

Étude *ab initio* des premières étapes de l'oxydation du silicium

Les calculs *ab initio* permettent d'établir un scénario concernant les premières étapes de l'oxydation du silicium. Ils mettent en évidence une structure semi-hexagonale se formant à la surface du silicium. Celle-ci semble être le chemin naturel vers la formation de l'interface abrupte entre le silicium cristallin (Si) et son oxyde amorphe (SiO₂).

A. Hemeryck • A. Esteve CNRS-LAAS, Toulouse, France

N. Richard CEA - DAM Île-de-France

M. Djafari Rouhani CNRS-LAAS, Toulouse • Université de Toulouse, France

Y. J. Chabal University of Texas at Dallas, Richardson, USA

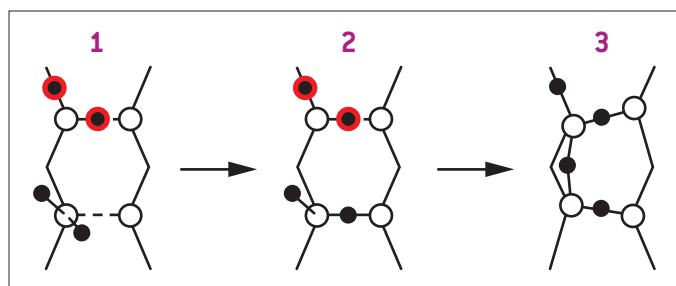
Si le silicium (Si) s'est imposé depuis 50 ans comme étant le matériau incontournable dans le domaine de la microélectronique, c'est notamment grâce à la qualité de son interface avec son oxyde amorphe (SiO₂). La densité d'états d'interface y est très faible (moins d'une liaison pendante pour 10 000 liaisons). D'un point de vue technologique, cette interface isolant/semiconducteur est à la base de la fabrication du transistor. En physique des matériaux, elle est un système modèle pour étudier la transition ordre/désordre. Malgré tout, les mécanismes chimiques régissant l'oxydation du silicium et l'arrangement atomique à l'interface Si/SiO₂ sont encore très mal connus. Or, c'est la nature de cette interface qui contrôle les propriétés électriques des composants actuels ou futurs à base de silicium. La compréhension de la formation de cette interface est donc fondamentale, surtout dans le cadre de la diminution constante des tailles en microélectronique.

Notre étude a pour but d'identifier les réactions chimiques à l'échelle atomique qui conduisent à la croissance de SiO₂ et donc à la formation de cette interface. Pour cela, la réaction de molécules d'oxygène (O₂) est observée sur une surface de silicium jusqu'à l'identification du noyau d'oxydation à partir duquel une incorporation totale de l'oxygène devient possible. Notre approche repose sur des calculs *ab initio* dans le cadre théorique de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les huit atomes de silicium sur le haut de la surface sont reconstruits avec quatre dimères inclinés et un canal entre les rangées de dimères (voir détails de la surface dans [1]).

Le point de départ de nos calculs est une surface de silicium pré-oxydée contenant une structure silanone de forme O=Si-O-Si (figure 1) obtenue après l'adsorption d'une molécule d'oxygène. Des calculs précédents ont montré que cette structure est la plus stable lors de l'incorporation d'une seule molécule O₂ [1]. La formation de cette structure fragilise à la fois la liaison dimère et les liaisons arrières de l'atome de silicium du dimère adjacent à celui contenant la structure silanone. Les barrières en énergie pour les étapes suivantes de l'oxydation seront donc les plus basses pour l'incorporation dans ces liaisons. Selon la position de la seconde molécule d'oxygène avant son incorporation dans la surface, plusieurs positions finales sont possibles. La position d'arrivée sur le dimère adjacent

Figure 1. Vue réduite de la surface montrant seulement deux dimères parallèles.

Les atomes de silicium sont en blanc, les atomes d'oxygène sont en noir, les atomes d'oxygène participant à la structure silanone sont entourés en rouge. [1] Une configuration silanone sur le dimère le plus haut et une configuration en brin sur le dimère le plus bas. [2] Un des atomes en brin s'incorpore dans la liaison dimère. [3] Le dernier atome en brin s'incorpore en formant un pont entre les deux structures (position ADB).



est la plus probable. Dans cette configuration, les atomes se positionnent d'abord en brin (**figure 1-1**) puis un des deux atomes d'oxygène est incorporé dans la liaison dimère Si-Si (**figure 1-2**) avec un gain d'énergie net de 4,52 eV et une barrière en énergie de seulement 0,02 eV. À ce moment, trois chemins sont possibles pour l'atome d'oxygène restant en brin :

- > l'incorporation dans l'une ou l'autre des deux liaisons arrières Si-Si ;
- > la formation d'un pont entre les deux dimères (position ADB pour « Adjacent Dimer Bridging »).

La dernière configuration, décrite dans [2, 3], est importante car elle permet de stabiliser les couches à fort recouvrement (>1 monocouche). En considérant cette structure, nous obtenons la configuration représentée sur la **figure 1-3**. La barrière d'activation (0,09 eV) est là encore très faible par rapport au gain en énergie (0,74 eV). Cette facilité d'incorporation est à comparer avec le cas où l'oxygène s'incorpore dans l'une des deux liaisons arrières (barrière de 0,63 eV pour un gain de 0,15 eV).

Le processus de formation de la structure ADB nécessite alors deux étapes illustrées sur la **figure 2** :

- > la rotation des liaisons pendantes ;
- > la distorsion des deux dimères adjacents.

Ces deux étapes font passer d'un réseau cubique à un réseau semi-hexagonal-SH (**figure 2**). Cette structure, en accord avec des observations expérimentales [4], semble être le motif naturel sur lequel peut se former un amorphe.

Pour vérifier que ce motif est bien le plus favorable thermodynamiquement, toutes les structures possibles sur ces deux dimères ont été simulées avec quatre oxygènes (**figure 3**). La structure SH est bien plus stable que toutes les configurations où un à deux atomes d'oxygène sont insérés en liaisons arrières.

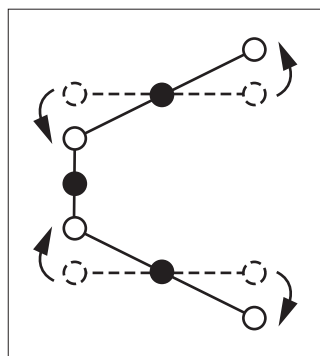


Figure 2. Illustration schématique de la transition entre les dimères parfaitement alignés [trait pointillé] et les dimères inclinés [trait plein]. Les atomes de silicium sont en blanc, les atomes d'oxygène sont en noir.

Cette étude montre que la transition entre le silicium cubique et son oxyde amorphe s'effectue par l'intermédiaire d'une structure de type semi-hexagonale. Ceci permet d'expliquer l'existence de couches sous-stœchiométriques dans les oxydes natifs ou l'absence de liaisons pendantes à l'interface Si/SiO₂. La compréhension de ce type de transition cristallin/amorphe devrait nous permettre de mieux appréhender les matériaux complexes (SiGe, SiC...).

RÉFÉRENCES

- [1] A. HEMERYCK, A. J. MAYNE, N. RICHARD, A. ESTEVE, Y. J. CHABAL, M. DJAFARI ROUHANI, G. DUJARDIN, G. COMTET, "Difficulty for oxygen to incorporate into the silicon network during initial O₂ oxidation of Si{100}-[2X1]", *J. Chem. Phys.*, **126**, 114707 [2007].
- [2] A. HEMERYCK, N. RICHARD, A. ESTEVE, M. DJAFARI ROUHANI, "Multi-scale modeling of oxygen molecule adsorption on a Si{100}-p[2X2] surface", *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, p. 594-598 [2007].
- [3] T. YAMASAKI, K. KATO, T. UDA, "Oxidation of the Si{001} Surface: Lateral Growth and Formation of P₀₀ Centers", *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 146102 [2003].
- [4] D. HOJO, N. TOKUDA, K. YAMABE, "Direct observation of two-dimensional growth at SiO₂/Si{111} interface", *Thin Solid Films*, **515**, p. 7892-7898 [2007].

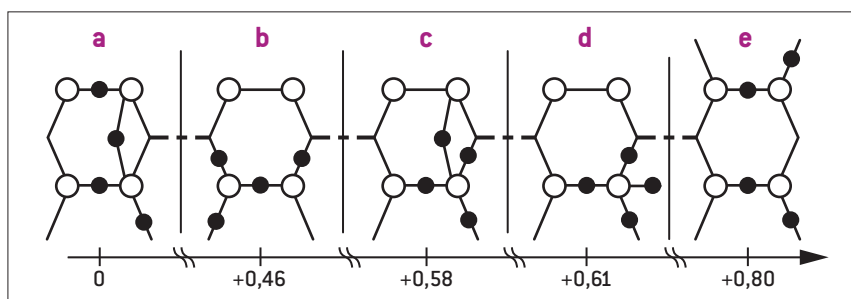


Figure 3. Stabilité énergétique relative [en eV] des différentes configurations contenant quatre atomes d'oxygène. La configuration la plus stable [a] sert de référence en énergie. Les atomes de silicium sont en blanc, les atomes d'oxygène sont en noir.