Variation du mode de croissance initiale de SiO₂ sur Si(001) en fonction de la température de substrat

F. Lutz, J.L. Bischoff, D. Bolmont, L. Kubler

► To cite this version:

F. Lutz, J.L. Bischoff, D. Bolmont, L. Kubler. Variation du mode de croissance initiale de SiO₂ sur Si(001) en fonction de la température de substrat. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (9), pp.923-929. 10.1051/rphysap:01990002509092300 . jpa-00246255

HAL Id: jpa-00246255

<https://hal.science/jpa-00246255>

Submitted on 1 Jan 1990

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
73.20

Variation du mode de croissance initiale de SiO₂ sur Si(001) en fonction de la température de substrat

F. Lutz, J. L. Bischoff, D. Bolmont et L. Kubler

Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique, Faculté des Sciences, 4 rue des Frères Lumière, 68093 Mulhouse Cedex, France

(Reçu le 21 décembre 1989, révisé le 2 mars 1990, accepté le 12 mars 1990)

Résumé. — L'oxydation initiale (dans le domaine de la monocouche) de Si(001)-2 × 1 a été étudiée dans de larges domaines de température de substrat ($TA < T_s < 800\text{ °C}$), de pression de O₂ (10^{-8} à 10^{-5} mbar) par photoémission X (XPS) et UV (UPS). Les variations de recouvrement en oxygène en fonction de ces paramètres permettent de séparer les domaines de points (T_s , $P(\text{O}_2)$), où l'oxydation est dite *passivante* (basse T_s , quel que soit $P(\text{O}_2)$) de ceux où elle est *combustive* (mode de nettoyage à T_s élevée, $P(\text{O}_2)$ faible). Les observations en faveur de la différenciation des modes de croissance à haute et basse T_s concernent les environnements locaux déduits des pics Si 2p, les vitesses d'oxydation en fonction de la pression et du temps d'exposition, la disparition des états de surface observés en UPS et liés à la dimérisation 2 × 1.

A basse T_s les environnements chimiques locaux sont de type intermédiaire (Si-(Si_XO_{4-X}), $0 < X < 4$). Le collage initial est fort et correspond à une disparition initiale de 2 liaisons pendantes par atome d'oxygène fixé mais faiblit fortement pour des recouvrements proches de la monocouche. Les recouvrements induits par une certaine quantité de molécules de O₂ incidentes sont indépendants du fait que cette quantité résulte d'une augmentation de temps d'exposition ou de pression. Cela dénote une chimisorption initiale, spatialement homogène, mais limitée par manque de diffusion aux plans atomiques de surface. A haute T_s le collage initial est quasi nul, la désorption étant prépondérante à faible pression (mode de nettoyage). A partir d'une pression critique, on bascule dans le mode passivant avec une croissance initiale hétérogène (avec juxtaposition d'îlots ou *flaques* de SiO₂ et de zones de Si libres d'oxydation) celle-ci affectant peu la reconstruction 2 × 1 et ce jusqu'à des recouvrements *moyens* en O supérieurs à la monocouche. Le taux d'oxydation est maintenant plus grand lorsque l'exposition est augmentée par variation de pression que par variation de temps. L'étude de la décroissance des états de surface avec le recouvrement d'oxygène sur des surfaces désorientées ou non permet de corrélérer cette nucléation initiale à la présence de marches le long de la direction [110].

Abstract. — The initial oxidation (in the monolayer range) of Si(001)-2 × 1 was studied by x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy (XPS and UPS) systematically as a function of substrate temperature T_s ($RT < T_s < 800\text{ °C}$) and O₂ pressure (10^{-8} à 10^{-5} mbar). The oxygen coverage dependence as a function of these parameters allowed to distinguish the passivation domain (at low T_s whatever the pressure) from the combustion or cleaning mode (at high T_s and low pressure). In the low T_s regime the local chemical bondings are intermediate (Si-(Si_XO_{4-X}), $0 < X < 4$). The initial sticking is high with an initial disappearance of two dangling bonds for each chemisorbed atom. The coverages induced by a given amount of impinging molecules does not depend from the combination of time or pressure used to obtain a given exposure. These results denote a spatially homogeneous chemisorption, but with a location limited to the atomic overlayer planes by lack of diffusion. On the contrary, at high T_s , where the desorption is prevailing, the initial sticking is very low. Above a critical pressure we observe a rapid switch to the passivating mode where the initial growth is heterogeneous with a juxtaposition of SiO₂ islands and bare Si areas still presenting the dimer reconstruction even for mean coverages above the monolayer. Moreover the oxidation rate is now higher when identical exposure changes result from pressure changes rather than from time variations. A comparison of the surface state decrease with increasing coverage on vicinal or flat surfaces allows to connect this initial oxide nucleation to the presence of steps along the [110] direction.

Introduction.

L'importance technologique de l'interface Si/SiO₂ pour l'industrie de la microélectronique n'est plus à montrer. Malgré une littérature fort abondante sur ce sujet, dont la bibliographie est ici hors de question, la connaissance exacte de la structure des premières couches de SiO₂ sur Si est encore controversée. En particulier les corrélations possibles entre les conditions expérimentales de la croissance initiale en oxydation thermique (faces cristallines, défauts de surface, température de substrat, pression de gaz, etc...) et la structure finale de l'interface sont mal maîtrisées.

Ainsi un certain nombre d'articles récents mettent en exergue l'existence de formes cristallines particulières de SiO₂ à l'interface *c*-Si/*a*-SiO₂: Ourmazd *et al.* [1] interprètent leurs clichés de microscopie et de diffraction électronique par transmission sur la base d'une couche de transition de tridymite entre le silicium (100) et la silice amorphe. Fuoss *et al.* [2] par diffraction de rayons X mettent par contre en évidence la présence de cristallites de cristobalite noyés dans la matrice amorphe pour cette même interface.

Plus récemment encore, Rochet *et al.* [3] ont montré essentiellement par microscopie électronique à haute résolution, une croissance initiale épitaxiale de SiO₂ sous forme de cristobalite β contrainte sur Si(001) également, cette possibilité ayant déjà été envisagée par Smith *et al.* préalablement [4]. Ces îlots de SiO₂ sont nucléés préférentiellement sur les marches le long de la direction $[1\bar{1}0]$.

Une vision plus anciennement admise de cette interface découlait des travaux de Hollinger *et al.* [5], Grunthaner *et al.* [6] et Himpsel *et al.* [7]. La présence d'une fine couche de transition formée de sous-oxydes (avec des environnements locaux du silicium du type Si-(Si_xO_{4-x}) $0 < x < 4$ ou Si⁺^{*n*} avec *n* = 1, 2, 3) résume sommairement leur façon de voir. Certains de ces auteurs ont complété partiellement cette approche sur la base de photoémission de bande de valence en signalant la présence, dans la zone interfaciale, de défauts dans SiO₂ par rapport à la coordination habituelle 4/2, défauts attribués à la présence d'atomes d'oxygène tri- ou mono-coordonnés.

Un préalable à une bonne compréhension de ces problèmes pourrait être une meilleure connaissance, en termes de physique des surfaces sous ultra-vide, des étapes de croissance initiale dans des conditions expérimentales bien définies. Dans ce domaine beaucoup d'études sont restreintes à l'absorption de l'oxygène à température ambiante (*TA*) et à l'étude de l'oxyde natif correspondant. A l'exception des travaux de Smith *et al.* [4] (dans des domaines de pressions plus élevés et restreints aux hautes *T_s*) et de Tabe *et al.* [9] sur Si(111), peu de travaux ont été

effectués dans de larges domaines de température de substrat (*T_s*) et de pression d'oxygène [*P*(O₂)], paramètres régissant les phénomènes fondamentaux à la surface (flux de molécules incidents, adsorption, désorption, diffusion).

Le but de cet article est de combler partiellement ce vide par l'étude de l'oxydation initiale (dans le domaine de la monocouche) de la face Si(001)-2 × 1 par photoémission X et UV (XPS et UPS) dans un large domaine de température ($TA < T_s < 800^\circ\text{C}$) et d'exposition (0 à 1 000 L avec 1 L = 10⁻⁶ Torr s). Ces dernières sont obtenues, sauf précision contraire, par des variations de pression dans l'enceinte ultra-vide (ultra-vide < *P*(O₂) < 10⁻⁵ mbar) à des temps d'exposition constants.

Nous nous proposons de donner dans cet article une première preuve par la photoémission d'une différenciation des modes de croissance initiale de l'oxyde sur Si(001) en fonction de la température de substrat entre la *TA* et les hautes températures (*T_s* > 600°). Les différences (i) d'environnements locaux du silicium, (ii) du taux d'oxydation suivant que l'oxydation sera provoquée par des variations de pression ou de temps intervenant dans l'exposition, (iii) de vitesse de disparition des états de surface propre à la reconstruction de la surface dimérisée, seront autant d'arguments en faveur d'une croissance spatialement homogène à *TA* des terrasses dimérisées et d'une croissance initiale hétérogène ou par îlots à haute *T_s* affectant peu les surfaces dimérisées. L'examen plus attentif de ce dernier point sur des substrats d'origine différente nous amènera à considérer le mode de croissance hétérogène comme essentiellement nucléé sur des défauts de la surface, l'oxydation des terrasses proprement dite étant consécutive à la précédente pour des pressions ou des expositions d'oxygène plus élevées.

Ainsi en augmentant la densité de marches en travaillant avec des surfaces désorientées on observe une disparition plus tardive des états de surface en fonction du recouvrement. Les marches constituent donc très certainement les sites de nucléation initiateurs de la croissance par îlots à haute température, en accord avec les observations en microscopie électronique de Rochet *et al.* [3]. On peut remarquer aussi que Hollinger *et al.* [10], il y a bien longtemps déjà, avait soulevé la question d'une différence de mode de croissance lors de dépôts de films SiO_x dont la microstructure d'homogène à *TA* devenait hétérogène (séparation des phases Si et SiO₂) en élevant *T_s*. Nous avons nous-mêmes confirmé plus récemment ces tendances lors de la nitruration de silicium [11, 12].

Expérience.

Toutes les expositions et analyses en photoémission sont menées *in situ* dans une enceinte ultra-vide

(pression résiduelle $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar). Un spectromètre VG CLAM 100 utilisant des sources de photons X Mg K_α (1253,6) et UV He I (21,2 eV) fournit les spectres de photoélectrons. Sauf indication contraire, des substrats de Si(001) peu dopés (type P, $\rho \sim 10 \Omega \text{ cm}$), fournis par Wacker-Chemitronics, sont utilisés pour donner des surfaces propres, reconstruites Si(001)- 2×1 après des cycles de bombardement ionique à Ar⁺ suivis de recuits sous vide à 750 °C. Ces surfaces sont caractérisées par la signature UPS bien connue des états de surface propres à la dimérisation [11, 13]. Des expositions contrôlées sont obtenues par introduction d'oxygène (de pureté 99,998 %) dans l'enceinte à des pressions définies pendant des temps donnés (133 s sauf indication contraire). Les recouvrements de la surface en oxygène sont obtenus en exploitant les intensités des niveaux de cœur O 1s et Si 2p de façon similaire à la méthode décrite en référence [12] pour la nitruration du Si. Ces recouvrements sont donnés sur la base du modèle homogène. Dans le cas d'une croissance hétérogène, ces valeurs seront uniquement indicatives d'un *recouvrement moyen*. D'autre part la rotation θ du substrat autour d'un axe perpendiculaire au plan d'analyse XPS comprenant les flux de photons X et d'électrons analysés, permet de mieux échantillonner les contributions des couches superficielles. Mais les variations d'intensité $I(\theta)$ peuvent également être des indicateurs d'émissions anisotropes dues à la rugosité de surface (dues par exemple aux marches de faces vicinales).

Par la suite, dans le but de déterminer l'origine des sites de nucléation de la croissance hétérogène observée à haute T_s et l'influence des marches, nous avons utilisés comparativement des plaquettes de silicium *Siltronix* Si(001) (type N, $10 < \rho < 50 \Omega \text{ cm}$) non désorientées (0°) et désorientées (4°). Ces dernières sont sciées de façon à avoir leur normale inclinée de 4° à partir de la direction [001] dans le plan défini par les directions [001] et [110]. Les marches sont donc parallèles à la direction [110].

Résultats.

La figure 1 résume l'adsorption d'oxygène sur Si(001)- 2×1 dans les domaines d'investigation des T_s et pressions de O₂. Quelles que soient les pressions (ou expositions) utilisées, ces données révèlent, *en fonction de T_s* un maximum du recouvrement en oxygène séparant une région de basses températures où la chimisorption de O croît lentement avec T_s [Si(s) + O₂(g) $\rightarrow$ SiO₂(s)] d'une région hautes-températures où la désorption de O par SiO prédomine [O₂(g) + 2 Si(s) $\rightarrow$ 2 SiO(g)]. Celle-ci détermine une rapide décroissance des recouvrements quand T_s augmente. La T_s à laquelle se trouve le maximum dépend de la pression. Cette dépendance détermine, entre autres, la possibilité de

Fig. 1. — Intensité du niveau de cœur O 1s (échelle de droite) et recouvrements obtenus sur la base d'une couche homogène (échelle de gauche) pour l'oxydation initiale de Si(100) en fonction de T_s et de la pression d'oxygène à des temps d'exposition constants (133 s).

[O 1s core level intensities (right scale) and mean coverages (left scale) obtained on the basis of a homogeneous overlayer in the initial oxidation stage of Si(100) surface as a function of T_s or O₂ pressure at constant exposure times (133 s).]

nettoyage classique des substrats oxydés par recuit sous ultra-vide, ainsi que la nécessité de travailler à pression élevée dans les réacteurs conventionnels si l'on désire augmenter la cinétique d'oxydation par élévation de T_s . Ces points ont été discutés par Smith *et al.* [4], alors que nous avons observé récemment des comportements analogues sur le système Si₃N₄/Si¹².

En fonction de la pression ou de l'exposition (vue de côté en Fig. 1), l'adsorption aux basses T_s est caractérisée par une croissance initiale beaucoup plus rapide qu'aux hautes T_s , dénotant un collage initial beaucoup plus fort, mais qui sature beaucoup plus rapidement avec la pression, conformément aux faibles valeurs de diffusion de l'oxygène de la surface vers le volume à ces températures. Aux hautes températures par contre, la désorption provoque d'abord des recouvrements quasi nuls à faible pression (mode de nettoyage), jusqu'à ce qu'une transi-

tion très rapide corresponde au basculement du mode dit de *combustion* vers le mode *passivant*. Le mode de croissance par îlots se produira à haute T_s dans les conditions d'oxydation initiale proches de cette transition. La différence de comportement en fonction de la pression par rapport à l'oxydation à TA , laisse déjà augurer de la différence de mode de croissance que nous allons étayer par les arguments qui vont suivre.

Le premier argument en faveur d'une différence de mode de croissance initiale en fonction de T_s , est donné en figure 2a, b, c. Il concerne les différences d'environnements locaux du silicium déduites de l'observation du niveau de cœur Si 2p (spectres a, b, c) et de ses déplacements chimiques du côté des hautes énergies de liaison (b, c). Ceux-ci reflètent la part d'atomes de Si de surface liés à l'oxygène. La comparaison de ces deux spectres montre que le déplacement est plus fort ($\sim 3,7$ eV)

à haute T_s (Fig. 2c), même pour des recouvrements très faibles, qu'à TA (2-3 eV) (Fig. 2b). Le premier traduit les environnements les plus oxydés (Si-O₄ probablement), alors que le second correspond à davantage d'environnements intermédiaires de type Si-(Si₂O₂) et Si-(SiO₃) si l'on suit les travaux en référence [4, 5, 6].

Le second argument en faveur de la différenciation des modes de croissance en fonction de T_s fait appel aux taux de croissance de l'oxyde suivant que les variations d'exposition ($E = P \times t$) sont générées par variation de pression ou de temps (cinétique). Si le recouvrement en oxygène était uniquement déterminé par la quantité totale de molécules ayant heurté la surface, changer P ou t dans le même rapport entraînerait des changements de recouvrements identiques. C'est en fait ce que l'on observe à TA en figure 3 où est comparée l'intensité O 1s en fonction des expositions, celles-ci étant générées soit

Fig. 2. — Spectres Si 2p (a, b, c) et UPS He_I (a', b', c') typiques obtenus pour une surface propre (a, a') et après des expositions de 15 et 200 L faites respectivement à TA (b, b') et 675 °C (c, c'). Ces expositions ont été choisies afin d'obtenir des recouvrements moyens proches de la monocouche, mais quelque peu plus forts à haute T_s , qu'à TA . L'angle d'émission des électrons pour ces spectres est de 60° en XPS et 0° en UPS, l'état de surface S n'étant observable qu'en émission normale.

[Typical Si 2p (a, b, c) and UPS He_I (a', b', c') spectra obtained for a clean surface (a, a') and after 15 and 200 L exposures performed at RT (b, b') and 675 °C (c, c'), respectively. These exposures were chosen in order to get coverages in the monolayer range but somewhat higher for the high- T_s exposure than for the RT one. These spectra were recorded using an emission angle of 60° for XPS and 0° for UPS, the surface state S being only visible at this later angle.]

Fig. 3. — (a) Comparaison des intensités des signaux O 1s mesurées à $\theta = 60^\circ$ en fonction de la pression (Δ , $\blacktriangledown$) ou du temps ($\circ$, $\bullet$) à TA (Δ , $\circ$) et 650 °C ($\blacktriangledown$, $\bullet$). Les changements d'exposition par variation de pression sont faits à temps constant ($t = 133$ s), ceux obtenus par variation de temps, le sont à pression constante (5×10^{-7} mbar). (b) Recouvrements moyens en oxygène à exposition constante ($E = 100$ L). Les différents points expérimentaux sont obtenus par augmentation du temps d'exposition (échelle du bas) au détriment d'une diminution dans le même rapport de la pression (échelle du haut) et ce, à TA ($\blacksquare$) et 650 °C ($\bullet$).

[(a) Comparison of the O 1s signal intensities measured at $\theta = 60^\circ$ on Wacker samples as a function of pressure (Δ , $\blacktriangledown$) or time ($\circ$, $\bullet$) at RT (Δ , $\circ$) and 650 °C ($\blacktriangledown$, $\bullet$). The exposure changes obtained by pressure variations are done at constant time ($t = 133$ s), and those obtained by time variations are done at constant pressure ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar). (b) Oxygen coverages at constant exposures ($E = 100$ L) as a function of increasing exposure time t (balanced by decreasing pressure P) ($Pt = \text{constant}$) at RT ($\blacksquare$) and at 650 °C ($\bullet$).]

par variation de temps à P constant, soit par variation de pression à t constant. Nonobstant les légères différences expérimentales, les intensités ou recouvrements sont identiques dans les deux cas. A haute T_s , par contre, l'augmentation de l'oxydation initiale est beaucoup plus rapide lorsque la variation

d'exposition résulte d'une variation de pression. Le rôle primordial de la pression peut être compris plus précisément en considérant que la nucléation de tétraèdres Si-O₄ nécessite une présence concomitante de plusieurs molécules sur un site de nucléation (dont la probabilité augmente rapidement avec la pression) plutôt que leur présence séquentielle (favorisée par une augmentation de temps). Dans ce dernier cas la probabilité pour un atome chimisorbé d'être désorbé avant d'être incorporé dans un îlot de SiO₂ est plus élevée que dans le premier cas. Ces faits peuvent également être illustrés en travaillant à exposition E constante, avec des temps d'exposition croissants compensés par des pressions décroissantes. Les différences entre les modes de croissance à TA et 650 °C sont là aussi marquantes (Fig. 3b). A TA le recouvrement est constant quelles que soient les couples (P , t) utilisés, comme prévu par un processus ne dépendant que de la quantité totale d'espèces heurtant la surface. Par ailleurs à 650 °C nous observons une décroissance rapide avec la pression comme prévu par une nucléation qui dépend essentiellement de la pression : par augmentation du temps et diminution de la pression, la même quantité de molécules O₂ incidentes donnera moins d'îlots nucléés, donc davantage de désorption et finalement un recouvrement moindre.

Le troisième argument est déduit de l'évolution des spectres de bande de valence UPS (Fig. 2a', b', c') lors de l'oxydation initiale et en particulier de l'évolution différenciée à TA (b') et à haute T_s (c') de l'état de surface S correspondant aux liaisons pendantes de la surface dimérisée impliquée dans la reconstruction 2×1 de la surface propre (a'). La persistance de ces états de surface à haute température (c') pour des recouvrements en oxygène (certifiés par les structures O 2p vers 6,5-7,5 eV et O 1s), supérieurs à ceux qui, à TA, contribuent à leur disparition totale (b'), est l'observation la plus remarquable. Elle prouve indubitablement une répartition inhomogène des atomes d'oxygène lors de la croissance initiale à haute T_s , puisque des recouvrements supérieurs à la monocouche ($6,8 \times 10^{14}$ atomes/cm² pour la face Si(001)), laissent encore paraître de larges zones vides de toute oxydation.

Cette persistance des états de surface est illustrée de façon plus précise en figure 4 où nous avons représenté leur intensité (normalisée à celle de la surface propre) en fonction du recouvrement en oxygène. Pour les plaquettes provenant de Wacker-Chemitronics, dont la rugosité de surface n'est pas connue, nous constatons une grosse différence entre la disparition des états de surface S à haute T_s ($\circ$) et à TA ($\square$). A TA la décroissance de S est immédiate en fonction du recouvrement avec une pente initiale $\Delta S/\Delta$ (recouvrement) ~ 2 , c'est-à-dire que chaque oxygène chimisorbé contribue à la

disparition de deux liaisons pendantes. Le fait que la saturation complète se passe vers 15 L (également observé par Hollinger *et al.* [5], pour des recouvrements proches de la monocouche, prouve que l'adsorption à TA est très proche d'être spatialement homogène. A l'opposé à haute T_s , le plateau initial de densité de S , lorsque le recouvrement augmente, montre, que le nouveau type d'oxydation initiale affecte peu les dimères des terrasses reconstruites 2×1 ou 1×2 . Cette oxydation initiale doit donc par conséquent être nucléée sur des zones de défauts de la surface ne contribuant pas au signal propre à la dimérisation des terrasses reconstruites.

Dans le but de mieux connaître la nature des défauts de la surface à l'origine de cette oxydation *supplémentaire*, non homogène, à haute T_s , nous avons entrepris une étude sur des plaquettes de Si *Siltronix* mieux caractérisées que les plaquettes *Wacker*. Nous avons en particulier comparé des surfaces vicinales (4°) à haute densité de marches avec des surfaces non vicinales (0°) où cette densité de marches est réduite au maximum. A TA ces plaquettes *Siltronix*, désorientées ou non, présentent une décroissance des états de surface tout à fait comparable à celle obtenue sur des échantillons

Wacker en figure 4 ($\square$). Par contre cette même figure montre qu'il n'en est pas de même à haute T_s : si l'oxydation par îlots à haute T_s n'affectant pas la dimérisation est comparable sur les surfaces *Wacker* et *Siltronix* désorientées à 4° , elle est fortement réduite pour une surface présentant peu de marches (*Siltronix* 0°). Dans ce dernier cas la courbe de disparition des états de surface ($\bullet$, Fig. 4) se rapproche fortement de celle, unique, obtenue pour toutes les surfaces à TA ($\square$) dans le cas de croissance homogène. Cette corrélation expérimentale mène à différentes conclusions :

- la croissance hétérogène observée est certainement due à des îlots de silice nucléés sur des surfaces présentant une certaine densité de marches.

- en ce sens les plaquettes *Wacker* semblent présenter une densité de marches importante, équivalente à celle de surfaces vicinales désorientées à 4° .

- cette oxydation supplémentaire précède l'oxydation des terrasses qui, elle, est plus homogène comme l'indique la similitude des pentes de décroissance à haute T_s avec celle obtenue à TA , soit en cas d'absence de marches (surface non vicinale 0°) ($\bullet$), soit quand l'oxydation des marches est achevée sur

Fig. 4. — Comparaison des disparitions des états de surface S mesurées en UPS He_I en fonction des recouvrements moyens obtenus par l'intensité des pics O 1s à $\theta = 60^\circ$ dans différentes conditions : Echantillon *Wacker* exposé à ($\square$) TA et ($\circ$) $650^\circ C$. Echantillons *Siltronix* ($\bullet$) vicinal 4° et ($\bullet$) non vicinal 0° exposés à $650^\circ C$. La droite pointillée détermine la pente initiale de disparition des états de surface à TA .

[Comparison of the surface-state S disappearance derived from the UPS He_I spectra as a function of the oxygen mean coverage determined by the O 1s intensity measured at $\theta = 60^\circ$ in various conditions : *Wacker* or *Siltronix* samples exposed at ($\square$) RT . *Wacker* ($\circ$) and *Siltronix* vicinal 4° ($\bullet$) and non vicinal 0° ($\bullet$) samples exposed at $650^\circ C$. The dashed line determines the slope of the initial surface state decrease at RT .]

les échantillons à forte densité de marches (Fig. 4) (○ ou ●).

Cette vision est tout à fait en conformité avec les observations récentes de Rochet *et al.* [3], concernant une croissance de microcristallites épitaxiés de SiO₂ le long des marches dans la direction [1 $\bar{1}$ 0] sur Si(100) ou celles de Tabe *et al.* [9] également en faveur d'une croissance hétérogène à haute T_s et homogène à TA sur Si(111). On peut également mettre en exergue les nucléations hétéroépitaxiques sur des marches envisagées récemment sur d'autres systèmes comme GaAs/Si(100) [14] ou α -Fe₂O₃/Al₂O₃(100) [15]. De plus, nous avons nous-mêmes montré très récemment [16] que l'émission angulaire des électrons O 1s provenant de l'oxydation initiale dans les conditions de croissance par îlots (650 °C, $E = 10$ à 100 L) dépendait de façon critique de l'orientation de la direction des marches par rapport à la direction d'émission θ . Cette étude confirme que ces îlots de SiO₂ sont nucléés sur les marches, l'ensemble de nos travaux

constituant une preuve par la photoémission de ce mode de croissance initiale.

On peut également ajouter que l'oxyde nucléé sur les marches se formant préalablement à l'oxyde des terrasses est certainement le plus stable. En ce sens, par recuit sous vide, il désorbera *postérieurement* à l'oxyde des terrasses. Il est donc peu probable que les défauts (marches) générant cet oxyde aient un rapport avec ceux provoquant le début de désorption d'une couche de SiO₂ sous forme de trous comme constaté par Rubloff *et al.* [17] et qui doivent correspondre à une forme d'oxyde localement plus instable.

Conclusion.

Ce travail montre, sur l'exemple technologiquement très important de l'oxydation du Si, que la photoémission peut être un outil décisif pour l'étude des modes de croissance initiale et plus particulièrement pour celle de l'influence des défauts de surface sur la réactivité initiale.

Références

- [1] OURMAZD A., TAYLOR D W., RENTSCHLER J. A. and BEVK J., *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2.
- [2] FUOSS P. H., NORTON L. J., BRENNAN S. and FISCHER-COLBRIE A., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 600.
- [3] ROCHET F., FROMENT M., D'ANTERROCHES C., ROULET H. et DUFOUR G., *Phil. Mag. B* **59** (1989) 339.
- [4] SMITH F. W. and GHIDINI G., *J. Electroch. Soc.* **129** (1982) 1300.
- [5] HOLLINGER G., HIMPEL J., *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 93, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983) 640.
- [6] GRUNTHANER F. J. and GRUNTHANER P. J., *Mat. Sci. Reports* **1** (1986) 65.
- [7] HIMPEL F. J., MC FEELY F. R., TALEB-IBRAHIM A., YARMOFF J. A. and HOLLINGER G., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6084.
- [8] HOLLINGER G., BERGINAT E., CHERMETTE H., HIMPEL F., LOHEZ D., LANNON M. and BENSOUSSAN M., *Phil. Mag.* **B 55** (1987) 735.
- [9] TABE M., CHIANG T. T., LINDAU I. and SPICER W. E., *Phys. Rev.* **B 34** (1986) 2706.
- [10] HOLLINGER G., JUGNET G. and MINH DUC T., *Solid. State Commun.* **22** (1977) 277.
- [11] KUBLER L., Thèse Université de Haute Alsace (Mulhouse, France 1987).
- [12] KUBLER L., BISCHOFF J. L., BOLMONT D., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 13113.
- [13] KOKE P., GOLDMANN A., MÖNCH W., WOLFGARTEN G. and POLLMANN J., *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 1001.
- [14] KAXIRAS E., ALERHAND O. L., JOANNOPOULOS J. D. and TURNER G. W., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2484.
- [15] TIETZ L., SUMMERFELT S. R., ENGLISH G. R. and CARTER C. B., *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1202.
- [16] LUTZ F., KUBLER L., BISCHOFF J. L. and BOLMONT D., *Phys. Rev. B* **40** (1989) 11747.
- [17] RUBLOFF G. W., HOFMANN K., LIEHR M. and YOUNG D. R., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1989) 2379.