Nitruration initiale par NH₃ à basse température de Si(111) 1x1-H

J. Lacharme, N. Safta, J. Bonnet, C. Casado, M. Iqbal, C. Sebenne

► To cite this version:

J. Lacharme, N. Safta, J. Bonnet, C. Casado, M. Iqbal, et al.. Nitruration initiale par NH₃ à basse température de Si(111) 1x1-H. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C9), pp.C9-155-C9-158. 10.1051/jp4:1994924 . jpa-00253485

HAL Id: jpa-00253485

<https://hal.science/jpa-00253485>

Submitted on 1 Jan 1994

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.

Nitruration initiale par NH_3 à basse température de $\text{Si}(111) 1\times 1\text{-H}$

J.P. Lacharme, N. Safta, J.E. Bonnet*, C. Casado*, M. Iqbal et C.A. Sebenne

Laboratoire de Physique des Solides, URA 154 du CNRS, Université P. et M. Curie, BP. 79, 75252 Paris cedex 05, France

** LURE, associé CNRS-CEA, Bât. 209D, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France*

ABSTRACT : Silicon samples have been chemically treated in order to get a $\text{Si}(111) 1\times 1\text{-H}$ surface under ultrahigh vacuum. This surface was exposed to doses of NH_3 in the 10^2 to 10^3 Langmuir range, either kept at room temperature or Joule-heated at 400°C . The Si_{2p} core level spectra were recorded upon synchrotron light beam excitation at a surface sensitive photon energy wavelength of 128 eV. The N_{2s} nitrogen peak binding energy at 20 eV was also recorded.

While at room temperature the hydrogenated surface remained unperturbed whatever the dose of unexcited NH_3 , a reaction occurred as soon as the temperature reached about 400°C . The large chemical shift of the Si_{2p} peak shows that nitrogen atoms are imbedded in the silicon surface. The temperature of 400°C at which the reaction occurs is below the lowest one at which H starts leaving the purely hydrogenated surface (over 450°C). It is also lower than the temperature needed to start losing hydrogen from a clean $\text{Si}(111)$ surface which has been saturated by NH_3 : these results suggest that the H-induced 1×1 relaxed reconstruction of the $\text{Si}(111)$ surface facilitates the surface reaction of nitridation in a similar way as alkali metal atoms enhance the oxidation process along Si surfaces.

1. INTRODUCTION

La nitruration des surfaces de silicium peut être obtenue directement à parti de la molécule N_2 , soit par réaction à haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$) [1] soit par ionisation [2], ou à partir de la molécule NH_3 à des températures relativement basses ($\leq 625^\circ\text{C}$) [3, 4]. L'intérêt de ce dernier procédé est d'éviter la création de défauts sur la surface. Ces diverses expériences réalisées principalement sur la surface $\text{Si}(100) 2\times 1$ [5,6], plus rarement sur la face $\text{Si}(111) 7\times 7$ [7] ont montré le rôle important des liaisons pendantes dans la dissociation de la molécule NH_3 puis dans la formation du composé SiN_x . D'autres voies permettent également de nitrurer le silicium dès 500°C avec N_2 en utilisant un métal alcalin Na ou K qui joue alors le rôle de catalyseur dans la réaction [8], sans liaisons pendantes cette fois.

Une nitruration par NH_3 peut-elle avoir lieu sur des surfaces de silicium dont toutes les liaisons pendantes ont été supprimées par hydrogénation ? C'est pour répondre à cette question que la présente étude a été menée et dont les résultats de photoémission des niveaux de coeur obtenus sur la ligne PES2 de l'anneau SUPERACO du LURE sont présentés ici.

2. EXPERIENCE

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de silicium de type n à 10^{16} atomes As/cm^3 . Le plan de découpe (111) est défini à $0,02^\circ$ près. Les échantillons utilisés ($20 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$) ont subi un traitement d'oxydation thermique. L'hydrogénation de la surface $\text{Si}(111)$ se fait avant la mise sous vide de l'échantillon suivant une procédure qui consiste à dissoudre tout d'abord la couche de SiO_2 par une attaque fluorhydrique puis à fixer l'hydrogène par une solution NH_4F de pH approprié [9]. La surface ainsi obtenue est dite $\text{Si}(111) 1\times 1\text{-H}$ et présente un plan (111) idéal d'atomes Si liés chacun à un atome H.

Les mesures de photoémission sous faisceau synchrotron sont effectuées après changement de l'échantillon dans une enceinte à ultravide dont la pression limite n'excède pas $2 \text{ à } 3 \times 10^{-10}$ Torr à l'aide d'un analyseur énergétique et angulaire hémisphérique d'électrons (résolution 0.35 eV à 100 eV). Un diffractomètre d'électrons lents, une source de rayons X et un analyseur de gaz complètent le dispositif.

Le chauffage de l'échantillon est obtenu par effet Joule et la température mesurée directement par un pyromètre à infrarouge. La réaction a eu lieu en portant l'échantillon à 400°C et en présence de NH_3 de haute pureté à 10^{-6} Torr pendant 90 secondes. L'échantillon est ramené à la température ordinaire dès la fermeture de la vanne d'introduction de gaz.

Les spectres de photoémission ont été enregistrés pour des photons de 128 eV à 45° d'incidence. L'analyse des électrons photoémis se fait suivant la normale à la surface. L'énergie cinétique des électrons analysés est comprise entre 20 et 30 eV , ce qui privilégie l'analyse de la surface de l'échantillon par rapport au volume [10] pour le niveau de cœur Si_{2p} .

Un spectre a été enregistré avec une énergie de photons de 54 eV afin de vérifier, d'une part, la présence d'azote sur la surface (par le niveau N_{2s} situé à environ 20 eV sous le niveau de Fermi) [4] et, d'autre part, l'absence de contamination par l'oxygène dont le niveau O_{2s} est situé à 25 eV sous E_F [11].

Fig. 1 : Spectres du niveau de cœur Si_{2p} en fonction de l'énergie de liaison relative à la composante de volume, ($h\nu = 128 \text{ eV}$, incidence 45° et comptage des photoélectrons émis suivant la normale à la surface). a : pour une surface (111) de silicium hydrogénée 1×1 , b : pour la même surface exposée à 90 Langmuirs de NH_3 à 400°C .

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Surface Si(111) 1x1:H

L'absence de reconstruction de la surface après hydrogénation est vérifiée par diffraction d'électrons lents qui donne un diagramme 1x1 très fin et contrasté.

Le spectre de photoémission du niveau Si_{2p} de la surface hydrogénée est représenté par la figure 1-a après un premier traitement des résultats consistant à éliminer le fond continu des électrons rétrodiffusés et secondaires. La disparition des états de surface est déjà visible sur le spectre brut puisqu'aucune structure n'est manifestement présente au pied du pic, du côté des énergies de liaisons plus faibles, cette composante est présente sur Si(111) 7x7 [10] comme sur Si(100) 2x1 [12] et caractérise les états de surfaces occupés correspondant à certains atomes de la surface.

La décomposition du spectre repose sur le choix délibérément simplifié d'une composante de volume S_0 et de deux composantes de surface S_1 et S_2 correspondant respectivement aux atomes de silicium de volume et aux atomes de silicium liés aux hydrogènes (qui définissent le plan de la surface). Chaque composante est dédoublée en deux pics $2_{p1/2}$ et $2_{p3/2}$ dont le rapport des intensités $I_{p1/2}$ et $I_{p3/2}$ et la distance énergétique sont égales respectivement à 0.55 et 0.605 eV, valeurs conformes à celles usuellement utilisés [10, 13]

Chaque pic est le produit de convolution d'une gaussienne de largeur g correspondant à la résolution de l'analyseur et d'une lorentzienne de largeur 0,035 eV caractéristique de la largeur du niveau.

3.2. Surface Si(111)-H après réaction NH_3

Le spectre de photoémission de Si_{2p} (figure 1-b) est caractéristique de la surface après fixation d'azote dont le niveau N_{2s} apparaît, par ailleurs, de façon très visible sur le spectre de la bande de valence enregistrée pour des photons de 54 eV. Aucune structure à 25 eV sous le niveau de Fermi correspondant au niveau O_{2s} n'apparaît dans les résultats, ce qui confirme l'absence de contamination par l'oxygène.

On distingue sur la figure 1-b en partant des énergies de liaison les plus faibles une structure A constituée en partie du doublet S_0 caractéristique des atomes Si du volume et une structure B plus large caractéristique des liaisons Si-N.

L'intensité de B est proportionnelle à la quantité d'azote fixée sur la surface. Cette quantité peut être évaluée en comparant l'intensité de B à celle obtenue dans des conditions expérimentales identiques pour un recouvrement connu d'azote sur silicium [14]. On arrive ainsi, pour le spectre de la figure 1-b, à un recouvrement en azote compris entre 0.75 et 1.2 monocouche (une monocouche correspond à $7,8 \cdot 10^{14}$ atomes par cm^2).

S'il semble raisonnable d'admettre que les atomes d'azote se répartissent dans le plan de la surface (ou dans son voisinage) en s'entourant de 3 atomes de silicium, aucun indice ne permet cependant de connaître la composition exacte de cette couche de composé Si-N. En particulier, la présence d'atomes résiduels d'hydrogène est très probable en raison de la présence évidente dans la structure A d'une composante S_1 de surface proche de la composante S_2 de la figure 1-a attribuée à Si-H.

La décomposition du spectre de la figure 1-b est faite suivant une procédure utilisée dans le traitement des résultats de photoémission relatifs à l'oxydation de Si(111) [15,16] ou la nitruration du silicium amorphe [17]. Le spectre comporte donc un doublet de volume S_0 et cinq composantes de surfaces $S_1 \rightarrow S_5$ correspondant pour $S_2 S_3 S_4 S_5$ à des degrés de nitruration croissants des atomes de silicium.

S_5 est attribuée au silicium entouré de 4N composé de Si_3N_4 auquel correspond un déplacement chimique du niveau Si_{2p} compris entre 2.7 et 3 eV [2, 8]. La position énergétique de B par rapport à S_0 (ou A) est égale à 2.25 ± 0.05 eV, cette valeur montre que la composante S_{5n} n'est pas la composante principale dans B.

La décomposition représentée sur la figure 1 correspond au meilleur ajustement des résultats expérimentaux à partir de 6 composantes ; les paramètres de ces composantes sont donnés dans le tableau 1 (en eV) :

	Position ± 0.01 eV	Partage S-0	Rapport $I_{1/2}/I_{3/2}$	Largeur Gaussienne	Largeur Lorentzienne
S ₀	0	0,605	0,55	0,35	0,035
S ₁	0,25	0,605	0,55	0,40	0,035
S ₂	1,085	0,605	0,55	0,50	0,035
S ₃	1,69	0,605	0,55	0,50	0,035
S ₄	2,25	0,605	0,55	0,50	0,035
S ₅	2,71	0,605	0,55	0,55	0,035

Le faible déplacement chimique de S₁ montre que cette structure correspond soit à la présence de Si-H soit à des atomes de silicium dont l'environnement atomique est proche de celui des atomes Si de volume. Dans ce dernier cas, la composante S₁ pourrait donc représenter les atomes Si de l'interface entre le volume et la couche superficielle qui, elle, serait principalement constituée d'atomes Si liés à 3N et 1Si (composante S₄) ; S₂, S₃ et S₅ correspondraient aux atomes Si d'environnements complémentaires.

En conclusion, les spectres de photoémission à haute résolution de la surface Si(111) 1x1/H exposée à NH₃ à une température de 400°C présentent un déplacement chimique du niveau Si 2p dû à la formation d'un composé superficiel SiN_x. Le traitement des résultats fait apparaître 6 composantes correspondant pour 4 d'entre d'elles à Si entouré de 1, 2, 3 ou 4 atomes N, avec une proportion plus grande d'atomes Si entourés de 3 atomes N à la surface. La quantité d'azote fixée est proche de la monocouche. L'hydrogène joue un rôle essentiel de catalyseur dans cette nitruration à partir de NH₃.

REMERCIEMENTS

Nous sommes extrêmement reconnaissants au Dr. Paul DUMAS pour la qualité des échantillons de silicium hydrogéné qu'il a bien voulu nous préparer.

REFERENCES

- [1] Adams A.C., VLSI Technology, edited by Sze S.M. (Mc Graw. Hill, New-York, 1983).
- [2] Maillot C., Roulet H. et Dufour G., *J. Vac. Sci. Technol. B* **2** (3) (1984) 316.
- [3] Chérif S.M., Lacharme J.P. et Sébenne C.A., *Surf. Sci.* **262** (1992) 33.
- [4] Bischoff J.L. et al., *Surf. Sci.* **293** (1993) 35.
- [5] Moriarty N.W. et Smith P.V., *Surf. Sci.* **265** (1992).
- [6] Hlil E.K., Kubler L., Bischoff J.L. et Bolmont D., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5913.
- [7] Bozso F. et Avouris Ph., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3937.
- [8] Soukiassian P., Bakohi M.H., Starnberg H.J. et Hurych Z., *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (3) (1988) 1535.
- [9] Higashi G.S., Chabal Y.J., Trucks G.W. et Krishnan R., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 656.
- [10] Karlsson C.J. et al., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1521.
- [11] Ranke W. et Xing Y.R., *Surf. Sci.* **157** (1985) 353.
- [12] Rich D.H., Miller T. et Chiang T.C., *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3124.
- [13] Hricovini K. et al., *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1992.
- [14] Chérif S.M., Lacharme J.P. et Sébenne C.A., *Surf. Sci.* **243** (1991) 113.
- [15] Himpsel F.J. et al., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6084.
- [16] Rochet F. et al., *Appl. Surf. Sci.* **59** (1992) 117.
- [17] Kärcher R., Ley L. et Johnson R.L., *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1896.