

**Réunion Interdisciplinaire
Interaction de l'hydrogène avec les surfaces**

**Interaction de l'hydrogène avec des
surfaces de semi-conducteurs:
silicium cristallin et amorphe**

LPICM - UMR7647 CNRS/Ecole Polytechnique

Régis Bisson

EPFL - LCPM

Station 6

CH-1015 Lausanne

Suisse

PLAN

Introduction

- I. Expérience d'interaction jet-surface
- II. Source d'hydrogène atomique
- III. Résultats $H_2/Si(100)$
- IV. Résultats $H/Si(100)$, $H/Si(111)$, $a-Si:H$

Conclusion et Perspectives

Interaction de l'hydrogène atomique avec surfaces de silicium

- ▷ Croissance de couche mince de Si par dépôt plasma froid
(cellule photovoltaïque et dispositif électronique)



Hydrogène à un effet sur :

- vitesse et type de croissance
- propriétés finales des dispositifs

Plasma = mélange de H_2 , H_2^+ , H , H^+ ...

Optimiser les conditions de croissance nécessite
une meilleure compréhension des mécanismes liés à chaque espèce

Réaction d'abstraction : $H + Si-H \rightarrow H_2 + Si-$

• Chimisorption: $H + Si^- \rightarrow Si-H$

$S_0=0.6$

• Abstraction: $H + Si-D \rightarrow Si^- + HD$ (ABS)

+ D_2, HD (CID)

$\alpha \sim 0.3$

▷ Ordres de la cinétique d'abstraction

▷ α

▷ mécanismes proposés

Si(100)

Si(111)

1^{er} (ABS)

1^{er}

2nd (CID)

2nd

1^{er}-2nd (ABS)

1^{er}-2nd

4^{ème} (CID)

3^{ème}


Küppers *et al.*
 $E_c(H) \sim 0,3 \text{ eV}$

Namiki *et al.*
 $E_c(H) \sim 0,04 \text{ eV}$

0.2

0.01

A. Dinger, C. tutterloh, J. Küppers
Chem. Phys. Lett. **311** (1999), 202

A. Dinger, C. tutterloh, J. Küppers
J. Chem. Phys. **114** (2001), 5338

E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku,
S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando
Phys. Rev. B **65** (2001), 103340

F. Khanom, A. Aoki, F. Rahman, A. Namiki
Surf. Sci. **536** (2003), 191

COMPLEXE CHAUD

Mécanismes ? Besoin d'études dynamiques

PLAN

Introduction

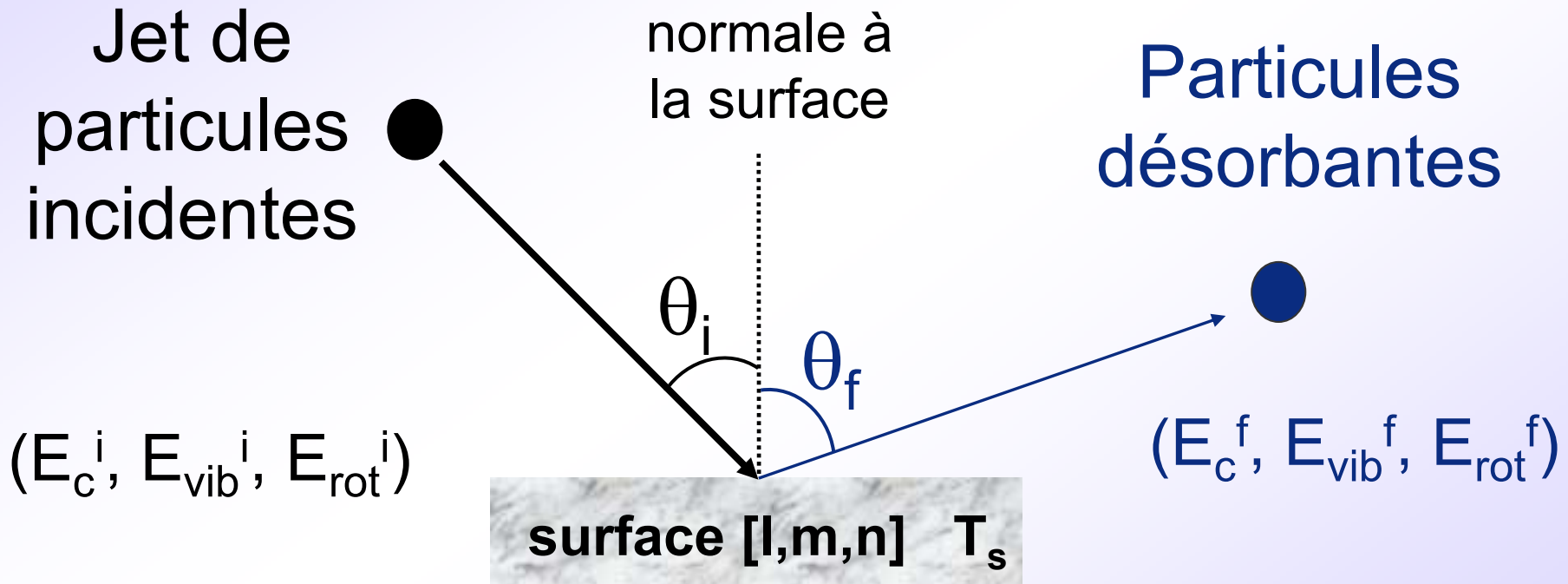
I. **Expérience d'interaction jet-surface**

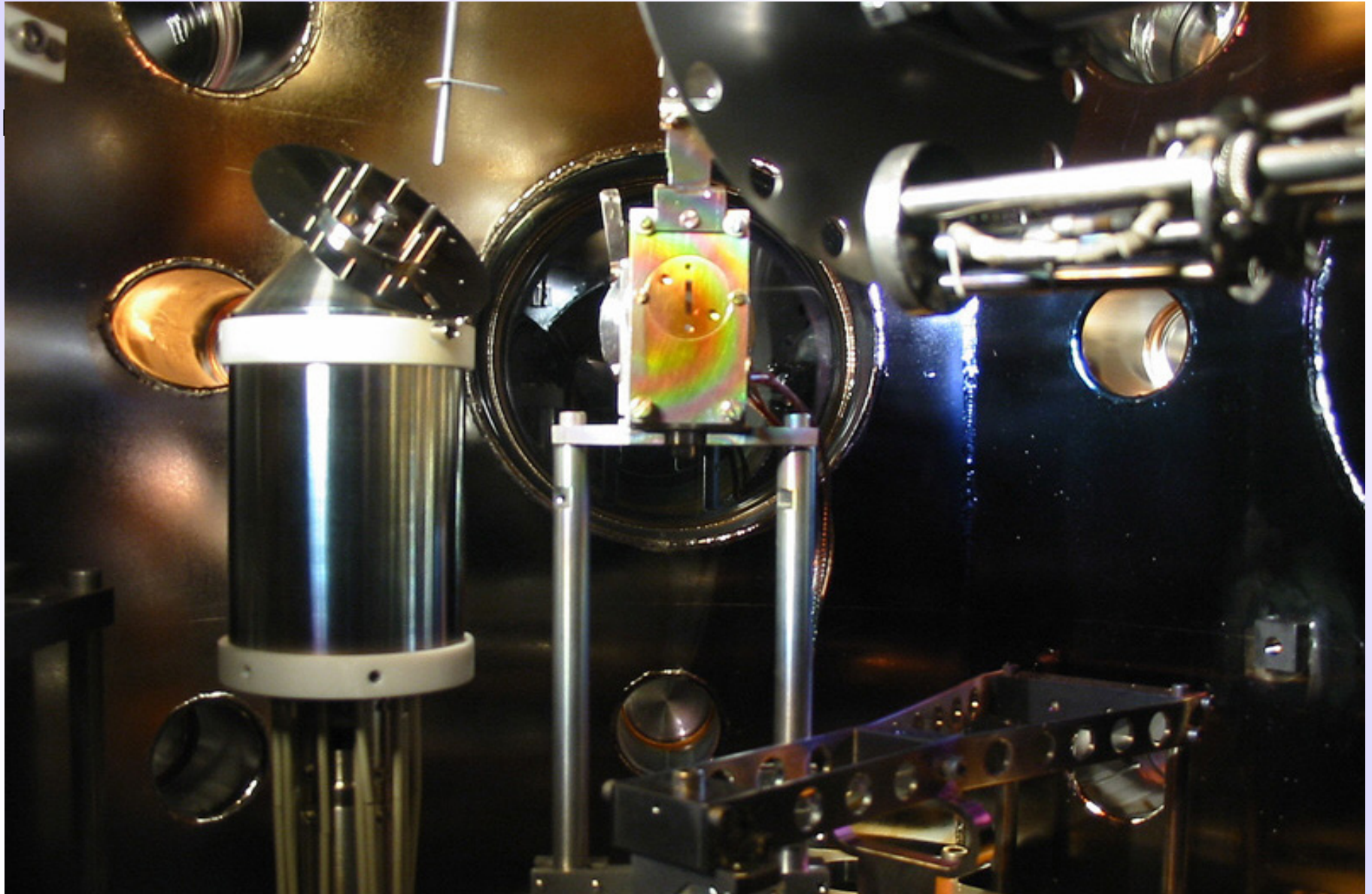
II. **Source d'hydrogène atomique**

III. **Résultats H₂/Si(100)**

IV. **Résultats H/Si(100), H/Si(111), a-Si:H**

Conclusion et Perspectives





PLAN

Introduction

I. **Expérience d'interaction jet-surface**

II. **Source d'hydrogène atomique**

III. **Résultats $H_2/Si(100)$**

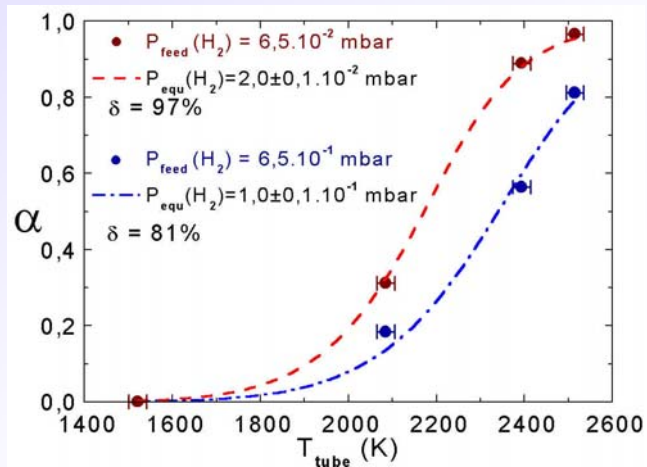
IV. **Résultats $H/Si(100)$, $H/Si(111)$, $a-Si:H$**

Conclusion et Perspectives



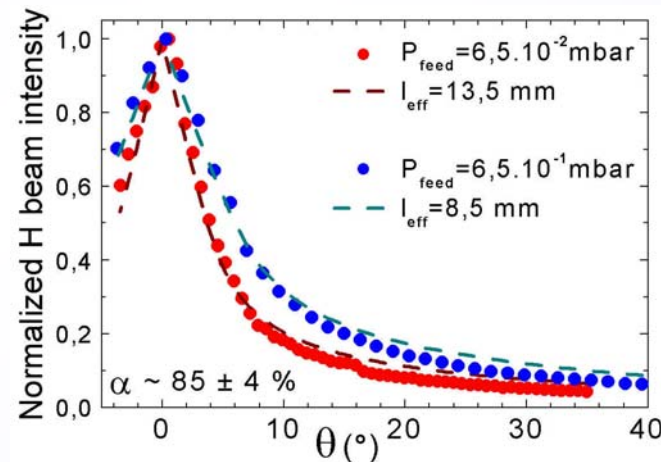
Dissociation :

- ▷ Mesures QMS
- ▷ Modèle de dissociation à l'équilibre thermodynamique



Divergence :

- ▷ Mesures QMS
- ▷ Modèle de Tschersich d'écoulement dans un capillaire chaud



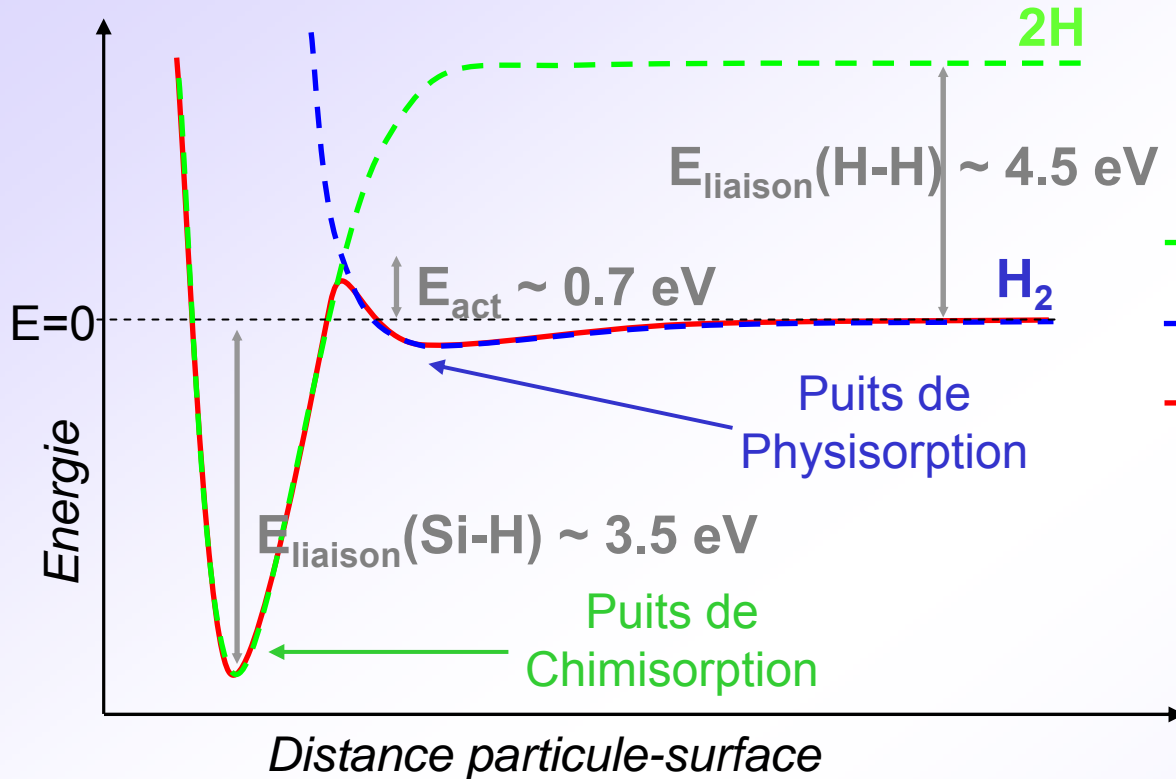
P_r (mbar)	δ à 2530K	\dot{N}_H (atomes.s ⁻¹)	\dot{N}_{H_2} (molécules.s ⁻¹)	Divergence (°)	Φ_{exp}^H (H.cm ⁻² .s ⁻¹)
6.5×10^{-2}	0.97	5.99×10^{15}	6.56×10^{13}	8	6.5×10^{14}
6.5×10^{-1}	0.81	$5,89 \times 10^{16}$	4.88×10^{15}	12	4.1×10^{15}

PLAN

Introduction

- I. Expérience d'interaction jet-surface
- II. Source d'hydrogène atomique
- III. Résultats $H_2/Si(100)$
- IV. Résultats $H/Si(100)$, $H/Si(111)$, $a-Si:H$

Conclusion et Perspectives



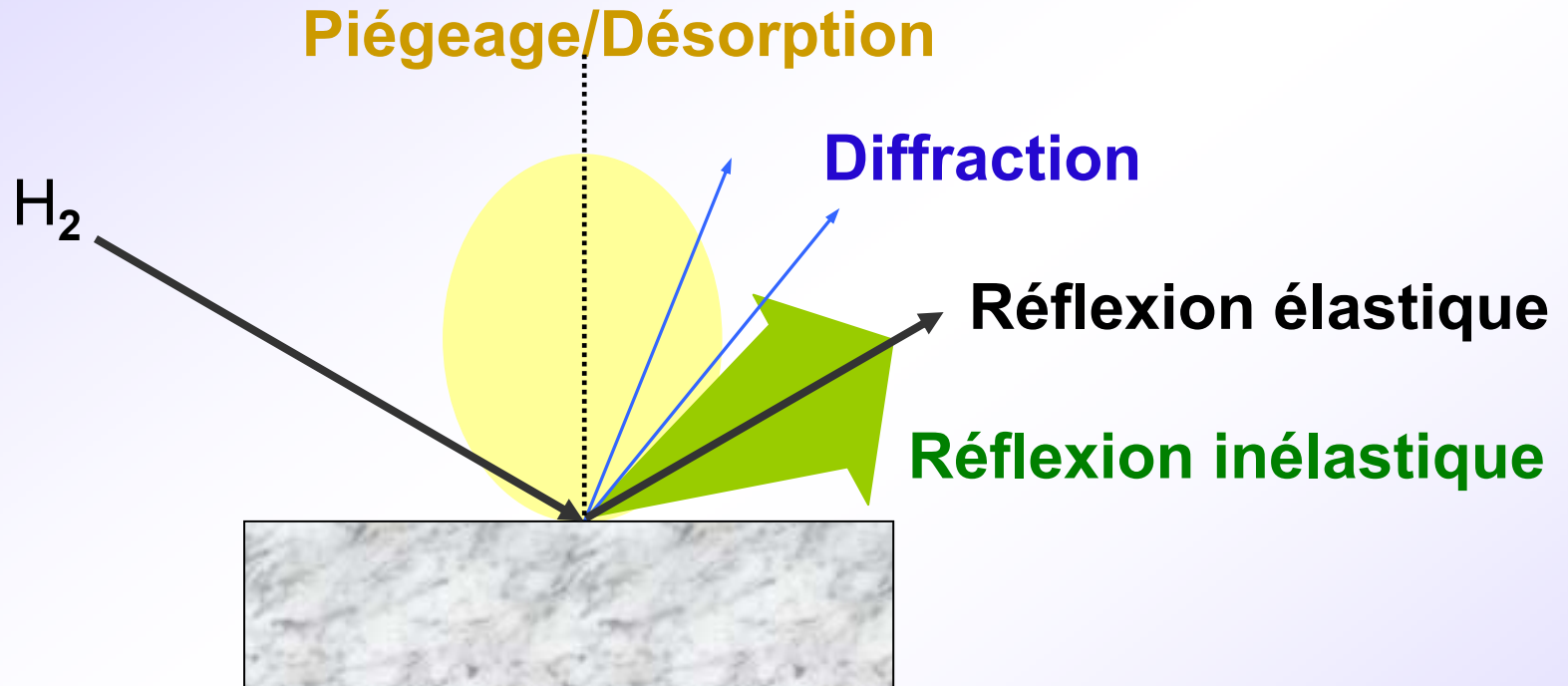
- - - Chimisorption directe de 2H
- - - Physisorption de H₂
- - - Chimisorption Dissociative de H₂

- Chimisorption dissociative énergétiquement favorable

- Coefficient de collage très faible ($S_0 \sim 10^{-8} - 10^{-6}$)

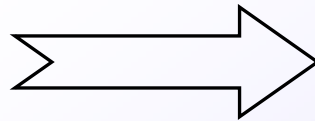
▷ Haute barrière d'activation (~ 0.7 eV)

$H_2 \rightarrow Si-H$
Interaction Non-réactive

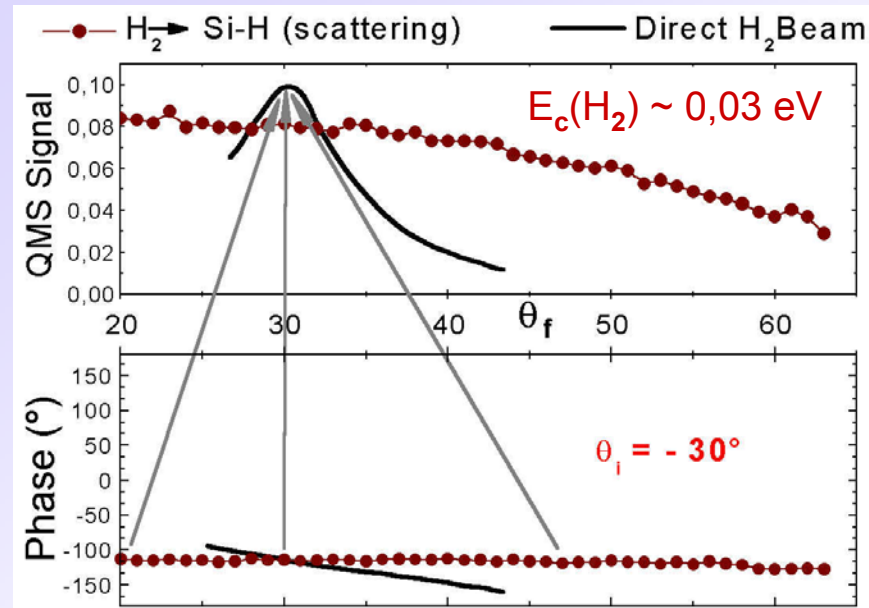


Energie des particules

Distribution Angulaire

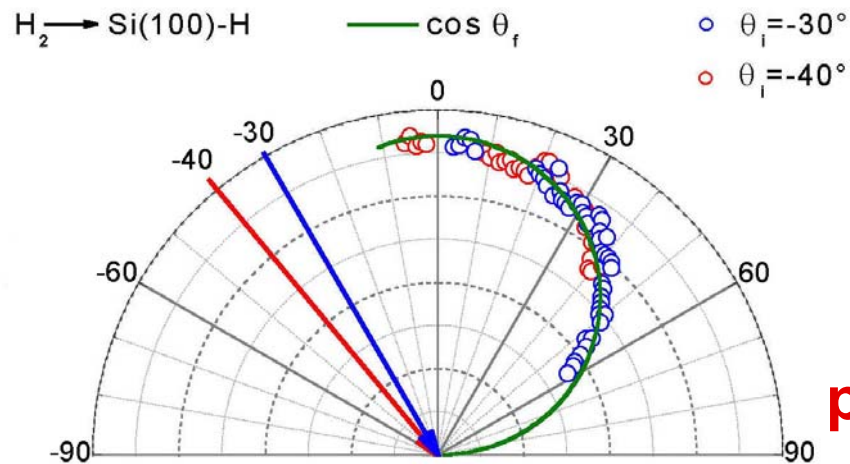


Caractérisation de l'interaction



Pour une distance parcourue identique
 Temps d'arrivée des molécules diffusées
 =
 Temps d'arrivée des molécules provenant du centre du faisceau incident

▷ Temps de résidence de H₂ sur Si(100)-H à 520K < 95 μs
 cohérent avec une chimisorption non probable



indépendant de θ_i
 distribution angulaire ajustée
 avec $\cos^1 \theta_f$

H₂/Si(100)-H à 520K:
processus de piégeage désorption
 de H₂ dans un puits de physisorption

PLAN

Introduction

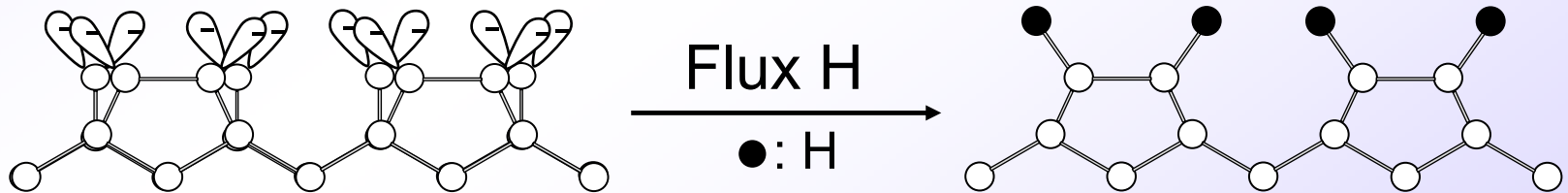
- I. **Expérience d'interaction jet-surface**
- II. **Source d'hydrogène atomique**
- III. **Résultats $H_2/Si(100)$**
- IV. **Résultats $H/Si(100)$, $H/Si(111)$, $a-Si:H$**

Conclusion et Perspectives

- Pourquoi cette surface de silicium? La structure la mieux connue + nombreux intérêts technologiques

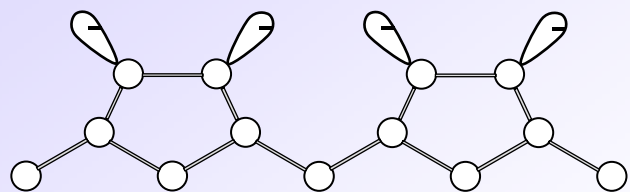
- Préparation (Si intrinsèque):

- ▷ recuit résistif à 1420K: au dessus de la désorption de SiO (Auger)
- ▷ Lent refroidissement ($\sim 2 \text{ K.s}^{-1}$) sous flux d'hydrogène atomique (2 ML.s^{-1}): conserver la reconstruction de surface 2×1 en évitant les contaminations grâce à la passivation des liaisons pendantes (ici phase monohydride).

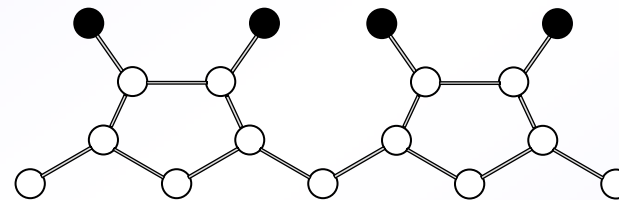


 Liaison pendante ○ Si

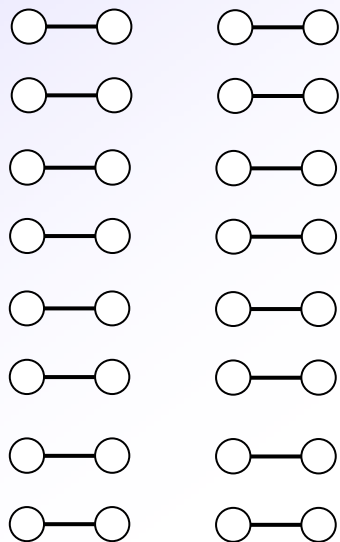
Coupe transversale Si(100)-2x1 **nu**



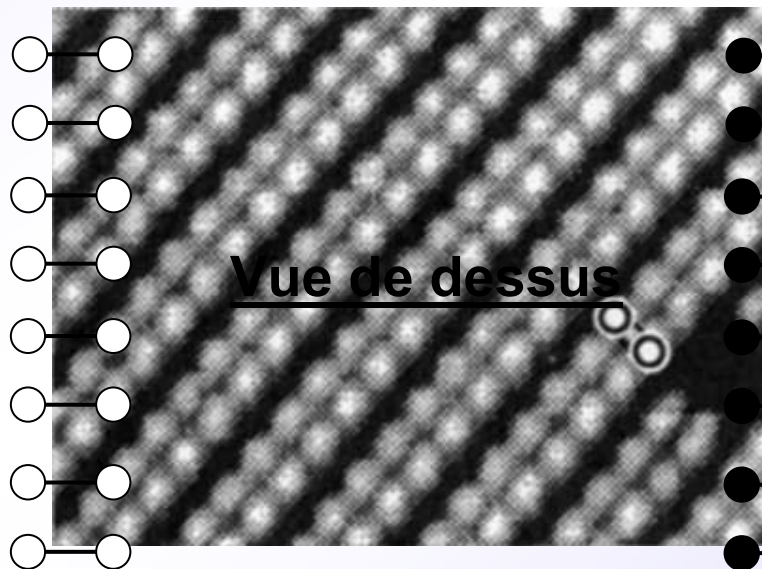
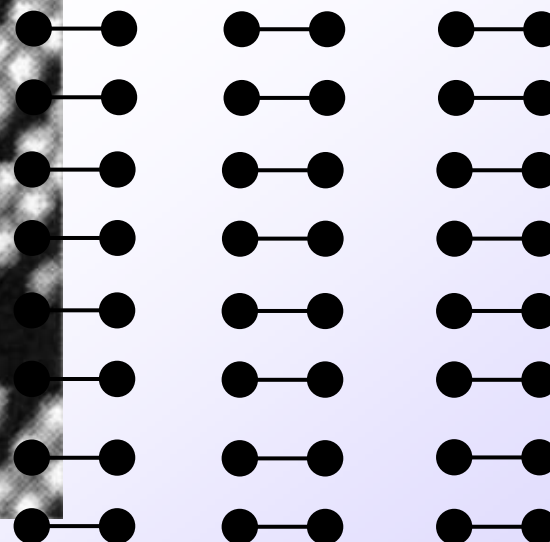
Coupe transversale Si(100)-2x1 **passivé**



colonne de dimères nus



colonne de dimères passivés



Vue de dessus

STM



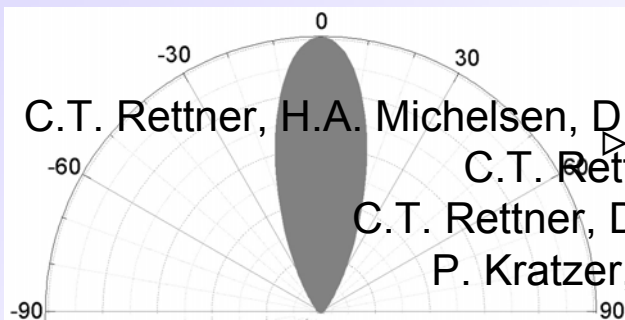
Dimère nu
2 liaisons pendantes



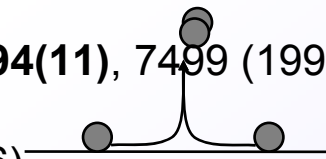
Dimère passivé

Mécanismes réactifs élémentaires connus sur le cuivre (système activé comme le silicium)

• Mécanisme de désorption thermique



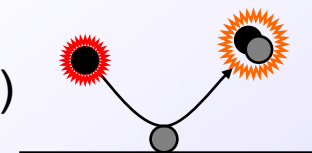
C.T. Rettner, H.A. Michelsen, D.J. Auerbach, C.B. Mullins, J. Langmuir, Phys. Rev. Lett. **69**(2), 385 (1992).
 C.T. Rettner, Phys. Rev. Lett. **69**(2), 385 (1992).
 C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Surf. Sci. **357-358**(L10) (1996).
 P. Kratzer, W. Brenig, Z. Phys. B **99**(4), 571 (1996).



• Mécanismes d'abstraction $E_c(H) \sim 0,3 \text{ eV}$

▷ lobe spéculaire

Eley-Rideal (ER)

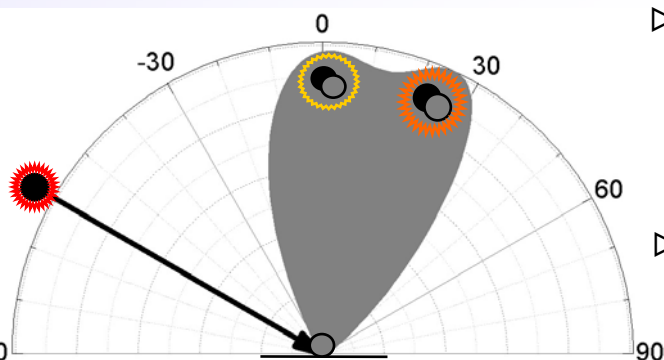
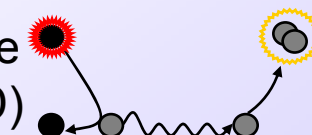


Atome Chaud (HA)



▷ $\cos^n \theta_f$ $4 < n < 8$

Desorption Induite par Collision (CID)



Abstraction

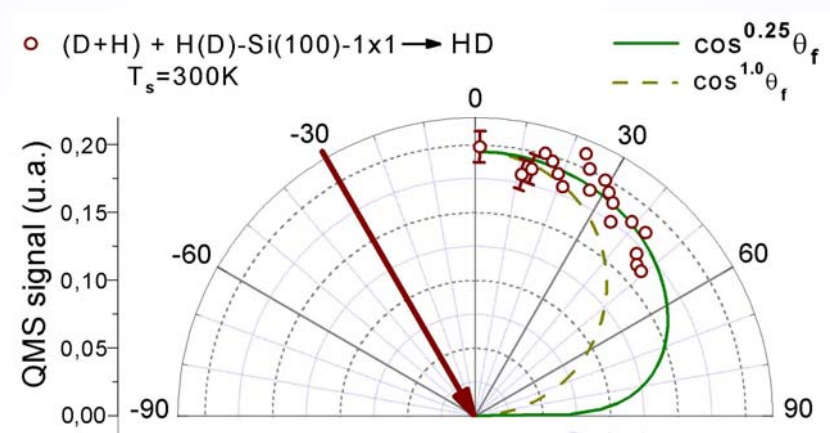
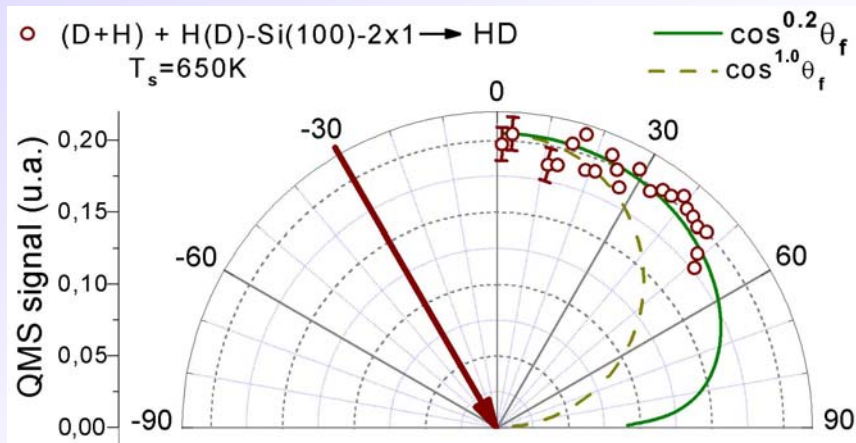


Lobe spéculaire + Elargissement de distribution angulaire
 due à la conservation de la quantité de mouvement de l'atome incident

$$E_c(H) \sim 0,3 \text{ eV}$$

Nous attendons une distribution angulaire en $\cos^n \theta_f$ égale ou plus large que celle pour la désorption thermique sur Si(100) à $\Theta \sim 1$ ML i.e. où $1 < n < 3.9$

T = 650K (2x1 reconstruction) \longrightarrow T = 300K (1x1)

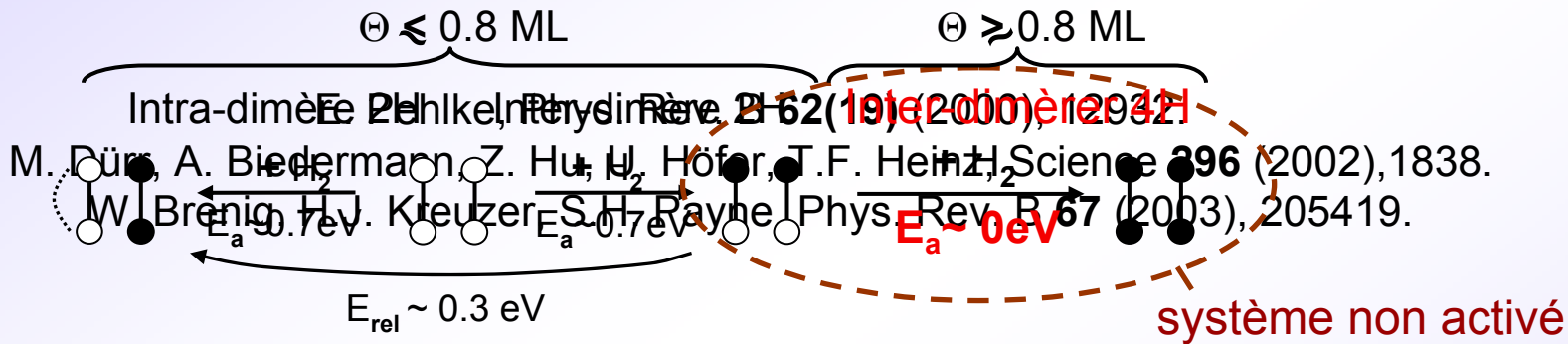


- ▷ Absence de lobe spéculaire : Eley-Rideal négligeable
- ▷ **Distribution angulaire extrêmement large**: $\cos^n \theta$ $n \sim 0.25$

$\cos^n \theta$ avec $n < 1$: caractéristique d'un système **non-activé**
avec conservation de la quantité de mouvement parallèle à la surface (assisté par précurseur)!

Existe-t-il des mécanismes non-activés sur Si(100)?

T = 650 K : H₂/Si(100)-2x1 mécanismes sur les terrasses



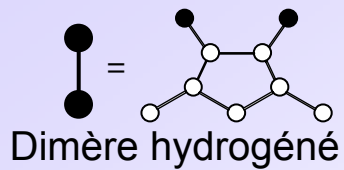
T = 300 K : nombreux « trous » de gravure analogue aux marches

Adsorption/désorption de H₂ non-activé au niveau des marches sur Si(100)-2x1 (5 ordre de grandeurs plus efficace que sur les terrasses).

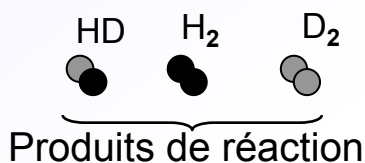
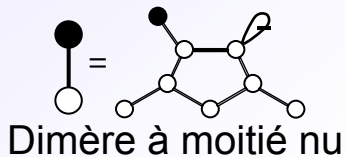
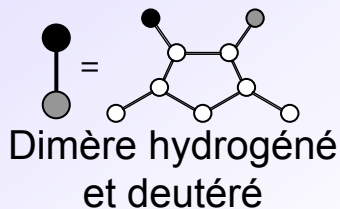
→ **H+ H-Si(100) abstraction : cosⁿθ with n<1.0**

- ▷ système non-activé n~1.0 : état de transition type inter-dimère 4H, marches
- ▷ assisté par précurseur n<1.0 : H « saute » sur la surface avant de réagir

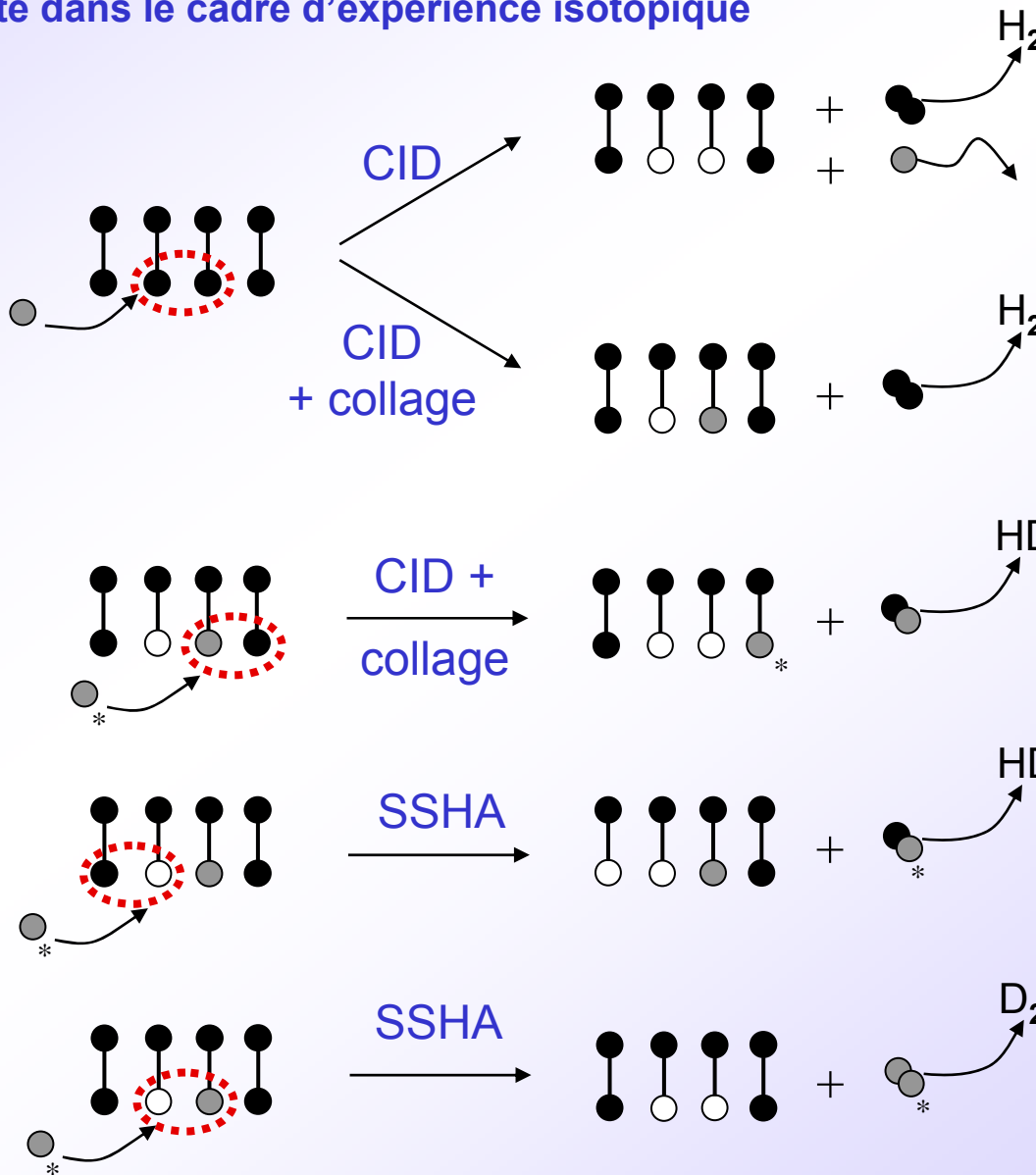
présenté dans le cadre d'expérience isotopique



Deutérium incident après d'éventuel(s) saut(s)

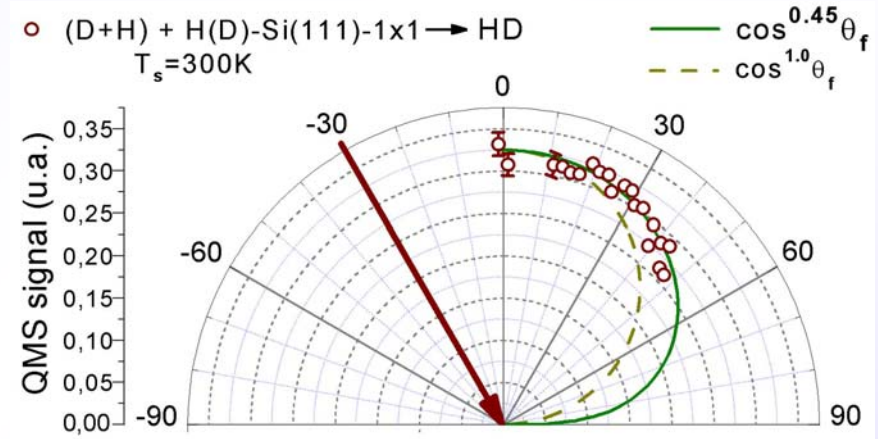
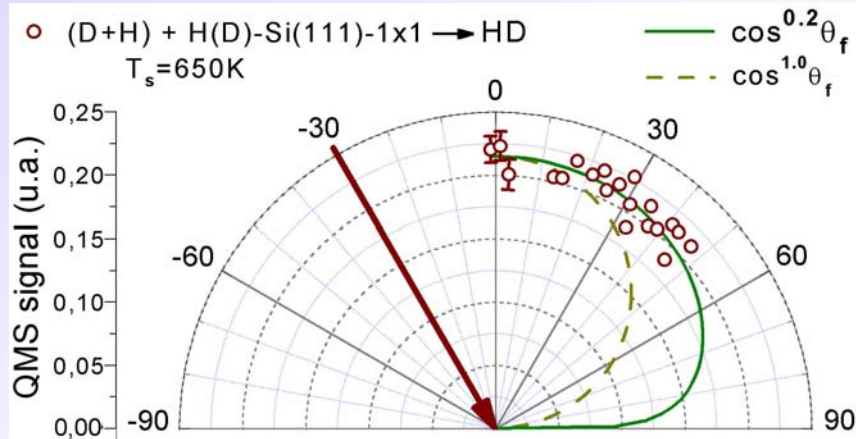


Localisation de l'état de transition similaire au chemin inter-dimère 4H



CID : Collision Induced Desorption SSHA : Site Specific Hot Atom abstraction

(1x1 car exposition à H)
de T = 650 K à T = 300 K



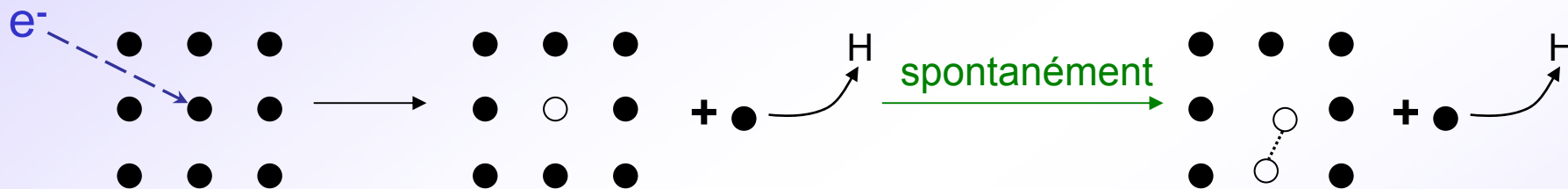
▷ Absence de lobe spéculaire : Eley-Rideal négligeable

▷ Distribution angulaire extrêmement large $\cos^n\theta$ $n \sim 0.2 - 0.45$

**Existe-t-il aussi un (des) mécanisme(s) non-activé(s)
sur Si(111) ?**

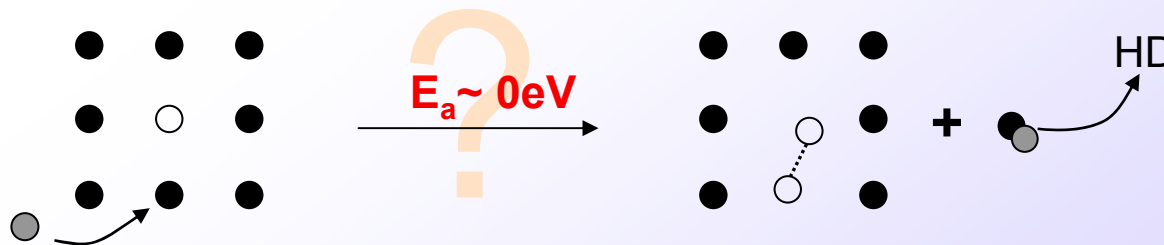
○ Reconstruction 2x1 locale spontanée lorsque la désorption d'un hydrogène est induite par la pointe d'un STM

R.S Becker, G.S. Higashi, Y.J. Chabal, A.J. Becker, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), 1917.



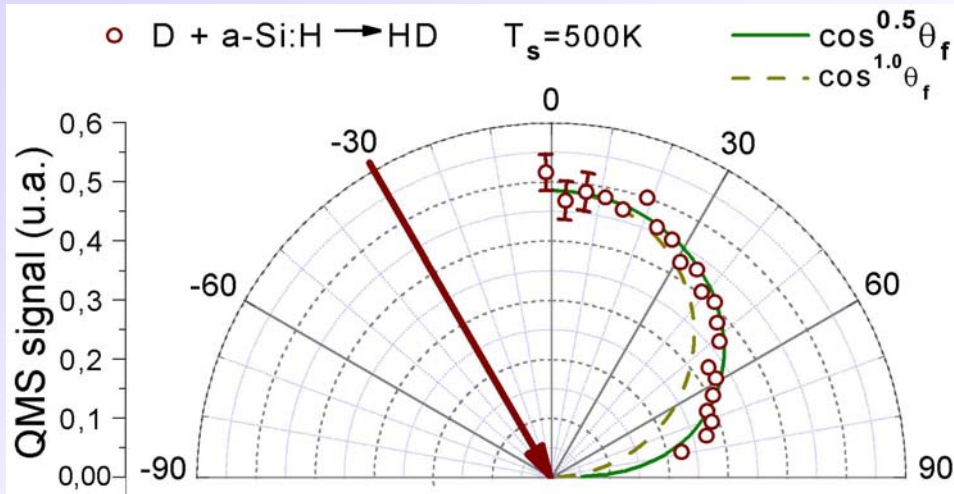
▷ Un atome de silicium nu isolé sur Si(111)-1x1 ouvre-t-il un chemin d'abstraction non-activé dans son voisinage ?

▷ Existence de reconstruction locale 2x1 transitoire lors de l'exposition à l'hydrogène atomique ?



D + a-Si:H abstraction: resultat

à T = 500 K (température de dépôt)



- ▷ Absence de lobe spéculaire :
Eley-Rideal négligeable
- ▷ Distribution angulaire large
cosⁿθ n ~ 0.5
mécanisme non-activé

○ **cohérent avec E_a ~ 0 eV dans les expériences de cinétiques d'abstraction**

S. Agarwal, A. Takano, M.C.M. van de Sanden, D. Maroudas, E.S. Aydil, J. Chem. Phys. **117** (2002), 10805.

○ **réseau de Si non-relaxé, liaisons entre atomes de Si faible**

- ▷ liaisons pendantes doivent être faciles à créer, les H à désorber
- ▷ non-activé ?

PLAN

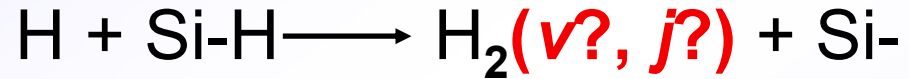
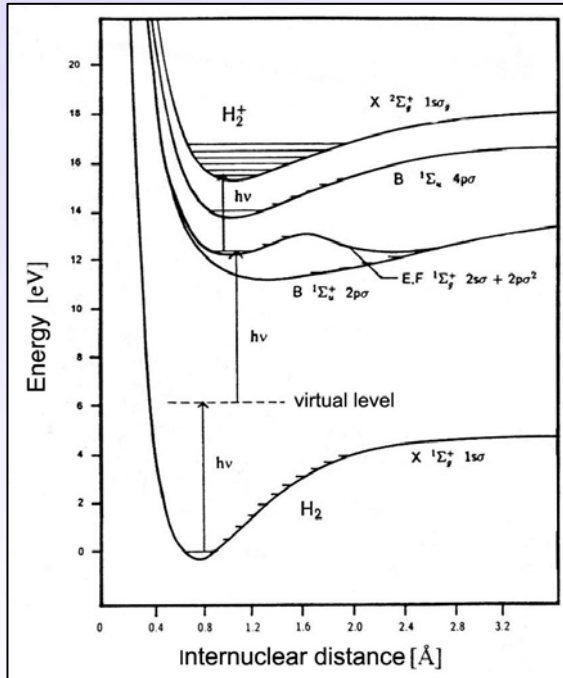
Introduction

- I. Expérience d'interaction jet-surface
- II. Source d'hydrogène atomique
- III. Résultats $H_2/Si(100)$
- IV. Résultats $H/Si(100)$, $H/Si(111)$, $a-Si:H$

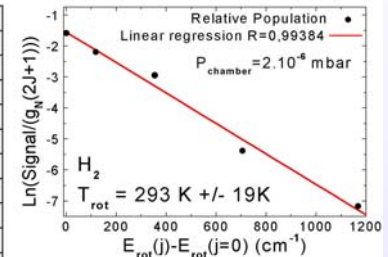
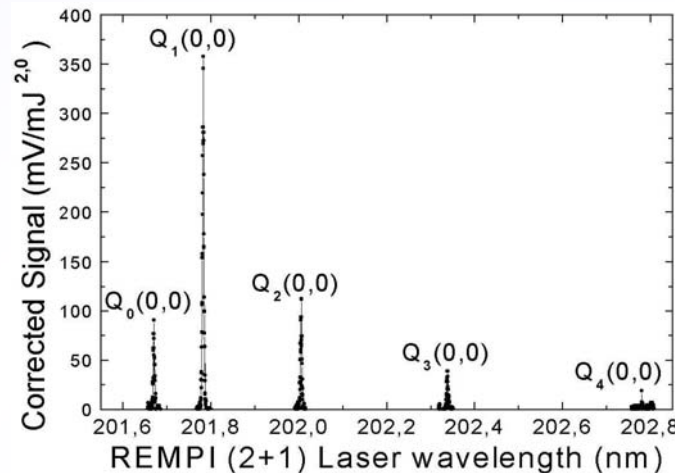
Conclusion et Perspectives

- Distribution angulaire de H_2 issue de l'abstraction sur surfaces de silicium
 - ▷ Mécanisme d'Eley-Rideal est négligeable
 - ▷ Présence de systèmes non-activés avec des mécanismes faisant intervenir des atomes chauds
- Si(100)
 - ▷ A haute T_s , rôle des liaisons pendantes non-stabilisées dans la reconstruction 2×1
 - ▷ A basse T_s , rôle des liaisons pendantes sur les sites similaires à des marches
- Si(111)
 - ▷ Rôle des silicium nus isolés dans la reconstruction 1×1 ?
- a-Si:H
 - ▷ Rôle de la structure non-relaxée du silicium amorphe

- ▷ Mesure des **populations des états rovibrationnelles** des molécules issues de l'abstraction

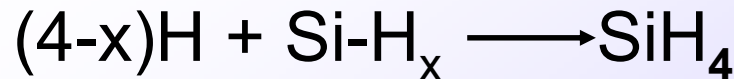


REMPI 2+1



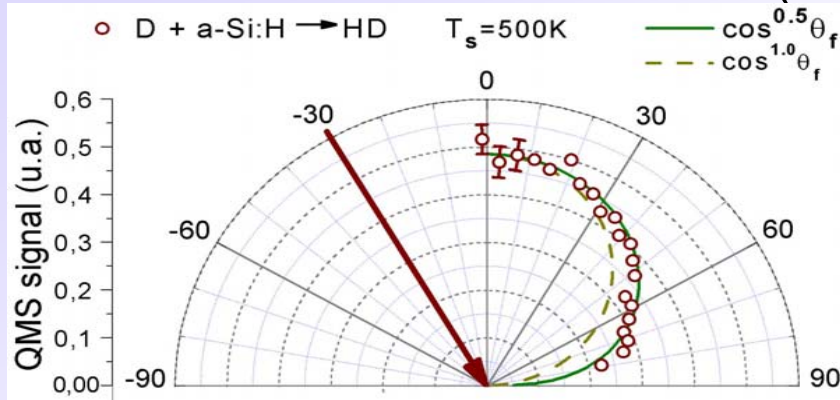
H_2 ambient
 $v=0$
 $j=0,1,2,3,4$
 $T_{\text{rot}} = 293 \text{ K}$

- ▷ Etendre l'étude des distributions angulaires à la **gravure**



D + a-Si:H abstraction: resultat

à T = 500 K (température de dépôt)



- ▷ Absence de lobe spéculaire :
Eley-Rideal négligeable
- ▷ Distribution angulaire large
 $\cos^n\theta$ $n \sim 0.5$
mécanisme non-activé

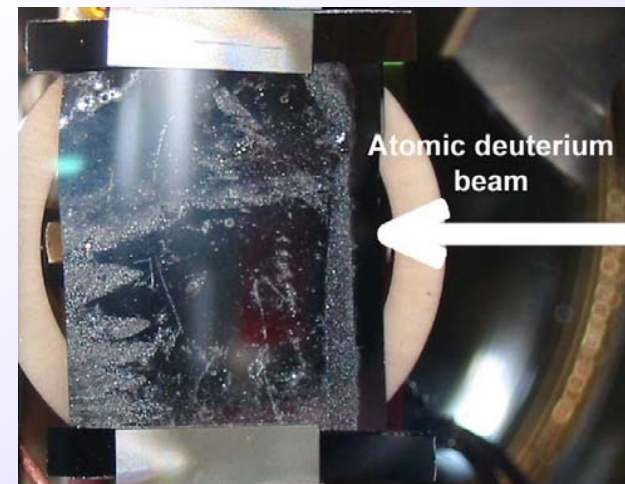
○ **cohérent avec $E_a \sim 0$ eV dans les expériences de cinétiques d'abstraction** ⁶

⁶ S. Agarwal, A. Takano, M.C.M. van de Sanden, D. Maroudas, E.S. Aydil, J. Chem. Phys. **117** (2002), 10805.

○ **réseau de Si non-relaxé, liaisons entre atomes de Si faible**

- ▷ liaisons pendantes doivent être faciles à créer, les H à désorber
- ▷ non-activé ?

+ observation de
motifs macroscopiques



Cuivre

$E_a \sim 0.5\text{eV}$

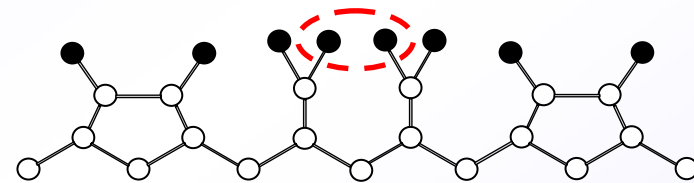
Silicium (100)

$E_a \sim 0.7\text{eV}$

Cinétique de production des molécules lors de l'abstraction

ER (Eley-Rideal)
+ HA (Hot Atom)
+ quelques % CID
(Collision Induced Desorption)

30 % CID + HA or **"Complexe Chaud"**



Distributions angulaires

Désorption Recombinative ($2\text{Si-H} \xrightarrow{\text{TPD}} 2\text{Si-} + \text{H}_2$)

$\cos^n \theta_f$ avec $10 < n < 14$

$\Theta = 0.6 \text{ ML: } \cos^n \theta_f$ avec $n=5.2$

$\Theta = 1.0 \text{ ML: } \cos^n \theta_f$ avec $n=3.9$

Abstraction ($\text{H} + \text{Si-H} \longrightarrow \text{Si-} + \text{H}_2$)

$\cos^n \theta_f$ $n=8$ (H), $n=4$ (D) + **lobe ER**

Élargissement des distributions

angulaires: conservation de la quantité de mouvement de l'atome incident (HA, ER, CID)

Pas d'études avec angle d'incidence fixe