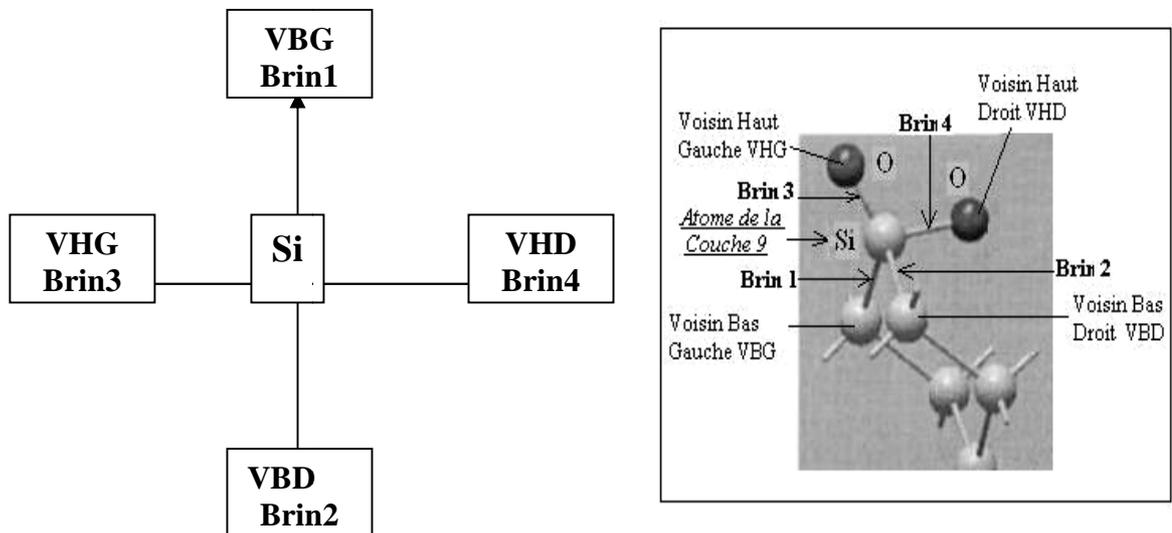


C1, C2, C3, .....C11 : Numéro de la couche ; J : N° du site

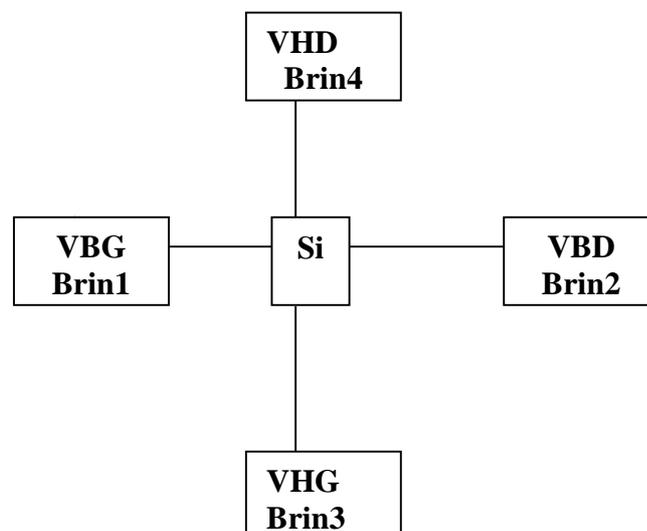
## APPENDICE C

**ORIENTATION DES BRINS DES ATOMES Si SUR  
DIFFERENTES COUCHES DU RESEAU DE SILICIUM**

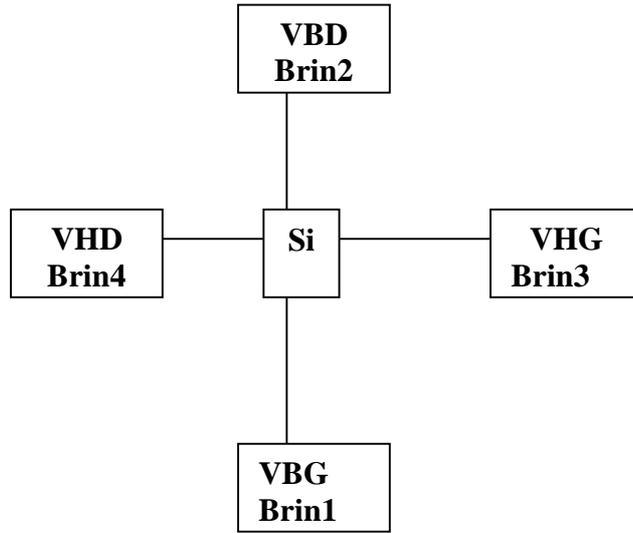
COUCHE 9 : SURFACE



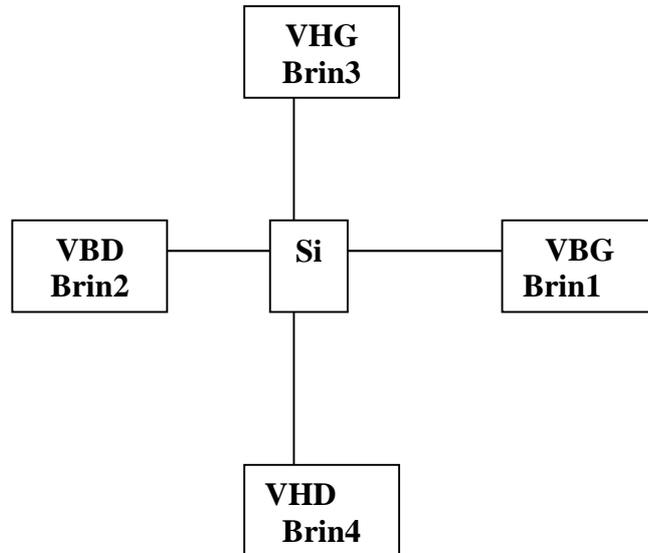
COUCHE 8 : SURFACE - 1



COUCHE 7 : SURFACE - 2



COUCHE 6 : SURFACE - 3



## APPENDICE D

### VALEURS AFFECTEES AUX BRINS DES ATOMES Si DANS LE SYSTEME SiO<sub>2</sub>/Si

BRIN (IC, IS)	Signification des valeurs associées aux éléments Brin (IC,IS) de la matrice Brin des atomes du site IS de la couche IC
235	Liaison Si-Si de longueur 235 Å
222	Liaison d'un dimer Si-Si de longueur 222 Å
0	Liaison pendante (sans oxygène ou avec oxygène Non Localisé)
1	Brin-O dû à l'adsorption en surface d'un atome d'oxygène de la molécule incidente O <sub>2</sub> sur un atome Si relié au réseau (l'oxygène est localisé sur un brin 3 de l'atome Si)
2	Brin-O dû à l'adsorption en surface d'un atome d'oxygène de la molécule incidente O <sub>2</sub> sur un atome Si relié au réseau (l'oxygène est localisé sur un brin 4 de l'atome Si)
41	Brin-SiO court dû à l'adsorption en surface de (SiO) <sub>interst</sub> sur un atome Si relié au réseau. (SiO est localisé sur un brin 3 de l'atome Si) Brin(ic,is)=41 → Brin formé par Adsorption de (SiO) <sub>interst</sub> sur BRIN3=0.
411	Brin-O-SiO long dû à l'adsorption en surface d'une molécule SiO sur un Brin-O d'un atome Si relié au réseau (SiO est localisé sur un brin 3 de l'atome Si) Brin(ic,is)=411 → Brin formé par Adsorption de (SiO) <sub>interst</sub> sur BRIN3=1.
42	Brin-SiO court dû à l'adsorption en surface d'une molécule SiO sur un atome Si relié au réseau (SiO est localisé sur un brin 4 de l'atome Si) Brin(ic,is)=42 → Brin formé par Adsorption de (SiO) <sub>interst</sub> sur BRIN4=0.
422	Brin-O-SiO long dû à l'adsorption en surface d'une molécule SiO sur un Brin-O d'un atome Si relié au réseau (SiO est localisé sur un brin 4 de l'atome Si) Brin(ic,is)=422 → Brin formé par Adsorption de (SiO) <sub>interst</sub> sur BRIN4=2.
160	Reconstruction Si-O-Si par jonction des brins en surface. Les deux atomes Si sont reliés au réseau de silicium Si(100)
165	Reconstruction Si-O-Si par adsorption de (SiO) <sub>interst</sub> sur les atomes de silicium du réseau SiO <sub>2</sub> .
170	Brin-O formé à l'interface intérieure du système Si/SiO <sub>2</sub> Brin(ic,is)=170 → Brin formé sur un atome Si de l'interface SiO <sub>2</sub> /Si, lors de l'arrachage, par l'oxygène, d'un Si-4xLié.

## APPENDICE E

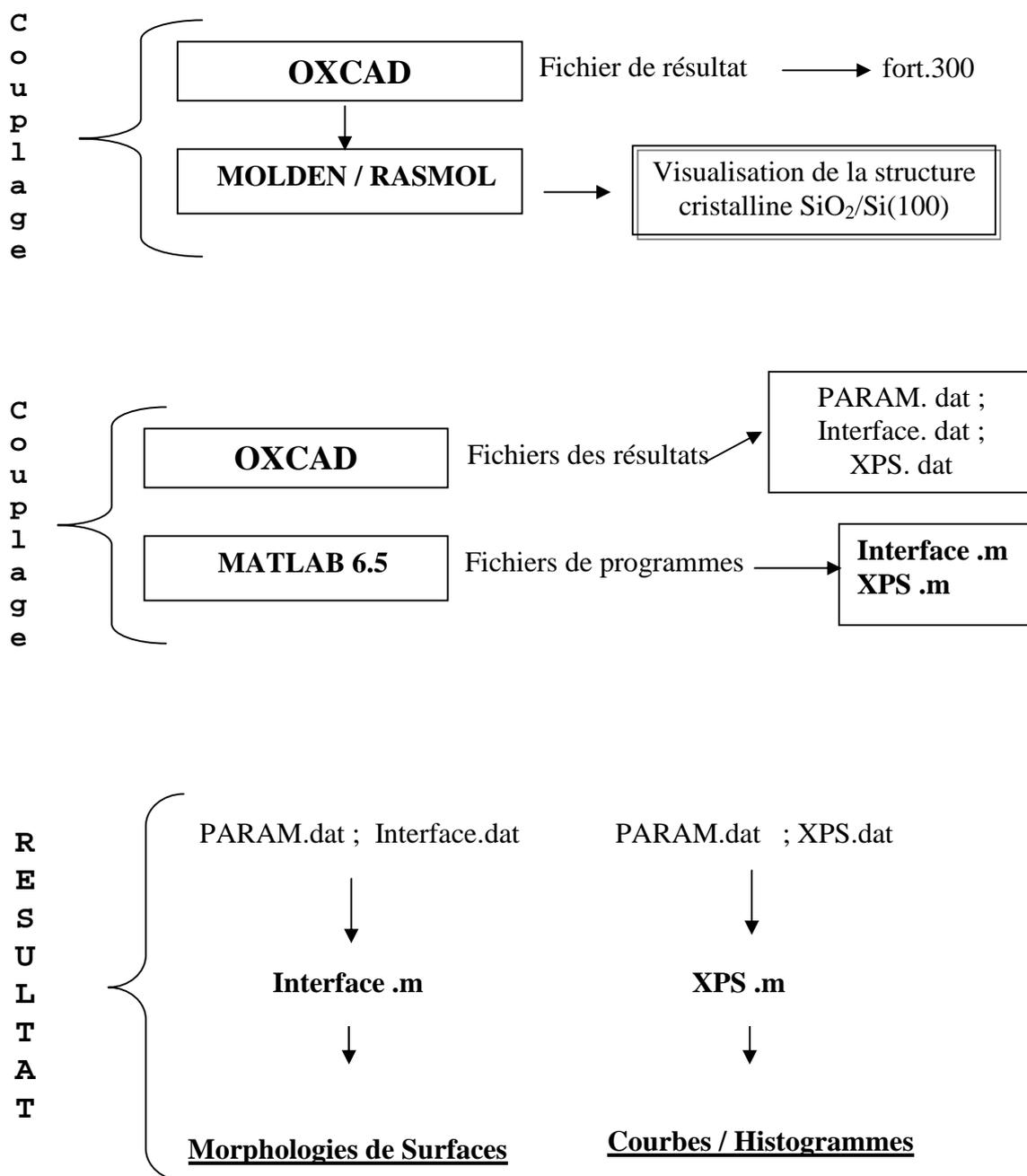
## LISTE DES EVENEMENTS OPERATIONNELS DANS OXCAD

Nom du Fichier de Configuration	N° de l'événement	Désignation
<u>REACTION DE O<sub>2</sub>/Si(100) 2x1</u>		
SIOX_CONF_REAC	<b>1</b>	Evènement associé à un Brin3 d'un atome Si de la surface Il se forme un (SiO) <sub>interstitiel</sub> et un Brin-O (Brin3 = 1)
	<b>2</b>	Evènement associé à un Brin4 d'un atome Si de la surface Il se forme un (SiO) <sub>interstitiel</sub> et un Brin-O (Brin4 = 1)
<u>ADSORPTION DE (SiO)<sub>interst</sub>/Si(100) 2x1</u>		
SIOX_CONF_MIGAD	<b>41 / 411</b>	Evènement associé à un Brin3 d'un atome Si de la surface 41 : adsorpt. de SiO sur brin-O de Si(100) 411 : adsorpt. de SiO sur brin-SiO du Si(100)
SIOX_CONF_MIGAD	<b>42 / 422</b>	Evènement associé à un Brin4 d'un atome Si de la surface 42 : adsorpt. de SiO sur brin-O de Si(100) 422 : adsorpt. de SiO sur brin-SiO du Si(100)
<u>ADSORPTION DE (SiO)<sub>interst</sub> sur SiO<sub>2</sub>/Si</u>		
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>202</b>	Adsorption de <b>(SiO)<sub>interst</sub></b> sur 2eme voisin Numéro <b>2</b>
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>203</b>	Adsorption de <b>(SiO)<sub>interst</sub></b> sur 2eme voisin Numéro <b>3</b>
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>...etc</b>	...etc
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>20n</b>	Adsorption de <b>(SiO)<sub>interst</sub></b> sur 2eme voisin Numéro <b>n</b>
<u>RECONSTRUCTION en Surface</u>		
SIOX_CONF_RECSI	<b>133</b>	Evènement associé à un Brin3 d'un atome Si de la surface Reconstruction en surface entre Brin-O et Brin-Si-O de Si(100)
SIOX_CONF_RECSI	<b>134</b>	Evènement associé à un Brin4 d'un atome Si de la surface Reconstruction en surface entre Brin-O et Brin-Si-O de Si(100)
<u>RECONSTRUCTION INTERCOUCHE (Adsorption SiO/SiO<sub>2</sub>)</u>		
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>1323</b>	Atome (OX= <b>13</b> , BRIN= <b>2</b> ) + SiO (2eme Voisin Numéro= <b>3</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>13410</b>	Atome (OX= <b>13</b> , BRIN= <b>4</b> ) + SiO (2eme Voisin Numéro= <b>10</b> )

SIOX_CONF_RECSIO2	<b>1423</b>	Atome (OX= <b>14</b> , BRIN= <b>2</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>3</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>14310</b>	Atome (OX= <b>14</b> , BRIN= <b>3</b> ) + SiO(2emeVoisin Numéro= <b>10</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>2313</b>	Atome (OX= <b>23</b> , BRIN= <b>1</b> ) + SiO(2emeVoisin Numéro= <b>3</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>23410</b>	Atome (OX= <b>23</b> ,BRIN= <b>4</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>10</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>2413</b>	Atome (OX= <b>24</b> , BRIN= <b>1</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>3</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>24310</b>	Atome (OX= <b>24</b> , BRIN= <b>3</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>10</b> )
<u>RECONSTRUCTION INTRACOUCHE (Adsorption SiO/SiO2)</u>		
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>1312</b>	Atome (OX= <b>13</b> , BRIN= <b>1</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>2</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>8338</b>	Atome (OX= <b>83</b> , BRIN= <b>3</b> ) +SiO (2emeVoisin Numéro= <b>8</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>1412</b>	Atome (OX= <b>14</b> , BRIN= <b>1</b> ) +SiO (2emeVoisin Numéro= <b>2</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>84411</b>	Atome (OX= <b>84</b> , BRIN= <b>4</b> ) +SiO(2emeVoisin Numéro= <b>11</b> )
SIOX_CONF_RECSIO2	<b>2425</b>	Atome (OX= <b>24</b> , BRIN= <b>2</b> ) + SiO (2emeVoisin Numéro= <b>5</b> )
<u>DESORPTION de Si 1xlié (formation de Si interstitiel)</u>		
SIOX_CONF_DESORP	<b>76</b>	Formation de (Si) <sub>interstitiel</sub> par désorption de Si du réseau cristallin
<b>FIN</b>		

## APPENDICE F

## LISTE DES PROGRAMMES REALISANT LA SIMULATION



Appellation des fichiers de Programmes écrits en Fortran 90	Appellation des Sous-programmes	Appellation des fichiers d'entrée	Appellation des fichiers de sortie
SIOX_3D.f90	REP_3D		Fort.300
	INIT_OXSi(ICC,ISS)		
	INIT_OXSiO2(ICC,ISS)		Fort.366
	TRANSF(cche,S1,S2)		
	FILE(X)		
	ANIMATION	Fort.366	Fort.400
SIOX_MATLAB_GRAPH.f90	XPS (Icouche)		
	MORPH_INTERFACE		Interface.dat
SIOX_MAIN_DSA.f90	MAIN_DSA		XPS.dat
	DIFF_DSA_O		Fort.7, fort.8
	DIFF_DSA_SI		
	TIRALEA_SITEO2		
SIOX_MAIN_DM.f90	MAIN_MACRO		XPS.dat
	DIFF_DM_O		Fort.7, fort.8
	DIFF_DM_SI		
SIOX_MAIN_DA.f90	/		/
SIOX_INIT_VOIS.f90	INIT_VOIS (COUCHE, SITE)		
SIOX_INIT_TYPE.f90	INIT_TYPE		
SIOX_INIT_STRUC.f90	INIT_STRUC		
	REC_2x1		
	REC_2x1_H		

SIOX_INIT_PARAM.f90	INIT_PARAM	datafile	Fort.12, PARAM.dat
SIOX_INIT_NSPMSIO2.f90	INIT_NSPMSIO2 (ICOUCHE,ISITE)		
SIOX_INIT_NSPMSI.f90	INIT_NSPMSI(ICOUCHE,ISITE)		
SIOX_INIT_CHGE.f90	TRCHGE(VAR)		
SIOX_INIT_ARR.f90	INIT_ARR		
SIOX_EVE_RECSIO2.f90	EVE_JCT_BRINOX(VAR,N,sitt,type)		
	EVE_ADS_SIO(VAR, type, type2)		
SIOX_EVE_REAC.f90	EVE_O2_REAC(VAR, type, E_NBL)		
	EVE_H2O DISS(VAR)		
	EVE_OH_INC(VAR, type)		
SIOX_EVE_RCSI.f90	REC_SISIO2(VAR type, orient, bl)		
SIOX_EVE_MIG.f90	EVE_SIO_MIG(VAR)		
SIOX_EVE_DESORP.f90	DESORP_H1(VAR)		
	DESORP_H2(VAR)		
	DESORP_H3(VAR)		
	DESORP_H4(VAR)		
	DESORP_Si(VAR)		
SIOX_EVE_ADS.f90	ADS_Sio0(VAR,type)		
	ADS_SiO1(VAR,type)		
	ADS_SiO13(VAR)		
	ADS_SiO14(VAR)		
SIOX_CONF_RECSIO2.f90	CONF_RECSIO2		
	Ad_OsurSi(N)		
	ROUTAGE		
	O_REST(N)		
SIOX_CONF_RECSI.f90	CONF_RECINTERF		
SIOX_CONF_REAC.f90	CONF_REAC		
SIOX_CONF_MIGAD.f90	CONF_MIGAD		
SIOX_CONF_DESORP.f90	CONF_DESORP		
SIOX_CONF_ADSATOM.f90	CONF_ADSATOM_O		
SIOX_CARAC.f90	GRAPH_RU		Fort.70
	GRAPH_RUTR		Fort.95
SIOX_CAL_OX82_84.f90	OX82(VAR)		
	OX83(VAR)		

	OX84(VAR)		
SIOX_CAL_OX13_24.f90	OX13(VAR)		
	OX14(VAR)		
	OX23(VAR)		
	OX24(VAR)		
	CONDT_ADS_SIO(VAR)		
	TRANSLATEUR2 (couche,site,N1,N2)		
SIOX_CAL61_fin.f90	SSOVO(VAR), SOOVO(VAR), SVVSO(VAR), SSVSO(VAR), SOVSO(VAR), SVSSO(VAR), SSSSO(VAR), SOSSO(VAR), SVOSO(VAR), SSOSO(VAR), SOOSO(VAR), SVVOO(VAR), SSVOO(VAR), SOVOO(VAR), SVSOO(VAR), SSSOO(VAR), SOSOO(VAR), SVOOO(VAR), SSOOO(VAR), SOOOO(VAR), SVIDE(VAR), INT_SIO(VAR), INT_SIOH(VAR)		
SIOX_CAL41_60.f90	SOSSS(VAR), SVOSS(VAR), SSOSS(VAR), SOOSS(VAR), SVVOS(VAR), SSVOS(VAR), SOVOS(VAR) SVSOS(VAR), SSSOS(VAR), SOSOS(VAR), SVOOS(VAR), SSOOS(VAR), SOOOS(VAR), SVVVO(VAR), .....etc.....,SVOVO(VAR)		
SIOX_CAL21_40.f90	SVSOV(VAR), SSSOV(VAR), ...etc..., SSSSS(VAR)		
SIOX_CAL1_20.f90	SVVVV(VAR), SSVVV(VAR), ....etc..., SOVOV(VAR)		
SIOX_CAL.f90	CAL		
SIOX_ALEAT.f90	GENERA (YFL)		
SIOX_SOURCE.f90	DATE_TIME	Fort.366	Fort.300

## APPENDICE G

### ESTIMATION DE L'ENERGIE DE REACTION DE O<sub>2</sub> SUR SILICIUM EN FONCTION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE CHARGE (OXCAD)

MISE A NIVEAU DES TRANSFERTS DE CHARGES

! Calcul de la charge de couche1 site 1

$N\_CHGEO = N\_DB(ICM(VAR),ISM(VAR))*(Q\_DB/Q\_O)$

IF(BRIN1(ICM(VAR),ISM(VAR)) == 235)THEN

$N\_CHGEO = N\_CHGEO + NB\_OparSi(C1VOIS(1),S1VOIS(1))$

$N\_CHGEH = N\_CHGEH + NB\_HparSi(C1VOIS(1),S1VOIS(1))$

ENDIF

IF(BRIN2(ICM(VAR),ISM(VAR)) == 235)THEN

$N\_CHGEO = N\_CHGEO + NB\_OparSi(C1VOIS(2),S1VOIS(2))$

$N\_CHGEH = N\_CHGEH + NB\_HparSi(C1VOIS(2),S1VOIS(2))$

ENDIF

!\*\* calcul de la probabilité d'occurrence \*\*\*\*\*

$W = (-E\_NBL + (N\_CHGEO * Q\_O) + (N\_CHGEH * Q\_H)) / KT$

Prob = NU \* EXP(W)

$t = -\text{LOG}(R) / \text{Prob}$

!avec R : Nombre Aléatoire 0 < R < 1

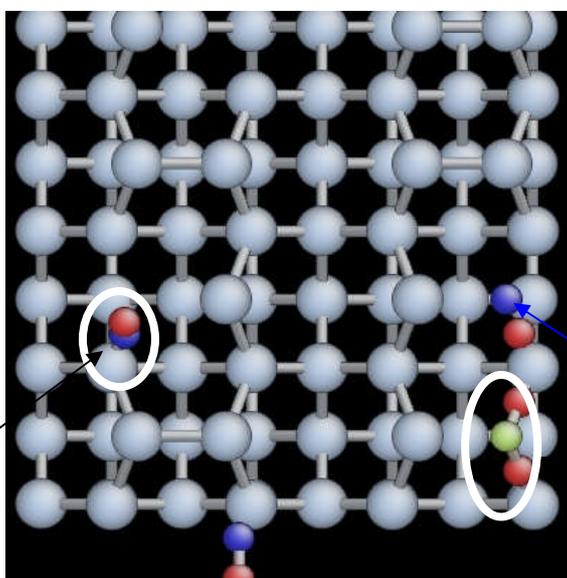
## APPENDICE H

SENARIO DE FORMATION DE LA STRUCTURE HEXAGONALE  
DU  $\text{SiO}_2$  (TRYDIMITE) PAR SIMULATION KMC

OXYDATION DE LA SURFACE

A/ Phase initiale de la  
croissance de l'oxyde  
 $\text{SiO}_x$  sur  $\text{Si}(100)_{2 \times 1}$

Brin O-Si-O

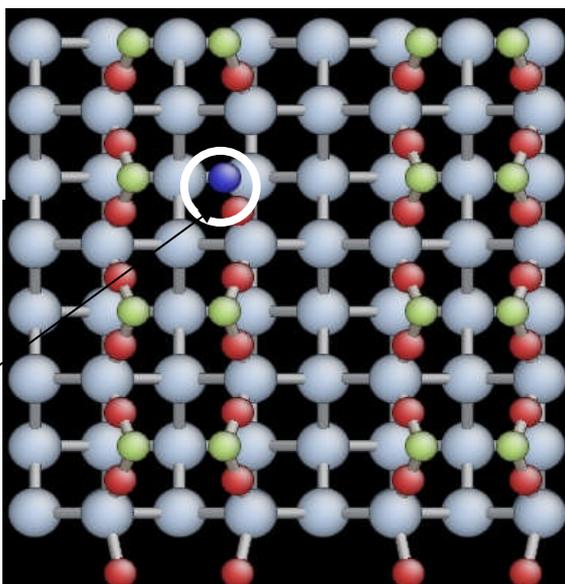


$(\text{SiO})_{\text{interst}}$

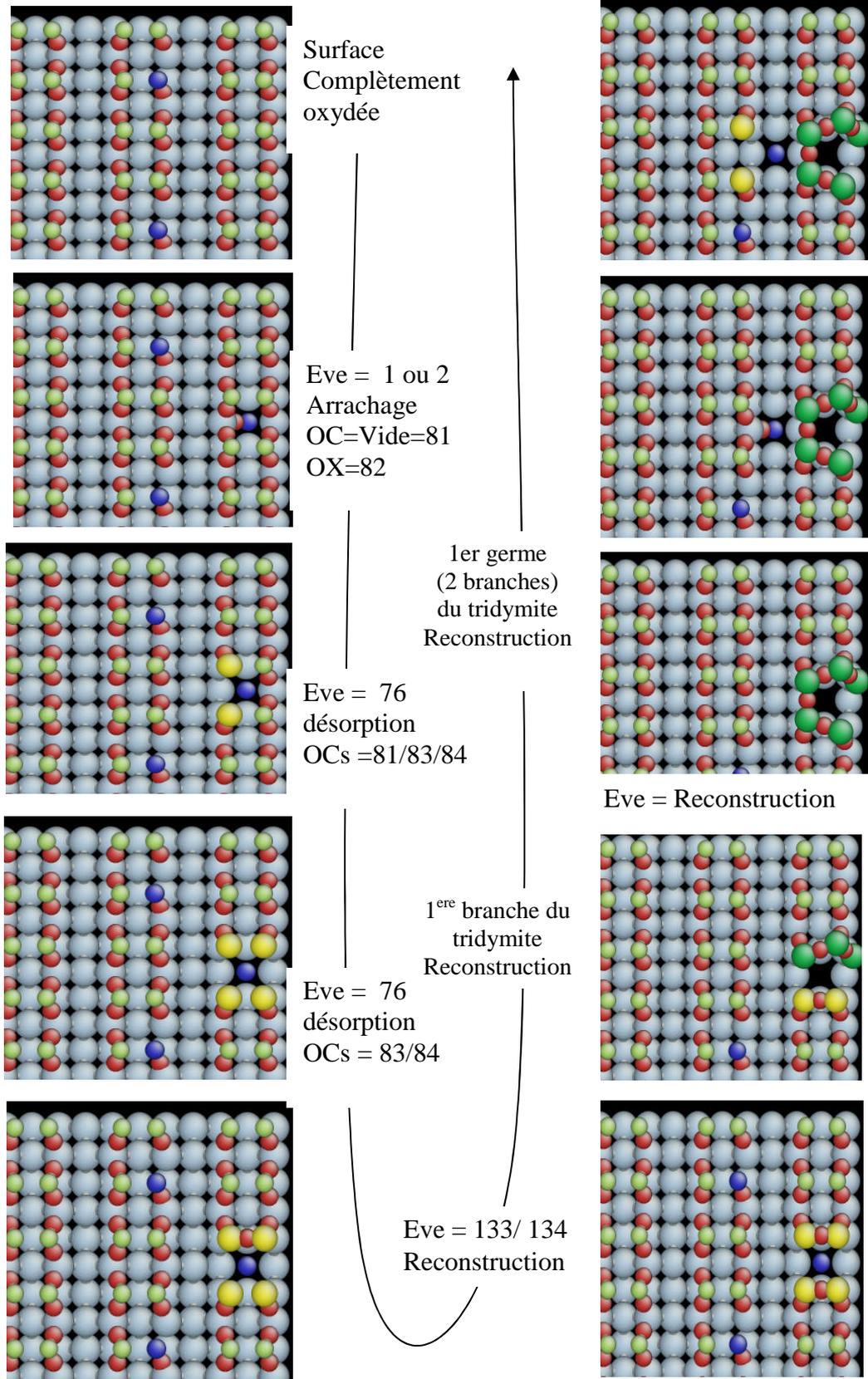
$(\text{SiO}_2)_s$

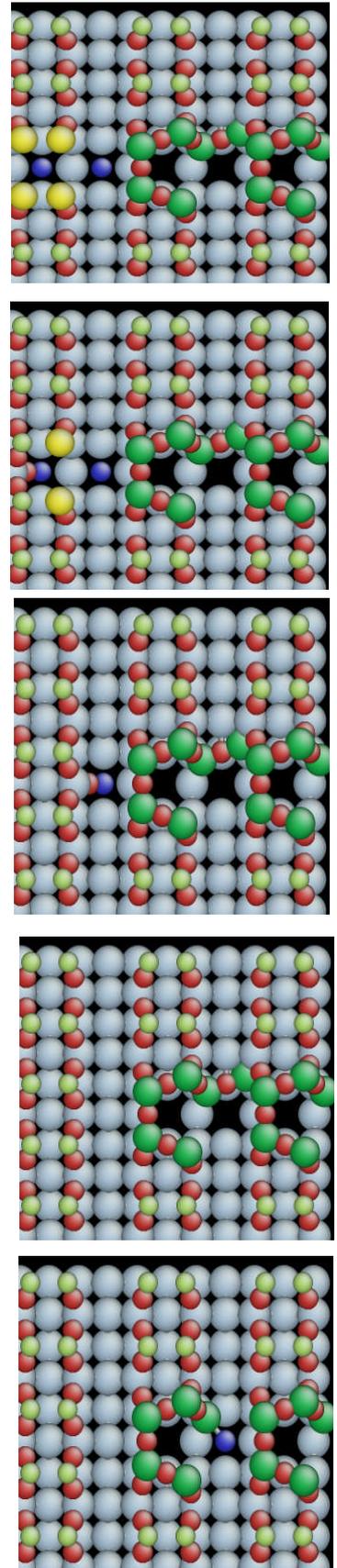
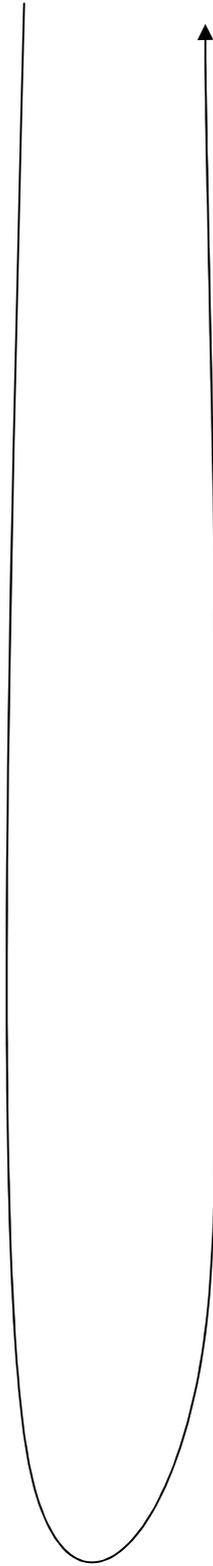
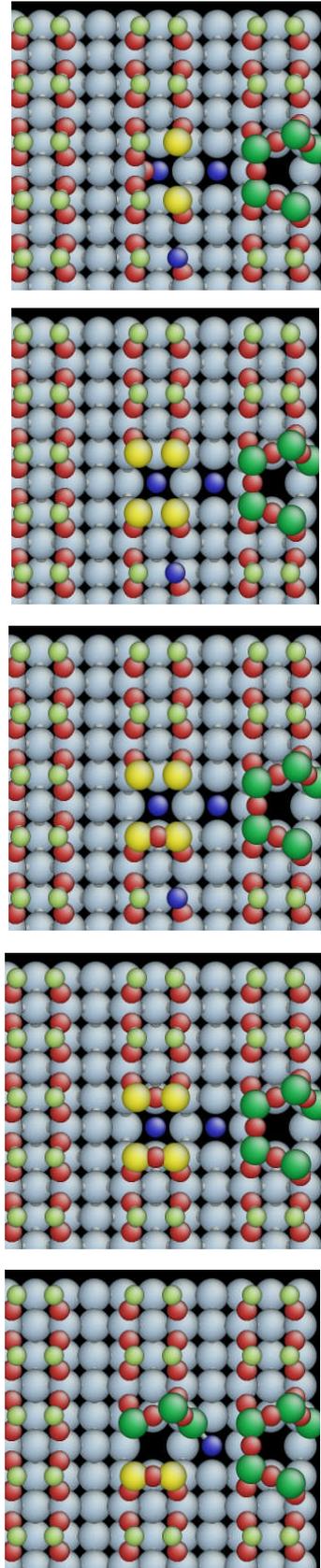
B/ Phase finale de la  
croissance de la 1<sup>ere</sup>  
monocouche de  $\text{SiO}_2$

$(\text{SiO})_{\text{interstitiel}}$



*C/ Evolution de l'oxydation  
des couches sous jacentes  
à la surface*





## APPENDICE I

## DEMONSTRATIONS DE FORMULES

Modèle de Wagner :

$$J = J_1 = J_2 \Rightarrow k(c_G - c_1) = -D_{\text{iff}} \left( \frac{c_1 - c_2}{L} \right)$$

$$\text{d' où } c_1 = \frac{c_2 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L} c_G}{1 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L}}$$

$$\text{et par suite } J = -D_{\text{iff}} \left( \frac{c_1 - c_2}{L} \right) = \frac{D_{\text{iff}}}{L} \left[ \frac{c_2 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L} c_G}{1 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L}} - c_2 \right]$$

$$J = \frac{D_{\text{iff}}}{L} \left[ \frac{c_2 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L} c_G - c_2 \left( 1 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L} \right)}{1 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L}} \right] = \frac{D_{\text{iff}}}{L} \left( \frac{k}{D_{\text{iff}}/L} \right) \left[ \frac{c_G - c_2}{1 + \frac{k}{D_{\text{iff}}/L}} \right]$$

$$J = \left[ \frac{c_G - c_2}{\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{\text{iff}}}} \right] = \left[ \frac{c_G - c_s}{\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{\text{iff}}}} \right] \quad \text{avec } c_2 \approx c_s \text{ (mod èle de Wagner)}$$

$$J = J_1 = J_2 = \frac{c_G - c_S}{\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{diff}}}$$

Pour chaque atome d'oxygène réagissant avec le silicium il se forme un volume  $\Omega$  d'oxyde SiOx, durant un temps d'oxydation  $dt$ , l'accroissement de volume vaut :

$$dL = \Omega J dt.$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\Omega (c_G - c_S)}{\left(\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{diff}}\right)}$$

$$\left(\frac{1}{k} + \frac{L}{D_{diff}}\right) dL = \Omega (c_G - c_S) dt$$

$$\left(\frac{L}{k} + \frac{L^2}{2D_{diff}}\right) = \Omega (c_G - c_S) (t - t_0)$$

$$\frac{L}{\Omega (c_G - c_S) k} + \frac{L^2}{2\Omega (c_G - c_S) D_{diff}} = (t - t_0)$$

$$A L + B L^2 = t - t_0$$

$$A^{-1} = \Omega (c_G - c_S) k \quad \text{et} \quad B^{-1} = 2\Omega (c_G - c_S) D_{diff}$$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Lerouge, C., « Dossier ITRS », Etat-Unis Sciences Physiques, N°12, (juillet 2004).
2. Chikouche, A., « Physique et Technologie des Composants Photovoltaïques au Silicium et au  $Ga_{1-x}Al_xAs$  - GaAs à haut rendement », Thèse de doctorat d'Etat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (Mars 1984) N° d'ordre 2379.
3. Estève, D. et Campo, E., « L'électronique des micro/nano systèmes : évolutions et perspectives », Signaux N° 99 (Décembre 2004), 9-16.
4. Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., et Fazouan, N., « La technique RHEED de caractérisation in situ de la croissance cristalline des semi-conducteurs en couches minces par simulation Monte Carlo : exemple de l'Arséniure de Gallium (100) », Premier Congrès International sur le Génie Electrique CIGE'04, (10-12 Octobre 2004) à Sétif en Algérie
5. Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., et Fazouan, N., Boumeddiene, A., Bouamra, F., and all “Computer Simulation Applied to in situ RHEED Characterization of the GaAs(100) Homoepitaxial Growth via KMC Method”, Delegate Manuel of the Sixth International Conference on Inorganic Materials, Dresden, Germany, 28-30 September 2008 P3-10, to be published in Solide State Sciences.
6. Estève, A., Jeloica, L., Mazaleyrat, G., Dkhissi, A., Djafari Rouhani, M., and Ali-Messaoud, A. and Fazouan, N., “Atomic Scale Modeling of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  Atomic Layer Deposition on Silicon: Linking Density Functional Theory and Kinetic Monte Carlo” 2003 MRS Fall Meeting, Boston (USA), 6p, 1-5 December . Proceedings, vol.786, Symposium E «Fundamentals of Novel Oxide/semiconductor Interfaces»
7. Estève, A., “Modélisation et Simulation Multi-Niveaux de l'Oxydation Thermique du Silicium Si (100) : de l'Echelle Atomique au Continuum”, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, (Janvier 2000) N° d'ordre 3604.
8. Bernard, J., Michel, A., et al, Métallurgie Générale, Edition Masson, Paris New York Barcelone Milan Mexico Sao Paulo, (1984), 424p.
9. Wagner, C., « Théorie de la cinétique d'oxydation » « Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, Z. Phys. Chem., B 21 (1933), 25p
10. Wagner, C., “Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys”, J. Electrochem. Soc., 99, (1952), 369-380

11. Wagner, C., "Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen" *Z. Electrochemie* 63, (1959), 772–782.
12. Cabrera, N., Mott, N.F., "Theory of the oxidation of metals" *Rep. Progr. Phys.* 12, (1948/1949), 163p
13. Mott, N.F., "The theory of the formation of protective oxide films on metals, II," "Trans. Farad. Soc. 39, (1940), 472p
14. Worlkenstein, T., « Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs », *Adv. In Catalysis*, Acad. Press, XII, p. 204, (1960), 204p
15. Fripiat, J., "initiation à la physique du solide", Edit. Masson, (1971), 95-97
16. Deal, B.E., and Grove, A.S., "General relationship for the thermal oxidation of silicon," *J. Appl. Phys.*, (1965), 3770p.
17. Flint, P.S., "The rates of oxidation of silicon", Spring Meeting of the Electrochem. Soc. Abstract-N94 Los-Angles, (may1962).
18. Evitts, H.C., Cooper, H.W., and Flaschen, S.S., "Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon with special emphasis on impurity effects" *J. Electrochem. Soc.* 111, (1964), 688p.
19. Fulle, CR., and Strieter, FJ. "Silicon Oxidation", Spring Meeting of the Electrochem. Soc., Abstract-N74, Toronto, (May1964).
20. Hopper, MA., Clarke, R.A., and Young, L., "Thermal oxidation of silicon", *J. Electrochem. Soc.* , 122, (1975), 1216p
21. Irene, E. A., and Van der Meulen, Y.J., "Silicon oxidation studies: Analysis of SiO<sub>2</sub> film growth data," *J. Electrochem. Soc.* 123, (1976), 1380p.
22. Rosencher, E., Straboni, A., Rigo, S., Amsel, G., "An <sup>18</sup>O study of the thermal oxidation of silicon in oxygen," *Appl. Phys. Lett.* 34, (1979), 254p.
23. Jorgensen, P.J., "Effect of electric field on silicon oxidation" *J. Chem. Phys.* 64, (1962), 893p.
24. Blanc, J., « A revised model for the oxidation of Si by oxygen », *Appl. Phys. Letter*, 33, (1978), 424p.
25. Hu, S.M., « New oxide growth law and the thermal oxidation of silicon », *Appl. Phys. Letter*, 42, 872, (1983), 872p.
26. Rochet, F., Rigo, S., Froment, M., D'Anterrosches, C., Maillot, C., and Dufour, G., "The thermal oxidation of silicon, the special case of the growth of very thin films", *Adv. Phys.*, 35, pp. (1986), 339p.

27. Pantelides, S.T., éd. "The physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces", vol. 389. Pergamon, New York, (1978).
28. Han, C.J., et Helms, C.R., "Parallel oxidation mechanism for Si oxidation in dry O<sub>2</sub>", J. Electrochem. Soc., 134, (1987), 1297p.
29. Hamasaki, M., "Effect of oxidation-induced positive charges on the kinetics of silicon oxidation" and "Generation kinetics of oxide charges and surface states during oxidation of silicon", Solid State Electronics, 25, pp. 479, (1982), 479p and 205p.
30. Schafer, S.A., and Lyon, S.A., "New model of the rapid initial oxidation of silicon", Appl. Phys. Lett., 47, (1985), 154p.
31. Irene, E.A., "Silicon oxidation studies: some aspects of the initial oxidation regime", J. Electrochem. Soc., 125, (1978), 1709p.
32. Revesz, A.G., and Evans, R.J., "Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon with special emphasis on impurity effects". J. Phys. Chem. Solids, 30,(1969), 551p.
33. Murali, V., and Murarka, S.P., "Kinetics of ultrathin SiO<sub>2</sub> growth", J. Appl. Phys., 60, (1986), 2106p.
34. Massoud, H.Z., Plummer, J.D., Irene, E.A., "Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: Growth-rate enhancement in the thin regime (I. experimental results)," J. Electrochem. Soc., vol. 132, no. 11, (1985), 2685p
35. Tiller, W.A., "On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon" J. Electrochem. Soc. 127, (1980), 619p.
36. EreNesse, E.P., "Stress in thermal SiO<sub>2</sub> during growth", Appl. Phys. Lett., 35, (1979), 8p.
37. Irene, E.A. "Silicon oxidation studies: A revised model for thermal oxidation", J. Appl. Phys., 54, 5416, (1983), 5416p.
38. Doremus, R.H. ,"Oxidation of silicon: strain and linear kinetics", Thin Solide Films, 122, (1984), 191p
39. Fargeix, A., and Ghibaudo, "Dry oxidation of silicon: new model of growth including relaxation of stress by viscous", J. App. Phys. 54, 7153, 1983.
40. HU, S.M., "Thermal oxidation of silicon: chimisorption and linear rate constant", J. Appl. Phys., 55, (1984), 4095p.
41. Lai, K., Hao, M.Y., Chen, W.M., Lee, J.C., "Effects of surface preparation on the electrical and reliability properties of ultrathin thermal oxide", IEEE Electron Dev. Lett., vol. 15 (11), (1994), 446-448.

42. Krivanek, O.L., TSUI, D.C., Sheng, T.T., Kamger, R., "High resolution electron microscopy study of the Si-SiO<sub>2</sub> interface", *The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces* ed. S.T. Pantelides (Pergamon, New York), (1978), 356-361.
43. Wolkow, R., Avouris, P.H., "Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.* 60, (1988), 1049p.
44. Tersoff, J., Hamman, D.R., "Theory of the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev.* B31, (1985), 2p.
45. Adams, A.C., Smith, T.E., Chang, C.C., *J. Electrochem. Soc.* 127, (1980), 1787p.
46. Grunthaner, F.J., Maserjian, J., "Chemical structure of the transitional region of the SiO<sub>2</sub>/Si", *The Physics of SiO<sub>2</sub> and its Interfaces* éditions S.T. Pantelides (Pergamon, New York), (1978), 389-395.
47. Helms, C.R., Strausser, Y.E., Spicer, W.E., "Observation of an intermediate chemical state of silicon in the Si/SiO<sub>2</sub> interface by Auger sputter profiling", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33 (8), (1978), 767-769.
48. Dujardin, G., "Atomic Scale Control of Electronic and Dynamical Processes on Surfaces", *Physics Spring School in Toulouse, Modelling and Simulation in Micro / Nano-Technologies and Materials Engineering, PSSIT, (Avril 2003)*.
49. Mayne, J. A., Rose, F., Comtet, G., Hellner, L., Dujardin, G., "Variable temperature STM studies of the adsorption of oxygen on the Si (111)-7x7 surface", *Surface Science* 528, (2003), 132-137.
50. Hirschmugl, C. J., "Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces", *Surface Science* 500, (2002), 577-604.
51. Weldon, M.K., Queeney, K.T., Eng Jr., J., Raghavachari, K., Chabal, Y.J., "The surface science of semiconductor processing: gate oxides in the ever-shrinking transistor", *Surf. Sci.* 500, (2002), 859p.
52. Chabal, Y.J., "Surface infrared spectroscopy", *Surf. Sci. Rep.* 8, (1988), 211p.
53. Stefanov, B.B., Gurevich, A.B., Weldon, M., Raghavachari, K., Chabal, Y.J., "Silicon epoxide: unexpected intermediate during silicon oxide formation", *Phys. Rev. Lett.* 81, (1998), 3908p.
54. Helms, C.R., Strausser, Y.E., Spicer, W.E., "Observation of an intermediate chemical state of silicon in the Si/SiO<sub>2</sub> interface by Auger sputter profiling", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33 (8), (1978), 767-769.
55. Grünthaner, F.J., Grünthaner, P.J., Vasquez, R.P., Lewis, B.F., Maserjian, J., Madhukar, A., "Local atomic and electronic structure of oxide/GaAs and SiO<sub>2</sub>/Si interfaces using high-resolution XPS", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16. (1979), 1443p.

56. Hollinger, G., and Himpsel, F.J., "Far-Ultraviolet Laser-Induced Oxidation at the Si(111) Surface by Bond Rearrangement", *J. Vac. Sci. Technol. A1*, (1983), 640p.
57. Niwano, M., Katakura, H., Takeda, Y., Tkakuwa, Y., and all, "Photoemission study of the SiO<sub>2</sub>/Si interface structure of thin oxide films on Si (100),(111)", *J. Vac. Sci. Technol. A9*, (1991), 2p.
58. Himpsel, F., McFeely, F.R., Taleb-Ibrahim, A., Yarmoff, J.A., Hollinger, G., "Microscopic structure of SiO<sub>2</sub>/Si interface", *Phys. Rev. B38* (1988), 6084p.
59. Queeney, K.T., Weldon, M.K., Chang, J.P., Chabal, Y.J., Gurevich, A.B., Sapjeta, J., Opila, R.L., "Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO<sub>2</sub> interface of thermally oxidized silicon", *J. Appl. Phys. 87* (2000) 1322p.
60. Grunthaner, F.J., Grunthaner, P.J., Hecht, M.H., Lawson, D., "Insulating films on semiconductors", Elsevier Science Publishers, B.V. (North-Holland), (1985).
61. Renaud, G., Fuoss, P.H., Ourmazd, A., Bevk, J., Freer, B.S., Hahn, P.O., "Native oxidation of the Si (001) surface: Evidence for an interfacial phase", *Appl. Phys. Letter*, 58 (10), (1991).
62. Mozzi, R.L., Warren, B.E., "The structure of vitreous silica", *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, (1969), 164p.
63. Pantelides, S. T., and Long, M., "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface", Pergamon Press, New York, (1978), 339p.
64. Herman, F., and Batra, I.P., "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> interface", Pergamon Press, New York, (1978), 333p.
65. Ourmazd, A., Taylor, D.W., Reuschler, J.A., and all, "Si /SiO<sub>2</sub> transformation: Interface structure and mechanism", *Phys. Rev. Letter*, 59,(1987), 213p.
66. Lewis, E.A. and Irene, E.A., *J. Electrochem. Soc.* 134, 2332, 1987<sup>E</sup>.A. Taft, *J. App. Phys.* 69(6), (1991), 3733p.
67. Van der Meulin, Y.J. , *J. Electrochem. Soc.*, 119, (1972), 530p.
68. Irene, E.A., Massoud, H.Z. and all, "Silicon Oxidation Studies: Silicon Orientation Effects on Thermal Oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986), 1253p.
69. Holliger, G., « Structure chimique et électronique de l'interface SiO<sub>2</sub>-Si », *App. Surf. Science*, vol. 8, (1981), 318-336
70. Feldman, L.C., "The stoichiometry and structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface : Ion scattering studies", in C.R. Helms and B.E. Deal (Eds.), *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, Plenum Press, NY , (1988),199p.

71. Sakurai, T., Sugano, T., "Theory of continuously distributed trap state at Si-SiO<sub>2</sub> interface", *J. Appl. Phys.*, vol. 52 (4), (1981), 2889-2896.
72. Frenkel, D. and Smit, B., "Understanding molecular simulation", Academic Press (1996).
73. Rapaport, D.F., "The art of dynamics simulations", Cambridge University Press (1995).
74. Levine, I. N., "Quantum chemistry", 4th edition, Prentice Hall (1991).
75. McWeeny, R., "Methods of molecular quantum mechanics", 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, (1992).
76. Rivail, J.L., "Eléments de chimie quantique", 2eme edition, InterEditions / CNRS Editions (1994).
77. Szabo, A., and Ostlund, N.S., « Modern quantum chemistry : an introduction to advanced electronic structure theory », Macmillan (1982).
78. Sadlej, J. , "Semi-empirical methods of quantum chemistry", Horwood (1985).
79. Segal, G.A., "Semi-empirical methods of electronic structure calculations", in 2 volumes, Plenum (1977).
80. Gerschel, A., « Liaisons intermoléculaires » - Les forces en jeu dans la matière condensée, *Savoirs Actuels*, InterEditions/CNRS Editions, (995).
81. Hammersly, J.M. et Handscomb, D.C. , "Les méthodes de Monte-Carlo » ; traduit par Rostand. F. Dunod – Paris (1967).
82. Djafari Rouhani, M., Gué, A.-M., Camon, H., et Cohen-solal, G., « La simulation à l'échelle atomique des microtechnologies », Extrait de la revue "Onde Electrique", Vol. 74, n°2, (Mars-Avril 1994).
83. Esteve, A., Djafari Rouhani, M., Chabal, Y.J., Raghavachari, K., Weldon, M., Queeney, K., Estève, D. and AliMessaoud, A., "Kinetic Monte Carlo technique in the MultiScale Modelling of Macro/NanoTechnologies", Physics Spring School In Toulouse, Modelling and Simulation in Micro / Nano-Technologies and Materials Engineering, PSSIT, (avril 2003).
84. Derby, J.J., and Yeckel, A., "Modelling of crystal growth Processes", crystal growth-From fundamentals to technology. G. Müller, J.J. Métois and P. Rudolph Editors Elsevier (2004), 143p.
85. Stefanov, B.B., Raghavachari, K., "Oxidation of Si(100)<sub>2x1</sub>: Thermodynamics of oxygen insertion and migration", *Surface Science*, L1159-L1164, (1997), 389p.
86. Chabal, Y.J. and Raghavachari, K., "Surface infrared study of Si (100)-(2 x 1) H", *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), 282p.

87. Chabal, Y.J., Weldon, M.K., Queeney, K.T., and Estève, A., “Vibrational studies of Ultra-Thin Oxides and Initial Silicon Oxidation”, *Materials Science , Fundamental Aspects of Silicon Oxidation* , Y.J. Chabal (Ed.)(2001), 142p.
88. Raghavachari, K., Chabal, Y.J. and Struck, L.M., “Vibrational interactions at surfaces: H<sub>2</sub>O on Si (100)”, *Chem. Phys. Lett.* 252 (1996), 230p.
89. Estève, A., DjafariRouhani, M., Estève, D., «First principle calculation of oxygen adsorption on a (1 0 0) silicon surface: First stages of the thermal oxidation » *Comput. Mater. Sci.* 10 (1998), 94p.
90. Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., “Monte Carlo Study of the initial State of the silicon Oxidation at the Atomic Scale” , *Materials Research Society San Francisco, CA*, (1999); and *J. Non-Crystal. Solids.* 245 (1999), 150-153.
91. Estève, A., D. Rouhani, M., Estève, D., « Modelling of the silicon (100) thermal oxidation: from quantum to macroscopic formulation », *Mater. Sci. in Semiconductor Processing* 3, (2000), 47p.
92. Vanderbilt, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism ”*Phys. Rev. B* 41 (1990), 7892p.
93. Widjaja, Y. and Musgrave, C.B.,” Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), 3304p.
94. Kato, K., Uda, T., Terkura, K., «Backbond Oxidation of the Si(001) Surface: Narrow Channel of Barrierless Oxidation » ,*Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), 2000p.
95. Richard, N., Estève, A., Djafari-Rouhani, M. et Estève, D., “Density functional theory investigation of molecular oxygen interacting with Si(100)-(2x1)”, *Computational Materials Science* 33 (2005), 26-30.
96. Sirotine, Y. et Chaskolskaia, M., « Fondements de la physique des cristaux », Edition Mir-Moscou , (1984).
97. Van Meerssche, M., et Feneau, J., Dupont, « Introduction à la cristallographie et la chimie structurale », Editions Peeters - 3eme édition, (1984).
98. Cazaux, J., « Initiation à la physique du solide », Edition Masson – 2eme Ed.(1992).
99. Amrani, A., « Etude et réalisation d’un simulateur particulaire de la croissance cristalline hétéroépitaxiale », Thèse de Doctorat de l’Université Paul Sabatier de Toulouse 1988, Rapport L.A.A.S. N° 88199.
100. Yang, W.S., Jona, F., and Marcus, P.M., “Atomique Structure of Si(100)2x1”, *Phys. Rev. B* 28 (1983), 2049p.
101. Somorjai, Gabor A., et Delplancke, Marie-Paul, « Chimie des surfaces et catalyses », Ediscience International, (1995), 713p

102. Fripiat, J., Chaussidon, J., et Jelli, A., « Chimie-Physique des phénomènes de surface, applications aux oxydes et aux silicates », Edition Masson et C<sup>le</sup>, Editeurs (1971).
103. Harvey, K.B., and Poter, G.B., "Introduction to Physical Inorganic Chemistry", Addison Wesley publishing company; traduit par Issam. G. S. Bagdad (1979).
104. Ehrlich, G., "Direct Observation of Surface diffusion of atoms and clusters", Surf. Sci. 246, (1991), 1p.
105. Tsong, T.T., "Experimental studies of the behavior of single Adsorbed Atoms on solid surfaces", Rep. Prog. Phys. 51, (1988), 759p.
106. Alonso / Finn, Physique générale 1 – Mécanique et thermodynamique, 2<sup>eme</sup> édition-InterEdition , (1986), 540p
107. Guyot, J., et Vial, C., « Arbres, tables et algorithmes », Edition Eyrolles- 1992, Edition Chihab-(1994).
108. Oh, JH, Nakamura, K., Ono, K., Oshima, M., Hirashita, N., Niwa, M., Toriumi, A., Kakizaki, A., "Initial oxidation features of Si(100) studied by Si2p core-level photoemission spectroscopy", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 114-116 (2001), 395-399.
109. Enta, Y., Takegawa, Y., Suemitsu, M., Miya, N., « Real time core-level spectroscopy of initial thermal oxide on Si(100). J. Vac. Sci. Technol. A16, (1998), 1716p.
110. AliMessaoud, A., Estève, A., Hémercyck, A., Djafari Rouhani, M., Landa, G., "Atomic Scale Modelling of Silicon Dioxide Thermal Growth: a Kinetic Monte Carlo Approach", 6th Symposium: SiO<sub>2</sub> Advanced Dielectrics and Related Devices (25-26 June 2006) Palermo – Italy.
111. AliMessaoud, A., Hémercyck, A., Estève, A., Djafari Rouhani, M., Landa, G., « Oxidation of Silicon: How to deal with a Kinetic Monte Carlo Approach », Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 996, Materials Research Society 0996-H01-03 (2007).
112. Chalmers, B., "Metallurgies Physique", Dunod- Paris (1963), 126-127.
113. Wilkes, J.G., "Diffusion of O in Si", EMIS Datareview RN=14687; Properties of silicon, EMIS Datareviews Series No. 4, (November 1987), 283p.
114. Vassiliev, A., « Introduction à la physique statistique », Edition Mir – Moscou 1980, Traduit du russe par V. Polonski (1985), 288p
115. Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Landa, G., Djafari-Rouhani, M., "Computer Atomic Scale Simulation of Simple Models for Thin Film Growth by Using KMC Method", IJRTE; Volume 2, Issue 2 on Computer Science (2009), 85-88.

116. Szymanski, M.A., Schluger, A. L., Stoneham, A.M., « Atomic and ionic processes of silicon oxidation », *Phy. Rev. B* 63 (2001)241-304.
117. Edwards, A. H., « Theory of the self-trapped hole in a-SiO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), 3190p.
118. Pasquarello, A., Hybertsen, M. S., Car R., « Theory of Si 2p core shifts at the Si(001)/SiO<sub>2</sub> interface », *Phys. Rev. B* 53 (1996), 10942p.
119. Colombi Ciacchi, L., Payne, M.C., « Development of classical force field for the oxidized Si surface : Application to hydrophilic water bonding », *Phys. Rev. Lett.* 95, (2005), 196101p.
120. Kato, K., Uda, T., Terakura, K., « Backbond oxidation of the Si(100° surface : Narrow channel of barrierless oxidation », *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), 2000p.
121. Miyamoto, Y., Oshiyama, A., « Energetics in the initial stage of oxidation of silicon », *Phys. Rev. B.* 43 (1991), 9287p.
122. Engstrom, J.R., Bonser, D.J., Nelson, M.M., Engel, T., « The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111) : II- adsorption, passive oxidation and the effect of coincident ion bombardement », *Surf. Sci.* 268 (1992), 238p.
123. Engel, T., « The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111) », *Surf. Sci. Rep.* 18 (1993), 91p.
124. Hemeryck, A., Richard, N., Estève, A., Djafari Rouhani, M., « Active oxidation : Silicon etching and oxide decomposition basic mechanisms using density functional theory », *Surf. Sci.*, 601 (2007), 2082p.
125. Hamann, D.R., « Diffusion of atomic oxygen in SiO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 3447p.
126. Hemeryck, A., Richard, N., Estève, A., Djafari Rouhani, M., « Diffusion of oxygen atom in the topmost layer of the Si(100) surface : structures and oxidation kinetics», *Surf. Sci.*, 601 (2007) , 2339p.
127. Widjaja, Y., Musgrave, C.B., « Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide », *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), 3304p.
128. Hemeryck, A., Mayne, A.J., Richard, N., Estève, A., Chabal, Y. J., Djafari Rouhani, M., Dujardin, G., Comtet, G., « Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during O<sub>2</sub> oxidation of Si(100)-2x1 », *J. Chem. Phys.* 126 (2007), 114707p.
129. Hemeryck, A., Estève, A., Djafari Rouhani, M., Richard, N., Chabal, Y.J., « Fundamental steps towards interface amorphization during silicon oxidation density functional theory calculation », *Phys. Rev. B* 79(2009), 35317p.
130. Hemeryck, A., Estève, A., Djafari Rouhani, M., Landa, G., Richard, N., « A Kinetic Monte Carlo study of the initial stage of silicon oxidation : Basic mechanisms-

- induced partial ordering of the oxide interfacial layer », *Surf. Sci.* 603 (2009), 2132p.
131. Dkhissi, A., Estève, A., Mastail, C., Olivier, S., Mazaleyra, G., Jeloica, L., Djafari Rouhani, M., « Multiscale Modeling of the atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> thin film grown on silicon : How to deal with a kinetic Monte Carlo procedure », *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008), 1915p.
  132. Tanaka, N., Yamasaki, J., Usuda, K., Ikarashi, N., « First observation of SiO<sub>2</sub>/Si(100) interfaces by spherical aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy », *J. Electron Microsc.* 52 (2003), 69p.
  133. Kitagawa, L., Maruizumi, T., « New intrinsic pair defects in silicon dioxide interface », *Appl. Surf. Sci.* 216 (2003), 264p.
  134. Calliari, L., « Preferential effects in electron irradiated silicon dioxide », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 58 (1991), 199p.
  135. Papakonstantinou, P., Somasundaram, K., Cao, X., « Crystal surface defects and oxygen gettering in thermally oxidized bonded SOI wafers »
  136. Ali-Messaoud, A., Chikouche, A., Estève, A., Hemeryck, A., Lanthony, C., Mastail, C., Djafari Rouhani, M., « Defect generation during silicon oxidation : A Kinetic Monte Carlo study », *Thin Solid Films*, 520 (2012), 4734-4740.
  137. Fetah S., Chikouche A., Dkhissi A., Estève A., " First-principles study of near surface point defects stability in Si (100) and SiGe (100)", *Thin Solid Films*, 518(2010), 2418-2421
  138. Fetah S., Chikouche A., Dkhissi A., Landa G., " Stability of Frenkel pairs in Si (100) surface in the presence of germanium and oxygen atoms"; - *Microelectron.*, 88(2011), 503-505.