



Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive

Farida Rebib

► To cite this version:

Farida Rebib. Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. <NNT : 2006CLF21714>. <tel-00717306>

HAL Id: tel-00717306

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00717306>

Submitted on 12 Jul 2012

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.

Numéro d'ordre : D.U. 1714

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 515

THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, sciences des Matériaux

Par

Farida REBIB

Diplômée d'Etudes Approfondies

**Etude structurale, optique et électrique de couches minces
d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation
cathodique radiofréquence réactive**

Soutenue publiquement le **12 décembre 2006** devant la commission d'examen :

Président

R. MAHIOU, *Directeur de Recherche, Université Blaise Pascal.*

Rapporteurs

J. DURAND, *Directeur de Recherche, IEM, Université de Montpellier 2.*

J-P. MILLET, *Professeur LPCI, INSA de Lyon.*

Examineurs

M.S. AIDA, *Professeur, Université de Constantine, Algérie.*

J-M. BAROIS, *Docteur en sciences, Ingénieur Développement Société Photonis, Brive.*

M. JACQUET, *Professeur, Université Blaise Pascal (directeur de thèse).*

L. THOMAS, *Maître de Conférences, Université de Perpignan.*

E. TOMASELLA, *Maître de Conférences, Université Blaise Pascal.*

Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002
24, avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex

*Au chercheur du soleil,
que cette thèse soit un rayon de plus
dans sa quête de lumière...*

*A la mémoire de mes grands-pères et de ma tante,
A mes grands-mères,
A mes parents,
A mes frères et sœurs,
A tous ceux qui ont cru en moi,
Je dédie ce modeste travail.*

REMERCIEMENTS

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux sous forme de couches minces » du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. Je remercie **Monsieur Michel Jacquet**, Professeur, de m'y avoir accueillie et d'avoir toujours répondu présent à mes sollicitations.*

*Je tiens à remercier **Monsieur Jean Durand**, Directeur de Recherche à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, et **Monsieur Jean-Pierre Millet**, Professeur au Laboratoire de Physicochimie Industrielle à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteur. Je remercie également **Monsieur Rachid Mahiou**, Directeur de Recherche au LMI, pour avoir présidé mon jury de thèse ainsi que **Monsieur Laurent Thomas**, Maître de Conférences à l'Université de Perpignan et **Monsieur Jean-Marc Barois**, Ingénieur Développement de la société Photonis, pour leur participation à ce jury. Enfin, à **Monsieur Salah Aida**, Professeur à l'Université de Constantine, je veux présenter mes sincères remerciements pour sa participation au jury ainsi que pour les encouragements et les précieux conseils qu'il m'a prodigués, particulièrement au cours de ma dernière année de thèse.*

*Il m'est particulièrement agréable de remercier **Monsieur Eric Tomasella**, Maître de Conférences au LMI, qui a encadré ce travail de thèse. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour la confiance et la liberté qu'il m'a toujours accordées, sa disponibilité, son acharnement continu à mettre en avant le travail de ses étudiants. Tous ses conseils m'ont été très utiles, même plus qu'il ne le pense, sur tous les plans et durant toute ma thèse.*

*Je souhaite aussi adresser mes sincères remerciements à **Monsieur Joël Cellier**, Technicien CNRS au LMI, pour son aide précieuse concernant la manipulation des enceintes d'élaboration, les analyses en DRX et RBS et pour avoir toujours eu une oreille attentive à mes demandes.*

*J'exprime également mes sincères remerciements à **Monsieur Marc Dubois**, Maître de Conférences au LMI, pour m'avoir initiée et aidée à réaliser les analyses par RPE. Je le remercie également pour sa disponibilité et sa gentillesse, la richesse des discussions scientifiques et aussi pour ses précieux conseils durant mes trois années de monitorat car il a été mon tuteur.*

***Monsieur Eric Bêche**, Ingénieur CNRS au laboratoire PROMES (Odeillo) s'est chargé des analyses en XPS ; **Monsieur Thierry Sauvage**, Ingénieur CNRS au CERI d'Orléans nous a aidés à réaliser les analyses par RBS ; **Madame Christelle Varenne**, Maître de Conférences et **Monsieur Bernard Lauron**, Ingénieur CNRS au LASMEA ont mis à ma disposition le matériel nécessaire pour réaliser mes premières mesures courant-tension et capacité-tension et m'ont initiée à son utilisation. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma profonde gratitude*

***Monsieur Jean-Paul Gaston** et **Madame Céline Eypert** de la société Horiba Jobin-Yvon ont réalisé les analyses par ellipsométrie spectroscopique, je leur adresse mes vifs remerciements.*

*Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire, **étudiants et permanents**, qui m'ont aidée à intégrer le monde de la recherche scientifique et de l'enseignement supérieur que j'appréhendais beaucoup. Grace à eux, mes pas ont pris beaucoup d'assurance tout au long des trois années de la préparation de cette thèse.*

*Il me tient aussi à cœur de remercier **mes amis (Laetitia et ses colocataires, Abou, Laurent, Samir, Fatima...)** de m'avoir soutenue dans des moments difficiles et pour tous les instants agréables que j'ai passés en leur compagnie. J'ai aussi apprécié les discussions, parfois tardives, avec **les étudiants et le personnel** du rez-de-chaussée du bâtiment Chimie 5.*

*Enfin, une grande pensée vers ma famille. La présence de **mon frère Mustapha** sur le même sol que moi, bien que Paris soit loin de Clermont-Ferrand, m'a toujours apporté du chaud dans le cœur. Malgré la mer et les frontières, les autres membres de ma famille résidant en Algérie et plus particulièrement **ma grand-mère, mes parents, mes frères et sœurs**, eux aussi, n'ont jamais vraiment été loin.*

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Matériaux et méthode d'élaboration

1. Les composés du silicium et leur élaboration	4
1.1. Le silicium et ses composés cristallins.....	4
1.1.1 Le silicium.....	4
1.1.2 Les composés de type SiO_x	4
1.1.3 Les composés de type SiN_y	5
1.1.4 Les composés de type SiO_xN_y	5
1.2. Les composés du silicium amorphes.....	7
1.3. Applications des oxynitrures de silicium en couches minces	8
1.4. Méthode d'élaboration des couches minces de SiO_xN_y	9
1.4.1. Dépôts chimiques en phase vapeur	9
1.4.2. Dépôts physiques en phase vapeur.....	10
2. La pulvérisation cathodique.....	11
2.1. Principe de la pulvérisation.....	11
2.2. Les plasmas	12
2.2.1 Généralités sur les plasmas	12
2.2.2. Degrés d'ionisation	12
2.2.3. Longueur de Debye et fréquence plasma	13
2.2.4. Décharge luminescente	15
2.3. Interaction ion-cible	17
2.3.1. Neutralisation et réflexion.....	17
2.3.3. Pulvérisation et implantation.....	18
2.3.3. Rendement de la pulvérisation.....	20
2.3.3.1. Généralités.....	20
2.3.3.2. Influence de l'énergie de l'ion incident	20
2.3.3.3. Influence de la nature de la cible.....	22
2.3.3.4. Influence de la nature de l'ion incident.....	23
2.3.3.5. Autres paramètres influençant le rendement de la pulvérisation	24
2.4. Produits de la pulvérisation.....	25
2.4.1. Nature des espèces pulvérisées	25
2.4.2. Distribution en énergie des espèces pulvérisées	26

2.5. Croissance d'une couche mince	27
2.6. Les variantes de la pulvérisation cathodique	28
2.6.1 Pulvérisation radiofréquence.....	28
2.6.1.1. Fréquence ionique	29
2.6.1.2. L'autopolarisation	30
2.6.2. Effet magnétron.....	31
2.6.3. Pulvérisation réactive	32
3. Dispositif expérimental et conditions de dépôt.....	32
3.1. Appareillage	32
Alimentation électrique de la décharge.....	34
3.2. Conditions expérimentales	35
bibliographie.....	36

Chapitre II : Etude de l'instabilité de la pulvérisation réactive

1. Introduction	41
2. Présentation du problème.....	42
2.1. Les phénomènes d'implantation	43
2.2. Les phénomènes de chimisorption et de piégeage	44
3. Pulvérisation réactive d'une cible de silicium	45
3.1. Pulvérisation en présence d'un seul gaz réactif	45
3.2. Pulvérisation en présence de deux gaz réactifs	45
3.3. Stabilisation et contrôle de la pulvérisation réactive.....	46
4. Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique	47
4.1. Processus d'excitation.....	48
4.2. Spectres d'émission optique des principales espèces de la décharge étudiée.....	49
4.3. Détermination des températures électroniques	54
4.4. Dispositif expérimental	56
5. Résultats expérimentaux	58
5.1. Mise en évidence de la zone d'instabilité du système Si-O ₂ -N ₂	58
5.2. Influence des paramètres de pulvérisation	64
5.2.1. Effet du débit d'azote ou d'oxygène	64
5.2.2. Effet du débit d'argon	66
5.2.3. Influence de la puissance surfacique.....	69
5.3. Choix des conditions de dépôt des couches minces de SiO _x N _y	70

6. Conclusion.....	71
Bibliographie	72

Chapitre III : Composition et structure des couches minces de SiO_xN_y

1. Composition et microstructure	76
1.1. Conditions d'élaboration et vitesse de croissance des couches	76
1.2. Composition élémentaire	78
1.2.1. Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	78
1.2.2. Appareillage et exploitation des données	80
1.2.3. Résultats et discussion	80
1.3. Densité des couches minces SiO _x N _y	84
1.4. Etude de la morphologie des films minces de SiO _x N _y	85
1.5. Corrélation procédé-matériau.....	87
1.6. Conclusion	89
2. Structure des oxynitrides de silicium.....	90
2.1. Introduction	90
2.2. Les modèles atomiques structuraux	91
2.3. Caractérisation des liaisons Si-O et Si-N par spectroscopie infrarouge	95
2.3.1. Modes de vibration des différentes liaisons	95
2.3.2. Résultats et discussion.....	98
2.3.3. Discussion des résultats.....	99
2.4. Caractérisation de l'environnement des atomes de silicium par XPS	105
2.4.1. Principe de l'analyse XPS	105
2.4.2. Pics XPS des composés du silicium.....	106
2.4.2.1. Les nitrures de silicium	106
2.4.2.2. Les oxydes de silicium.....	107
2.4.3. Conditions expérimentales	108
2.4.4. Analyse XPS des échantillons de référence	109
- Pics Si 2p et transitions Si KLL.....	110
- Spectres des bandes de valence	110
2.4.5. Détermination par XPS de la composition des couches minces de SiO _x N _y	113
2.4.6. Etude détaillées des pics de photoélectrons	115
2.4.6.1. Pic de photoélectron Si 2p.....	115
2.4.6.2. Transitions Auger Si KLL.....	119

2.4.6.3. Pic de photoélectron O 1s	121
2.4.6.4. Pic de photoélectron N 1s	121
2.4.6.5. Spectres des bandes de valence.....	121
2.4.6.6. Discussion sur les modèles structuraux.....	124
2.4.7. Bilan de l'étude XPS	126
2.5. Etude des défauts structuraux par résonance paramagnétique électronique	127
2.5.1. Défauts structuraux et paramagnétisme	127
2.5.2. La résonance paramagnétique électronique	128
2.5.2.1. Principe	128
2.5.2.2. Facteur de décomposition spectroscopique ou facteur de Landé g.....	129
2.5.2.3. Forme et largeur du signal RPE	130
2.5.2.4. Aire de la courbe de résonance et concentration des spins	132
2.5.3. RPE des composés du silicium	133
2.5.4. Résultats expérimentaux et discussion sur les couches minces de SiO _x N _y	135
2.5.4.1. Détails expérimentaux.....	135
2.5.4.2. Aspect et intensité des signaux	136
2.5.4.3. Localisation des raies	139
2.5.4.4. Environnement des liaisons pendantes de silicium.....	140
2.5.4.5. Effet d'une irradiation U.V.	141
2.5.5. Conclusion sur les mesures RPE.....	144
2.6. Conclusion sur la composition et la structure	145
Bibliographie	146

Chapitre IV : Propriétés optiques et électriques des couches minces de SiO_xN_y

1. Caractérisations optiques	152
1.1. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie	152
1.1.1. Principe de l'ellipsométrie	152
1.1.2. Procédure expérimentale.....	154
1.1.3. Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie	155
1.1.4. Résultats et discussion.....	157
1.1.4.1. Caractérisations en ellipsométrie monolongeur d'onde.....	157
1.1.4.2. Caractérisations en ellipsométrie spectroscopique.....	158
1.1.4.3. Autres modélisations utilisées pour les couches minces de SiO _x N _y	163
1.1.4.4. Comparaison des résultats d'indice et d'épaisseur.....	164

1.2. Détermination du gap optique par UV-Visible	165
1.2.1. Rappels concernant les bandes d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins..	165
1.2.2. Résultats expérimentaux	166
2. Propriétés électriques des films de SiO_xN_y.....	169
2.1. Préparation du dispositif de mesure	169
2.2. Résultats et discussion.....	170
2.2.1. Mesures capacité-tension (<i>C-V</i>)	170
2.2.2. Courbes courant-tension (<i>I-V</i>).....	174
2.2.2.1. Mécanismes de conduction dans les isolants	174
Mécanismes contrôlés par l'interface.....	174
Mécanismes contrôlés par le volume du diélectrique	176
2.2.2.2 Dispositif expérimental	178
2.2.2.3. Résultats	178
Détermination de la permittivité dynamique.....	185
2.2.2.4. Champ de claquage	187
3. Conclusion.....	188
Bibliographie	189
Conclusion générale et perspectives	193

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le silicium a souvent été qualifié de matériau du siècle. Avec ses multiples formes et ses nombreux composés (oxyde, nitrure, oxynitrure), ses domaines d'application ne cessent de s'élargir. Il est bien connu que les matériaux amorphes à base de silicium et élaborés sous forme de couches minces jouent un rôle important dans plusieurs domaines d'applications, notamment l'optique et la microélectronique. Les composés tels que la silice ($\alpha\text{-SiO}_2$) et le nitrure de silicium ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) sont largement utilisés pour la réalisation de dispositifs optiques modernes et lors de la conception de circuits intégrés.

Les dispositifs optiques modernes nécessitent de plus en plus l'ajout de couches minces permettant une meilleure transmission des ondes électromagnétiques dans un domaine particulier (revêtements antireflet), ou la transmission de certaines longueurs d'onde et la réflexion pour les autres (filtres), ou encore des couches hautement réfléchissantes.

Dans le domaine de la microélectronique, l'augmentation des performances et la fiabilité des produits sont un objectif permanent. Pour l'atteindre, il est à la fois nécessaire de réduire les dimensions des composants et d'améliorer les propriétés des matériaux. Ceci multiplie fortement le nombre et la complexité des opérations.

Malgré les nombreuses contraintes, on cherche à obtenir de « bons » matériaux en optimisant les procédés d'élaboration. Dans le cas des matériaux amorphes, cette démarche passe impérativement par la compréhension des mécanismes physiques qui régissent les propriétés de la matière désordonnée. Dans ce contexte, les premiers travaux se rapportent à la structure des couches minces de silicium amorphes. Le désordre dans ce matériau a été corrélé à ses différentes propriétés. L'étude s'est étendue à la silice qui est devenue, aujourd'hui, un matériau très connu. Le nitrure de silicium est également très étudié et suscite un intérêt industriel croissant.

L'oxyde et le nitrure de silicium, sont d'ailleurs connus pour leurs propriétés très complémentaires. En effet :

- d'un côté, l'oxyde de silicium possède une bonne transparence dans le domaine du rayonnement visible et a un indice de réfraction bas (1,46), il présente de bonnes qualités diélectriques ($E_g \sim 10$ eV), de faibles contraintes mécaniques (de nature compressives) mais il constitue une mauvaise barrière à la diffusion des ions et dopants ;
- d'un autre côté, le nitrure de silicium d'indice de 2,02 est plus dense et constitue donc une meilleure barrière à la diffusion. Par contre, ce matériau est connu pour être un diélectrique médiocre ($E_g \sim 5,5$ eV) et peu résistant aux fissurations car les contraintes mécaniques y sont importantes.

Au regard de ces considérations, il est devenu tentant de trouver un compromis de propriétés en fabriquant des matériaux intermédiaires composés de silicium, d'azote et d'oxygène et ceci dans une gamme de composition étendue. Ces matériaux, les oxynitrides de silicium (SiO_xN_y), sont ceux auxquels nous nous intéressons.

Le but de notre travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration des couches minces d'oxynitrides de silicium par pulvérisation cathodique réactive d'une cible de silicium sous différentes atmosphères d'argon-oxygène-azote pour assurer la reproductibilité de nos résultats. D'autre part, il a été de déterminer la composition et la structure des dépôts et d'en caractériser les propriétés optiques et électriques en vue, *in fine*, d'applications dans les domaines de l'optoélectronique.

Ce mémoire comprend quatre parties.

Le premier chapitre est consacré à la description du matériau SiO_xN_y et de ses applications potentielles. La méthode d'élaboration choisie y est aussi détaillée.

Pour maîtriser la composition du matériau déposé et assurer une bonne reproductibilité des résultats, ce qui est l'objectif du second chapitre, nous caractérisons le plasma à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. Ensuite, nous nous intéressons aux phénomènes d'instabilité du système silicium-argon-oxygène-azote et à l'influence des paramètres de la pulvérisation sur la stabilité du procédé réactif.

Le troisième chapitre est la partie la plus développée de cette étude. D'abord, nous y déterminons la composition et la morphologie des couches élaborées dans des conditions optimisées. Ensuite, la partie principale du chapitre est consacrée à la structure des couches en terme de liaisons Si-O et Si-N, d'environnement proche des atomes de silicium, ainsi que des défauts structuraux.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les propriétés optiques et électriques de nos matériaux puis nous discutons des différentes caractéristiques en fonction de la composition et la structure des couches minces.

CHAPITRE I

LE MATERIAU ET LA TECHNIQUE D'ELABORATION

Le but de ce chapitre est de présenter brièvement les composés de silicium les plus connus et plus particulièrement, quelques applications des couches minces d'oxynitrides de silicium dans différents domaines. Nous décrirons quelques méthodes d'élaboration de ces films puis nous détaillerons la méthode choisie pour notre étude : la pulvérisation cathodique en radio fréquence et à effet magnétron.

1. LES COMPOSES DU SILICIUM ET LEUR ELABORATION

1.1. Le silicium et ses composés cristallins

Nous ne pouvons parler des composés du silicium sans donner quelques caractérisations du silicium lui-même.

1.1.1 Le silicium

Le silicium cristallin possède une structure de type diamant avec une distance Si-Si de 2,35 Å et un angle variant entre 99 et 108° [1].

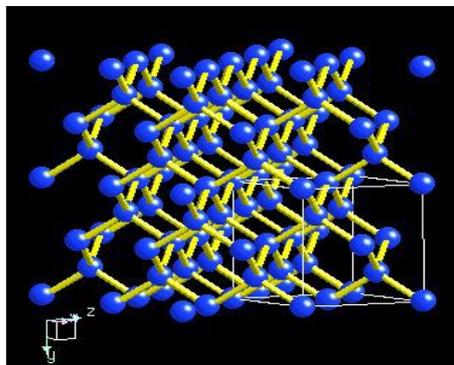


Figure 1. Structure cristalline du silicium [2].

2.1.2 Les composés de type SiO_x

La silice (SiO₂) présente plusieurs formes cristallines dont le quartz, la tridymite et la cristobalite. Toutes ces formes sont composées de tétraèdres centrés sur le silicium. Les atomes d'oxygène se placent aux sommets et sont communs à deux tétraèdres. L'arrangement des tétraèdres diffère d'une forme à l'autre [1]. Selon la forme cristalline, la distance Si-O varie entre 1,597 Å et 1,61 Å et l'angle Si-O-Si est compris entre 125 et 160 :

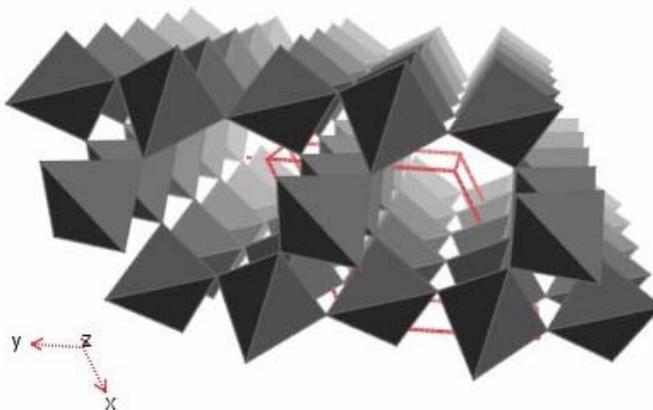


Figure 2. Coordination des tétraèdres dans la silice [2].

On connaît deux autres variétés cristallisées de l'oxyde de silicium. La première, de stoechiométrie SiO forme un réseau cubique dont la masse volumique est comprise entre 2,13 et 2,24 g.cm⁻³ et dont l'indice de réfraction serait entre 1,92 et 2,15 [3]. La littérature signale l'existence du composé Si₂O₃ qui aurait un indice de réfraction de 1,5 [4, 5].

2.1.3 Les composés de type SiN_y

La seule composition stoechiométrique de nitrure de silicium connue est Si₃N₄. Ce composé se présente sous deux formes de structure hexagonale α et β . La maille de base est un tétraèdre centré sur un atome de silicium avec quatre atomes d'azote aux sommets. L'azote est sur un site trigonal et est lié à trois atomes de silicium [6]. La distance Si-N est de 1,74 Å.

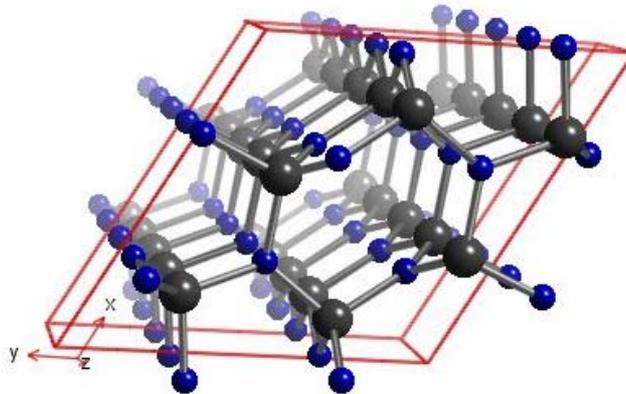


Figure 3. Coordination des tétraèdres dans le nitrure de silicium [2].

2.1.4 Les composés de type SiO_xN_y

La seule composition d'un oxynitrure de silicium massif connue est Si₂ON₂ [3]. La structure de base est un tétraèdre de type SiON₃. La maille hexagonale plissée comporte autant d'atomes de silicium que d'atomes d'azote et les plans (SiN)_x sont reliés ensemble par des atomes d'oxygène. Les distance Si-N et Si-O sont respectivement de 1,72 Å et 1,62 Å.

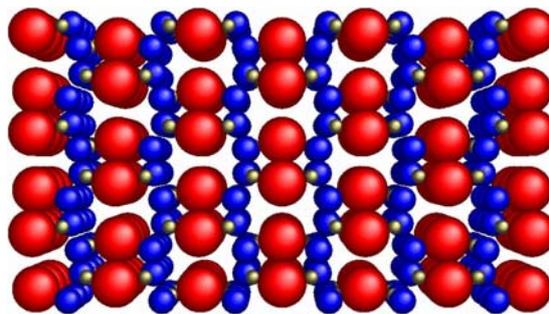


Figure 4. Structure de l'oxynitrure Si₂ON₂ [2].

La figure 5 montre le diagramme ternaire des oxynitrides de silicium.

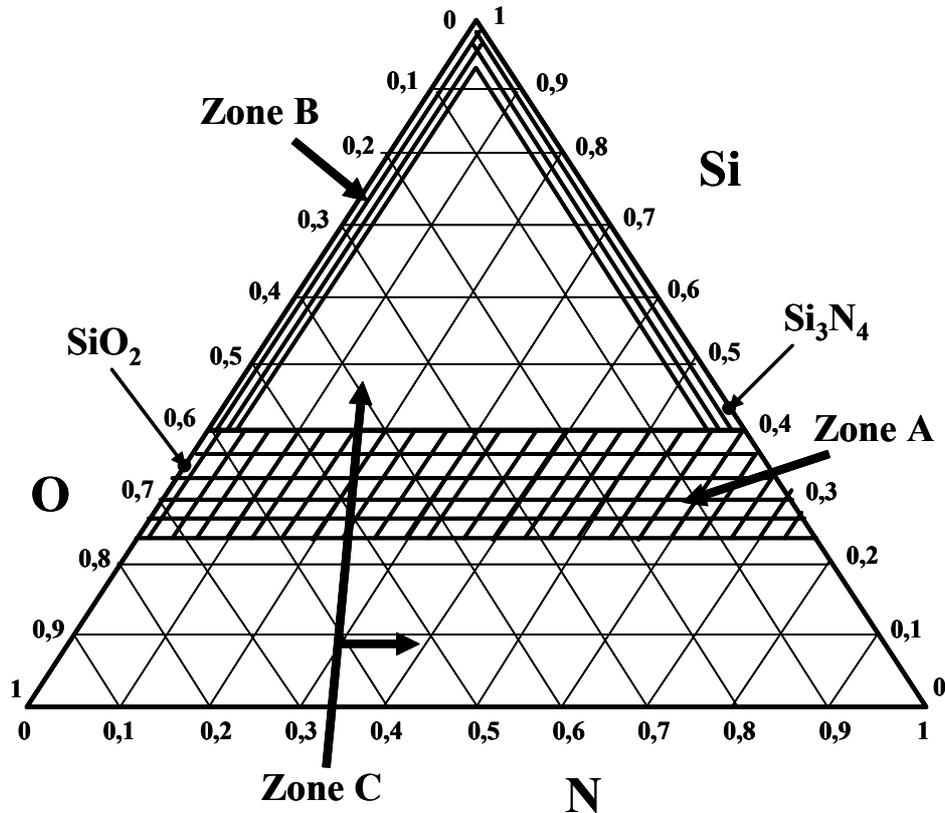


Figure 5. Diagramme ternaire des oxynitrides de silicium.

Sur ce diagramme, on peut définir trois zones [7] :

- la zone A correspond à des oxynitrides dont la teneur en silicium reste quasi constante et pour lesquels les concentrations en oxygène et azote inversement proportionnelles l'une à l'autre, les oxynitrides de cette zone sont connus pour avoir des propriétés très intéressantes,
- la zone B correspond à des oxydes SiO_x faiblement oxydés ($x \ll 2$) ou à des nitrures SiN_y faiblement nitrurés ($y \ll 1,33$). Ces matériaux possèdent des indices élevés mais présentent une absorption non négligeable, ce qui restreint leur utilisation,
- la zone C, la plus importante en superficie où le pourcentage atomique de silicium dans le composé est toujours voisin de 30 %. A notre connaissance, cette zone n'a jamais été atteinte, quelle que soit la méthode d'élaboration utilisée.

Les principales caractéristiques du silicium et de ces composés cristallins, présentés dans les paragraphes précédents, sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques du silicium et de quelques uns de ses composés cristallins (*: fritté, **: pressé à chaud, ***: masse volumique théorique) [3].

	Masse volumique (g.cm⁻³)	Indice	Constante diélectrique	Dureté (G Pa)	Module de Young (G Pa)
Si	2,32-2,33 [4, 8]	3,87 [4]	11,7-13 [4, 8]	13 [4]	95-115 [4]
SiO ₂	2,2-2,65 [8]	1,42-1,59 [4]	3,9-4,65 [4, 8]	12 [9]	72 [9]
Si ₃ N ₄	3,1-3,19 [1, 4, 8]	2,05 [8, 9]	7,5 [4, 8]	26-33* [9]	290-317* 103-138** [9]
Si ₂ ON ₂	3,1* 1,95-2,31** 2,65-2,7*** [9]	?	?	15,8*** [9]	192** [9]

1.2. Les composés du silicium amorphes

La structure de la silice amorphe a été le sujet de très nombreuses études au cours des cinquante dernières années [10, 11]. Elle consiste en un enchaînement de tétraèdres Si-O₄ peu distordus liés par un sommet et chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. L'arrangement des tétraèdres adjacents fluctue le long d'une chaîne Si-O-Si, ce qui conduit à la perte de l'ordre à grande distance. Cette structure est bien décrite par le modèle du réseau continu aléatoire (CRN pour Continuous Random Network) énoncé par Zachariasen [12, 13]. Ce modèle suppose que l'environnement local est dicté par la nature des liaisons. Pour le silicium hybridé sp³, il y a forcément la formation du groupement stable Si-O₄.

Plusieurs autres études ont été consacrées à la description de la structure du nitrure de silicium amorphe [14, 15]. Pour ce type de composés, l'atome de silicium est entouré de quatre atomes d'azote pour former un tétraèdre Si-N₄ et chaque atome d'azote est commun à trois tétraèdres. L'enchaînement des tétraèdres est moins aisé que pour la silice amorphe puisqu'il

s'effectue par l'intermédiaire des plans N-(Si₃) très rigides. Il en résulte un réseau continu contraint présentant plusieurs types de défauts. La structure de α-Si₃N₄ a aussi été décrite par le modèle CRN, cependant cette description est incomplète [16]. Elle a récemment été étudiée par simulation en dynamique moléculaire [17].

La description de tous les composés du silicium est donc basée sur l'agencement des différents tétraèdres. Dans les structures cristallines, l'arrangement est régulier dans tout le matériau. Pour les composés amorphes, l'ordre à longue distance est rompu. Pour les oxynitrides de silicium amorphes, plusieurs interrogations peuvent subsister concernant leur arrangement local si bien qu'à ce jour, leur structure n'est pas totalement établie. Deux principaux modèles sont discutés : Le mélange aléatoire de plusieurs types de liaisons autour d'un atome de silicium central (RBM pour Random Bonding Model) ou une séparation de plusieurs phases (RMM pour Random Mixture Model). Des détails concernant les modèles proposés pour ces composés seront présentés dans la partie « Composition et structure des oxynitrides de silicium ».

1.3. Applications des oxynitrides de silicium en couches minces

Au début, les oxynitrides de silicium ont été préparés en remplacement du nitrure dans le but d'obtenir des matériaux avec de plus faibles contraintes, une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance à la fissuration [18, 19] tout en conservant un haut pouvoir de diffusion aux impuretés [20].

Aujourd'hui, grâce à leur grande variation de composition entre le nitrure et l'oxyde de silicium, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines. Avec leur variation importante d'indice selon la composition, ils sont de bons candidats pour la réalisation des couches antireflet [7, 21], des miroirs à haute réflectivité [7, 22] et des guides d'ondes [23]. En microélectronique, ils sont utilisés comme isolants intermétalliques et isolants de passivation [24, 25]. On envisage aussi qu'ils puissent remplacer l'oxyde de silicium en tant que diélectrique de grille dans les structures de type MOS (Metal Oxide Semi-conductor) et la réalisation de transistors à effet de champ (FET pour Field Effect Transistor) [26, 27]. Les couches minces d'oxynitride de silicium à faibles contraintes mécaniques auront certainement un rôle important à jouer dans les technologies d'intégration tridimensionnelle dont les différentes étapes devront se faire à température modérée pour dégrader le moins possible les différents niveaux du dispositif.

On peut trouver d'autres domaines d'application aux couches minces d'oxynitrides de silicium. Par exemple, Y. Cros et al. [28] ont réalisé des capteurs chimiques (ISFET pH) dont la réponse est de 45 mV par unité de pH [29]. L'emploi de ces matériaux est aussi envisagé pour la

protection de métaux en raison de leurs hautes qualités en tant que barrière de diffusion et plus généralement en tant que revêtement en raison de leur dureté et de leur excellente tenue mécanique.

L'application d'un matériau est directement liée à ses propriétés, elles-mêmes fortement dépendantes de la méthode d'élaboration, notamment dans le cas des couches minces d'oxynitride de silicium. Nous allons faire une présentation rapide des techniques les plus utilisées dans le prochain paragraphe.

1.4. Méthode d'élaboration des couches minces de SiO_xN_y

De nombreuses techniques de dépôt sont employées pour synthétiser les oxynitrides de silicium sous forme de couches minces. Les plus utilisées sont celles en phase vapeur qu'on peut classer dans deux grandes familles : les méthodes physiques dites PVD (Physical Vapor Deposition) et les méthodes chimiques dites CVD (Chemical Vapor Deposition).

Dans le cadre de cette thèse, nous présenterons d'abord quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique radio fréquence réactive, technique qui a été choisie pour ce travail.

1.4.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les voies de synthèse les plus utilisées sont :

- le dépôt à partir d'un mélange de silane ou de SiH_2Cl_2 avec N_2O , O_2 , CO_2 , NH_3 , N_2 à une température de 800-1000 °C [30, 31] ou par décomposition de composés organométalliques ou autre à basse pression (LPCVD) [32, 33],
- la décomposition gazeuse assistée par plasma (PECVD, LPCVD...) qui est la technique la plus utilisée pour l'élaboration de couches minces d'oxynitrides de silicium. Les précurseurs habituels étant le silane, l'ammoniac et le protoxyde d'azote [21, 34, 35],
- d'autres méthodes mixtes comme la CVD-Thermique [36], la CVD-ECR (Electron-Cyclotron-Resonance) [37].

Les principaux avantages des méthodes par CVD sont de permettre la cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente

adhérence. Leurs inconvénients sont de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

1.4.2. Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, et la pulvérisation cathodique sous toutes ses formes. Pour ces méthodes, la réalisation d'une couche se fait en trois étapes :

- la création des espèces génératrices du dépôt, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Les films d'oxynitrides de silicium peuvent donc être obtenus par :

- évaporation d'une cible de SiO sous atmosphère d'azote [38],
- pulvérisation cathodique de cibles (Si, Si₃N₄, ...) sous atmosphère réactive (en présence d'un ou deux gaz réactifs qui sont généralement l'oxygène et/ou l'azote) [28, 39, 40].

D'autres méthodes, comme la nitruration d'oxyde de silicium [25], l'implantation par faisceau d'ions O₂⁺, N₂⁺ sur wafer de silicium [24] ou la PVD par faisceau d'électrons (EB-PVD) [41] sont utilisées mais de façon très rare.

La pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration remarquable car elle permet d'obtenir par voie sèche (c'est à dire sans rejet de déchets) et à basse température (< 150°C) tout matériau, métallique ou céramique en le déposant sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur. De plus, elle est facilement transposable dans une ligne de production ce qui est important dans le contexte industriel. En faisant varier les conditions d'élaboration telles que la nature de la cible de pulvérisation, la composition et la pression du gaz plasmagène, la puissance de la décharge électrique ou la température du substrat, il est possible de déposer un matériau aux propriétés variées et parfaitement contrôlées. C'est la technique que nous avons choisie pour déposer des couches minces d'oxynitride de silicium.

2. LA PULVERISATION CATHODIQUE

Dans cette partie, nous allons rappeler le principe de la pulvérisation cathodique ainsi que quelques caractéristiques de cette technique de dépôt. Ensuite, nous décrirons le dispositif et les conditions expérimentales utilisées pour élaborer les couches minces d'oxynitrides de silicium.

2.1. Principe de la pulvérisation

C'est dans un tube de décharge cathodique continue qu'on a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation [42]. Plus particulièrement, la pulvérisation est l'éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide, appelé cible, soumis à un bombardement de particules énergétiques. Les ions incidents communiquent leur énergie aux atomes de la surface du matériau bombardé par transfert de quantité de mouvement. Les différents phénomènes susceptibles d'apparaître, suite aux collisions ions incidents-surface de la cible, sont représentés sur la figure 6. Parmi eux, on peut citer :

- l'éjection d'atomes de la surface bombardée (processus principal),
- la rétrodiffusion d'ions incidents,
- l'implantation d'ions incidents (en déplaçant les atomes du réseau de la cible).

D'autres phénomènes comme l'émission de rayons X, de photons ou d'électrons secondaires peuvent aussi se produire.

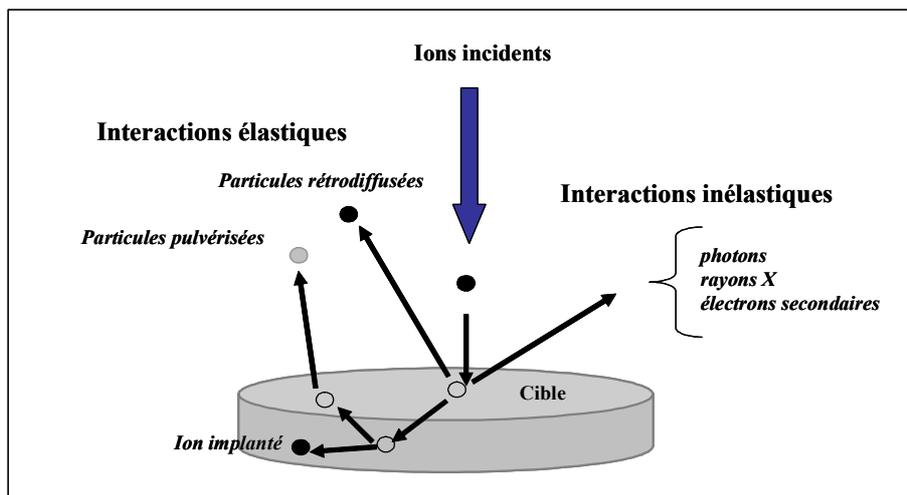


Figure 6. Principe de la pulvérisation.

L'ensemble des espèces générées lors de la pulvérisation constitue le plasma dont les principales caractéristiques seront décrites dans les prochains paragraphes.

2.2. Les plasmas

2.2.1 Généralités sur les plasmas

Les plasmas sont considérés comme le quatrième état de la matière et constituent près de 99 % de l'univers. On les trouve soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, ionosphère...), soit en laboratoire où ils sont généralement produits par des décharges électriques. Ces plasmas ont une composition complexe car ils sont formés de gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans leurs états fondamentaux ou excités, d'électrons et enfin de photons qui proviennent de la désexcitation des états excités. Les électrons, du fait de leur faible masse par rapport aux ions et de leur charge par rapport aux neutres sont fortement accélérés par le champ électrique ; ils jouent un rôle particulièrement important dans le maintien de ces décharges.

Il existe une grande variété de plasmas qui dépendent fortement de la densité des électrons et leur température (ou énergie) et qu'on peut distinguer par différents critères : leur état d'ionisation (très faible ou total) et les collisions entre leurs composants. On peut les séparer, d'une part, en plasma thermique où les collisions sont très nombreuses et l'ionisation est due à l'effet thermique (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et, d'autre part, en plasmas de décharges où le libre parcours moyen des particules est suffisant pour permettre l'ionisation.

Les plasmas que nous allons utiliser lors de notre étude sont produits par une décharge électrique. Celle-ci est due à l'ionisation d'un gaz rendu conducteur par la présence d'espèces chargées, principalement des électrons. La quantité d'électrons et d'ions contenus dans une décharge est définie par le degré d'ionisation du gaz utilisé.

2.2.2. Degrés d'ionisation

Comme il a été défini précédemment, le plasma est composé d'électrons, de densité n_e et de charge q_e , d'ions positifs ou négatifs, de densité n_i et de charge q_i , et de neutres sous forme d'atomes ou de molécules, de densité N . Le degré d'ionisation α est donné par le rapport :

$$\alpha = n_e / (n_e + N), \text{ où } n_e = n_i = n : \text{ nombre de particules par unité de volume}$$

En moyenne, l'ensemble est électriquement neutre, de sorte que :

$$n_e q_e + \sum_i n_i q_i = 0$$

Le plus souvent, on s'intéresse au cas simple où seule existe une espèce d'ions positifs et monochargés. Un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$ [43]. Le premier cas est celui des plasmas dits froids, c'est celui qui nous intéresse. Dans ces plasmas,

quelques ions et électrons se déplacent sous l'effet du champ électrique au milieu de particules neutres majoritaires. Ce sont les collisions binaires entre un électron (ou un ion) et une particule neutre qui détermine la dynamique des particules ionisées. Ces différentes espèces présentes dans le plasma permettent le maintien de la décharge mais il faut apporter constamment de l'énergie pour assurer un taux d'ionisation qui compense les pertes de charges résultant des différentes recombinaisons. Cet apport est réalisé en couplant le milieu avec une source d'énergie électrique.

2.2.3. Longueur de Debye et fréquence plasma

La neutralité électrique n'est qu'une propriété macroscopique du plasma puisque toute charge est entourée d'un certain nombre de charges de signe opposé. Elle n'existe qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D dite longueur de Debye [44] et définie par la relation :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e q^2}}$$

avec T_e la température électronique, k la constante de Boltzman et ε_0 la permittivité du vide. Si n_e est exprimée en cm^{-3} , λ_D en cm est donnée par les formules pratiques :

$$\lambda_D = 6,9 \sqrt{\frac{T_e (eV)}{n_e}} = 743 \sqrt{\frac{T_e (K)}{n_e}}$$

La longueur de Debye est la distance en dessous de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu. Comme elle définit aussi la distance caractéristique à partir de laquelle la neutralité électrique globale du plasma est effective, elle correspond physiquement à un compromis entre l'agitation thermique provoquée par un potentiel de perturbation instantanée, qui tend à produire un écart à la neutralité du plasma, et la densité des particules chargées qui au contraire impose la neutralité par l'intermédiaire des forces électrostatiques. Ceci signifie que le plasma ne peut être obtenu que si les dimensions de l'enceinte sont supérieures à la longueur de Debye.

Un gaz ionisé contenu dans une enceinte dont la plus petite dimension L satisfait l'inégalité $L \gg \lambda_D$ est donc dominé par les effets collectifs qui masquent les comportements individuels. Ce comportement collectif se manifeste en particulier, lorsque l'on écarte le plasma de l'équilibre électrostatique. En effet, comme l'indique la figure 7, si dans un plasma initialement neutre, on introduit une perturbation locale sous la forme d'un excès de charges électriques positives ou négatives, celui-ci va tendre à revenir vers l'état d'équilibre de neutralité.

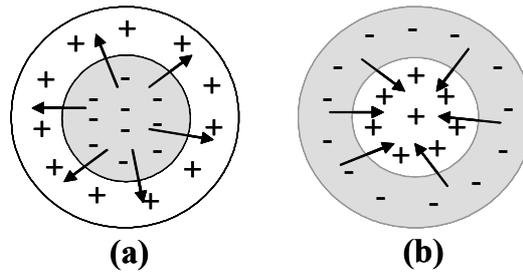


Figure 7. Oscillation de plasma à symétrie sphérique (ions immobiles). Les flèches représentent les forces de rappel qui s'exercent sur les électrons : (a) excès d'électrons au centre, (b) déficit d'électrons au centre.

Prenons l'exemple de la figure 7a où à l'instant initial, la région grisée contient un excès d'électrons, et la région qui l'entoure un déficit d'électron (excès de cations). Cela produit un champ électrique tendant à créer un mouvement des électrons dans le sens des flèches, tandis que les ions, beaucoup plus lourds, restent immobiles. Dans ce mouvement, les électrons acquièrent une certaine énergie cinétique et peuvent, au bout d'un certain temps, dépasser la position d'équilibre. Un trop grand nombre d'électrons ayant quitté la région grisée conduit à un défaut de charges négatives dans cette région et alors un champ électrique tend à les ramener vers elle (figure 7b). Au bout d'un certain temps, la situation initiale est rétablie et le cycle recommence. Les vibrations ainsi produites, sont appelées oscillations électroniques de plasma, et leur pulsation est donnée par la relation :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e q^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (m_e \text{ étant la masse de l'électron})$$

D'où la définition de la fréquence plasma $f_{pe} = (\omega_{pe}/2\pi)$ [44]. Si le champ appliqué possède une fréquence inférieure à f_{pe} , les électrons peuvent suivre les variations instantanées du champ et le plasma se comportera alors comme un conducteur. Pour les fréquences plus élevées, le plasma est assimilable à un diélectrique. De manière analogue, on peut définir la fréquence de plasma ionique f_{pi} . Cependant celle-ci est moins élevée à cause de la masse beaucoup plus élevée des ions.

En fonction des paramètres pris en compte, plusieurs classifications des plasmas peuvent être obtenues. On peut considérer, entre autres paramètres, la pression, la fréquence du générateur, le degré d'ionisation ou encore l'équilibre thermodynamique. Si on tient compte de ce dernier facteur, on parle de plasma en équilibre thermodynamique et de plasma hors équilibre thermodynamique. Dans le premier cas, la température (énergie) des électrons est égale à celle des particules lourdes ; c'est le cas des plasmas fortement ionisés. Si la température des électrons est plus importante que celle des particules lourdes, on a affaire à un plasma hors équilibre

thermodynamique. Ce cas de figure correspond à des plasmas faiblement ionisés ; et c'est celui sur lequel va porter notre étude.

2.2.4. Décharge lumineuse

Dans la caractéristique courant-tension des décharges électriques [45], le domaine correspondant à des tensions variant d'une centaine de volts jusqu'à quelques kilovolts et la densité de courant allant de 0,1 à une dizaine de mA/cm², est caractéristique des décharges dites lumineuses comme le montre la figure 8.

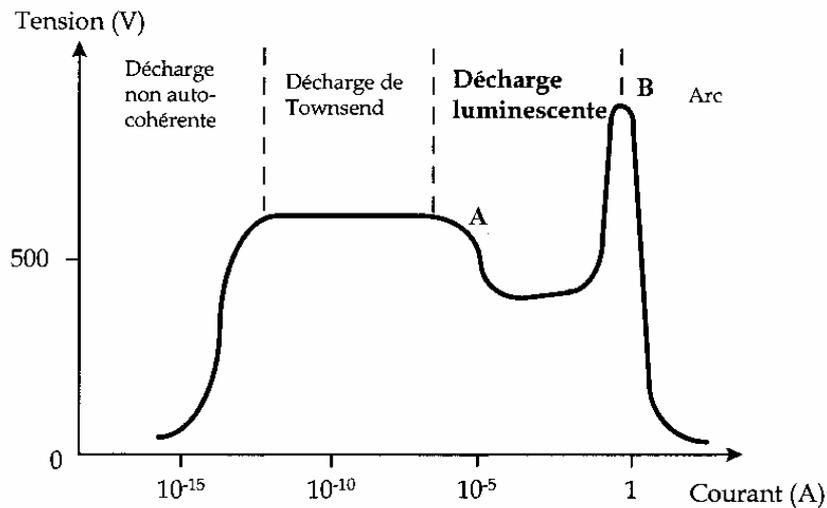


Figure 8. Caractéristique courant-tension des décharges électriques.

Les décharges lumineuses sont d'une grande importance car elles constituent une application de l'étude des plasmas faiblement ionisés hors d'équilibre qui nous intéressent. Dans une décharge lumineuse entre une cathode et une anode, on peut distinguer différentes zones de luminosité différente appelées gaines. La figure 9 montre ces différentes régions.

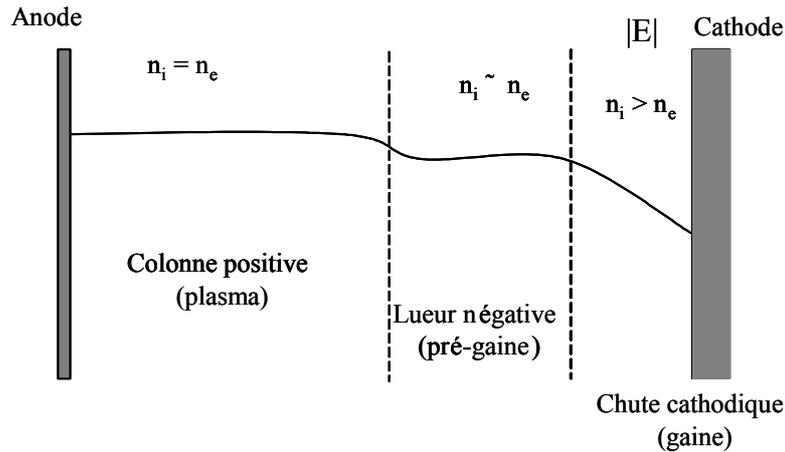


Figure 9. Description qualitative de la gaine et de la pré-gaine dans un plasma, n_i et n_e étant les densités respectives des ions et des électrons.

Les deux zones de la décharge les plus importantes sont la gaine cathodique et la zone de lumière négative.

Parmi les charges libres, c'est à dire les ions positifs et les électrons, les électrons, beaucoup plus légers que les ions, vont atteindre plus rapidement les surfaces de l'enceinte si bien qu'un potentiel positif apparaît dans le plasma. Cette région de charge d'espace positive est appelée la gaine cathodique.

A la frontière entre la gaine cathodique et le plasma, on observe une zone à gradient de charges positives qui porte le nom de pré-gaine ou lumière négative. C'est la zone la plus lumineuse et la plus importante de la décharge. Le champ électrique y est nul et le potentiel voisin de zéro.

En se déplaçant de la cathode vers l'anode, on distingue d'autres zones qui sont des régions d'écoulement des charges mais qui ne sont pas indispensables au maintien de la décharge.

La répartition du champ électrique diffère dans chacune de ces zones. Les électrons sont attirés vers l'anode alors que les particules chargées positivement le sont par la cathode. Dans la gaine, appelée aussi chute cathodique, le potentiel décroît linéairement. Les électrons accélérés dans le champ électrique vont ioniser ou exciter les neutres de la décharge. Ces particules excitées émettent de la lumière en se désexcitant, d'où le nom de lueur négative. Les densités d'espèces chargées positivement et celles chargées négativement sont alors égales, comme la charge d'espace tend vers zéro, les électrons sont ralentis et le champ devient quasi nul. Dans la colonne positive (plasma), le champ électrique va augmenter suffisamment pour accélérer de nouveau les électrons qui avaient été ralentis dans la zone de lueur négative.

L'auto-entretien de ce type de décharge est assuré par l'ionisation des neutres par impact électronique en volume caractérisé par le coefficient α qui représente le nombre de collisions

ionisantes par unité de longueur. L'émission d'électrons secondaires à la cathode sous l'effet du bombardement des ions positifs est aussi très importante. Son effet est caractérisé par le coefficient γ correspondant au nombre d'électrons arrachés de la cathode par ion la bombardant.

2.3. Interaction ion-cible

Les différents mécanismes d'interaction ion incident-cible sont schématisés dans la figure 10 [46]. Les ions incidents peuvent soit s'implanter en créant des défauts interstitiels ou des lacunes soit donner des espèces qui se retrouvent dans la phase gazeuse.

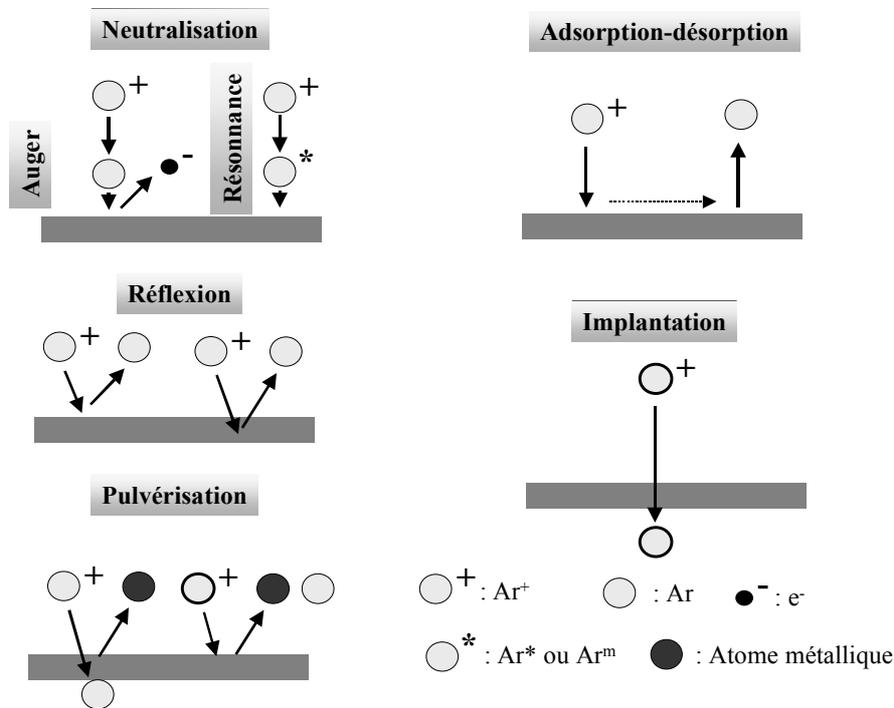


Figure 10. Phénomènes d'interaction ion incident-cible.

2.3.1. Neutralisation et réflexion

La neutralisation d'un ion incident par une surface métallique peut se produire suivant deux mécanismes majoritaires : la neutralisation résonante et la neutralisation Auger. Dans le premier cas, l'électron migre de la bande de conduction du métal vers un état excité de l'ion incident. Dans le cas de la neutralisation Auger, deux électrons sont mis en jeu. Un premier électron migre, par effet tunnel, du métal vers le niveau fondamental de l'ion incident. L'énergie potentielle perdue par l'électron primaire est récupérée sous forme d'énergie cinétique par un deuxième électron du métal, situé sur un autre niveau d'énergie de la bande de conduction. Grâce,

à cette énergie, ce dernier peut se libérer de la bande de conduction, et même être éjecté du solide. Après neutralisation, les ions incidents peuvent être réfléchis et donc se retrouver dans le plasma sous forme de particules neutres [47, 48]. Toutefois, si leur énergie est trop importante, ces ions peuvent s'implanter dans le matériau qu'ils bombardent ; ce phénomène sera décrit plus en détails dans le prochain paragraphe.

2.3.3. Pulvérisation et implantation

Un ion incident d'énergie E qui interagit avec un atome de la cible lui transfère une énergie τ . Si N est le nombre d'atomes de la cible et $d\sigma(E, \tau)$ la section efficace différentielle de collision, la distance parcourue dans la cible par l'ion incident ayant initialement l'énergie E_i est donnée par l'expression [49] :

$$d = \int_0^{E_i} \frac{dE}{N \int_0^{\tau_m} \tau \cdot d\sigma(E, \tau)}$$

τ_m étant l'énergie maximale transférée à un atome.

Lorsque l'ion incident pénètre dans le matériau, celui-ci peut subir, en fonction de son énergie, une interaction avec le noyau ou avec le cortège électronique de l'atome cible. Pour les faibles énergies, c'est-à-dire dans le cadre où nous travaillons ($E_i < 1$ keV), ce sont les interactions ions-noyau qui dominent. Les interactions ions-électrons deviennent prépondérantes pour des énergies plus élevées.

Le pouvoir d'arrêt qui représente la variation d'énergie dE de la particule incidente lorsqu'elle parcourt la distance dx dans la matériau cible, est caractérisé par la grandeur dE/dx . La figure 11 représente une simulation du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique, dans le cas d'une cible de silicium, d'ions argon et néon incidents en fonction de leur énergie d'incidence. Cette simulation a été réalisée à l'aide du programme SRIM 2003 [50, 51] en utilisant une incidence normale et en exécutant 10000 itérations. Dans l'intervalle d'énergie étudié, et pour les deux types d'ions, l'interaction avec les noyaux des atomes de la cible est de loin celle qui est la prédominante.

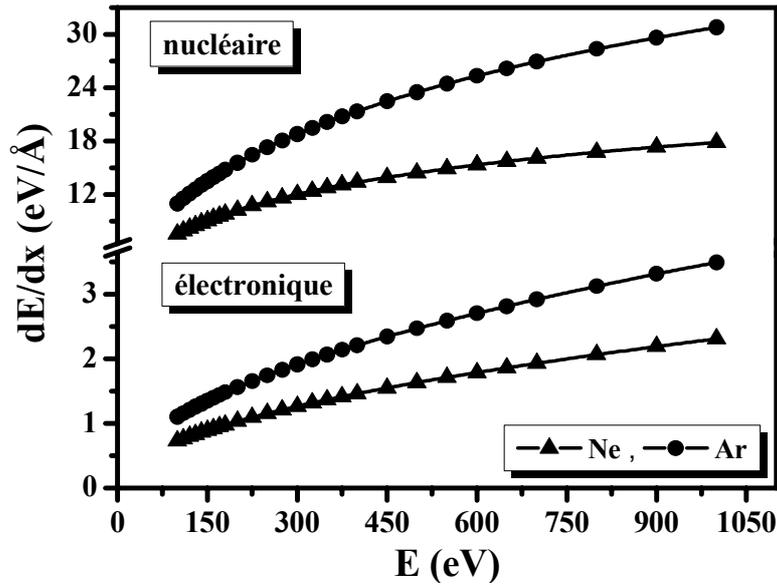


Figure 11. Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique d'une cible de silicium bombardée par des ions argon et néon d'énergie comprise entre 50 et 1000 eV.

Pour des énergies d'incidence variant entre 0 et quelques keV, différents mécanismes de pulvérisation peuvent avoir lieu [52]. La figure 12 montre que lorsque l'énergie des ions bombardant la cible est inférieure à 100 eV, la quantité d'énergie transférée est suffisante pour éjecter les atomes de la cible mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Ce mécanisme est appelé le régime de collision simple. Pour des ions incidents d'énergie comprise entre 100 eV et 1 keV, les atomes de la cible acquièrent assez d'énergie pour entrer en collision avec leurs voisins ; c'est le régime de cascades collisionnelles. Quand l'énergie d'incidence est supérieure à 1 keV, il se produit un important mouvement des atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion incident ce qui peut provoquer une forte élévation de température locale de l'ordre de 100 K ; on parle alors de régime de porosité thermique.

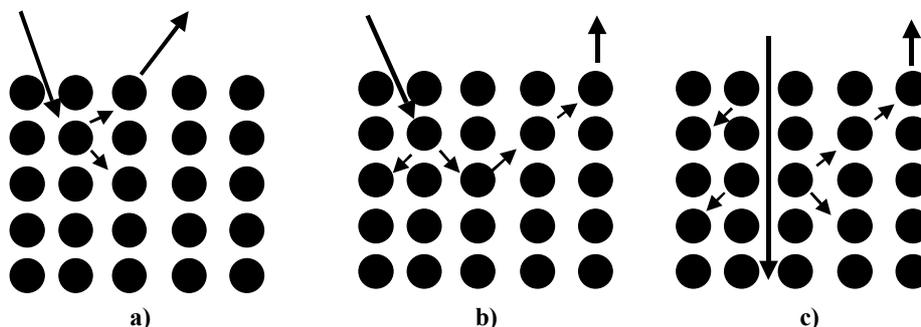


Figure 12. Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.

2.3.3. Rendement de la pulvérisation

2.3.3.1. Généralités

Pour tout matériau soumis à un bombardement ionique, on définit le rendement ou l'efficacité de pulvérisation S comme le nombre moyen de particules éjectées de la surface du solide par impact d'ion primaire.

$$S = \frac{\text{nombre moyen de particules éjectées}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

Plusieurs auteurs [49, 53] montrent, d'après une théorie analytique de l'interaction ion-matière, que le paramètre S peut être exprimé par la formule :

$$S = \frac{3a^2}{4\pi} \times \frac{\alpha\left(\frac{M_2}{M_1}, \theta\right)}{C_0} \times \frac{\tau_m S_n(E)}{U_s E}$$

α est une fonction du rapport des masses atomiques (M_1 et M_2) des particules en interaction et de l'angle d'incidence θ , U_s est assimilé à l'énergie de sublimation du matériau, C_0 est un coefficient numérique et enfin $S_n(E)$ la section efficace de ralentissement nucléaire réduite. Comme le rendement de pulvérisation dépend de nombreux paramètres, nous allons examiner l'influence des plus importants à l'aide du programme SRIM 2003.

2.3.3.2. Influence de l'énergie de l'ion incident

Lorsque l'énergie des ions incidents diminue, le rendement de la pulvérisation s'annule à une énergie de seuil (E_s) qui se situe, d'après la littérature, autour de 25 eV [41, 53, 54]. D'après certains auteurs [55] ce seuil serait égal à 4 fois l'énergie de liaison alors que d'autres [56] pensent qu'il serait au minimum de l'ordre de l'énergie de sublimation et qu'il pourrait atteindre 30 eV. La figure 14, représente l'évolution du rendement de pulvérisation d'une cible de silicium en fonction de l'énergie des ions argon incidents. Le seuil de la pulvérisation serait de 20 eV.

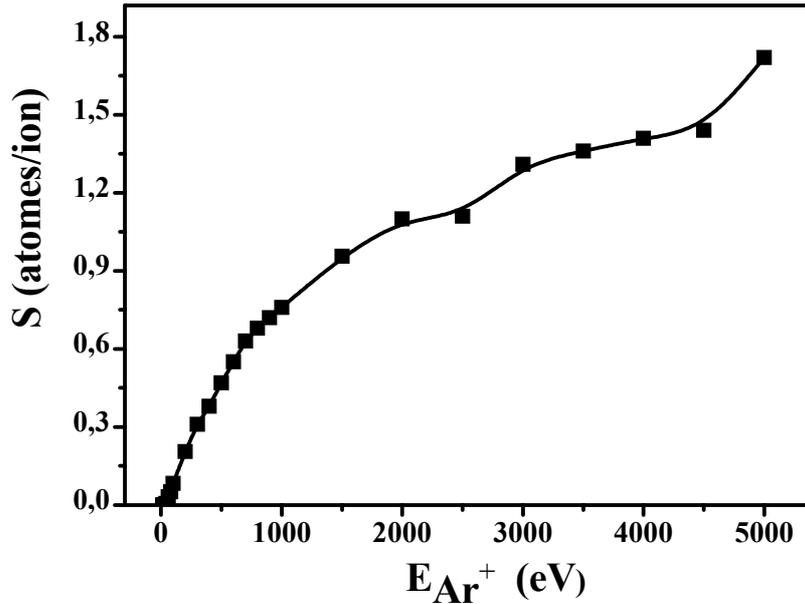


Figure 14. Rendement de pulvérisation du silicium en fonction de l'énergie des ions argon incidents.

On serait tenté d'interpréter ce seuil comme étant l'énergie en dessous de laquelle l'éjection d'atomes de la surface du solide n'est plus possible. Cette limitation doit être expliquée en terme des cascades collisionnelles, c'est-à-dire de l'avalanche des chocs susceptible de se déclencher dans le solide suite à la pénétration de l'ion primaire.

Malgré la complexité des phénomènes entrant en jeu, on peut cependant définir trois régions de variation de S en fonction de l'énergie [57] comme indiqué dans le schéma de la figure 15 :

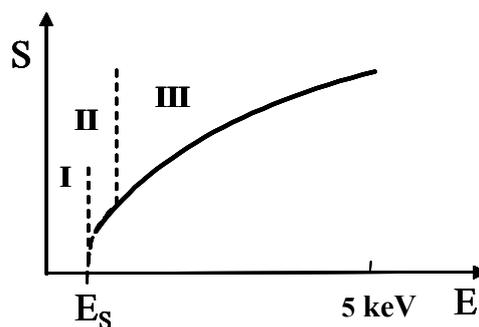


Figure 15. Schématisation de la variation du rendement de pulvérisation d'un solide en fonction de l'énergie des ions incidents.

- région I : $E < E_s$: Dans ce domaine, l'interaction entre l'ion incident et le matériau conduit à de nombreux échanges électroniques par transitions résonantes et Auger. L'impact des ions active aussi la désorption des espèces adsorbées à la surface de la cible.

- région II : $E \approx E_S$: C'est dans ce domaine que les cascades collisionnelles commencent à se manifester car les ions incidents provoquent des déplacements atomiques à différents niveaux. En effet, des atomes de surface peuvent être éjectés en impliquant le minimum d'énergie, c'est à dire l'énergie de liaison de surface qui est de l'ordre de 5 à 10 eV.
- région III : $E > E_S$: Pour les plus faibles valeurs de l'énergie, S croît rapidement avec celle-ci mais peut finir, pour des valeurs de E de l'ordre de quelques dizaines voire quelques centaines d'électrons volt, par atteindre un maximum. Après ce maximum, S décroît en raison de l'implantation des particules incidentes [42]. Les ions incidents, très énergétiques, viennent dissiper leur énergie, très profondément dans le matériau sans entraîner d'éjection d'atomes de surface.

2.3.3.3. Influence de la nature de la cible

Comme le mécanisme d'éjection des atomes de la cible est directement lié à la rupture des liaisons atomiques, S dépend de l'énergie U_s et, par conséquent, de la nature du matériau [54]. Le fait est parfaitement illustré par la figure 16 où sont considérées trois cibles différentes. En effet, le rendement de pulvérisation des atomes de silicium diminue lorsqu'on passe d'une cible de silicium à une cible de nitrure de silicium puis à une cible d'oxyde de silicium. Ceci est en corrélation avec les énergies de liaison Si-Si, Si-N et Si-O qui sont respectivement de 222, 355 et 452 kJ/mole.

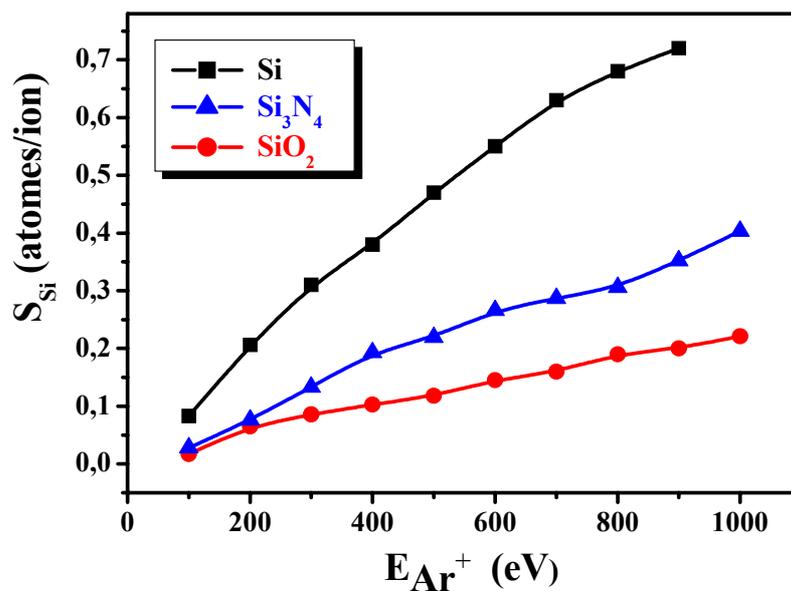


Figure 16. Simulation par SRIM 2003 de l'efficacité de pulvérisation d'atomes de silicium à partir de différents matériaux cibles (silicium, oxyde de silicium et nitrure de silicium).

2.3.3.4. Influence de la nature de l'ion incident

L'influence de la nature de l'ion incident sur le rendement de pulvérisation peut être examinée en considérant le rapport $\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}$ qui donne la fraction d'énergie cinétique transférée à l'atome de la cible au cours d'un choc élastique [49, 50]. Le transfert est d'autant plus important que les masses M_1 et M_2 sont proches ; il est complet ($\gamma = 1$) dans le cas idéal où, $M_1 = M_2$ [53]. Les masses interviennent aussi dans l'expression de la section efficace de ralentissement nucléaire $S_n(E)$ qui contrôle le processus de déplacement et d'éjection. Blaise et al. [57] ont conclu que l'efficacité de pulvérisation décroît très lentement avec la masse de l'ion incident et croît rapidement avec celle de l'atome cible. De plus, lorsque la masse de l'ion incident est inférieure à celle de l'atome cible, on obtient une croissance rapide de S . Cet effet pour une cible de silicium pulvérisée par deux faisceaux d'ions différents argon et néon est bien illustré dans la figure 17.

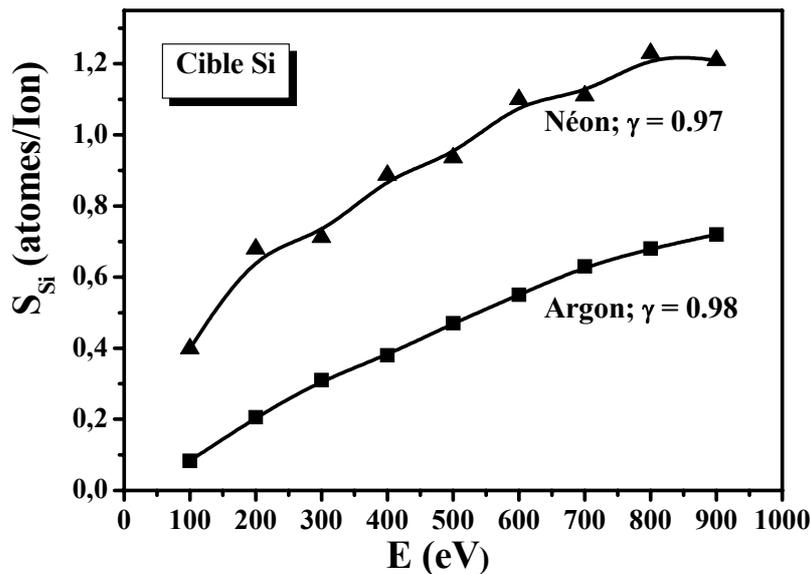


Figure 17. Influence de la nature des ions incidents, néon et argon, sur l'efficacité de pulvérisation d'une cible de silicium (simulation SRIM 2003).

Dans le cas d'une cible constituée de plusieurs types d'atomes, le rendement de pulvérisation est différent pour chaque constituant et dépend de la nature de l'ion incident. C'est ce que montrent les figures 18 et 19 pour les éléments silicium, oxygène et azote constituant les cibles SiO_2 et Si_3N_4 .

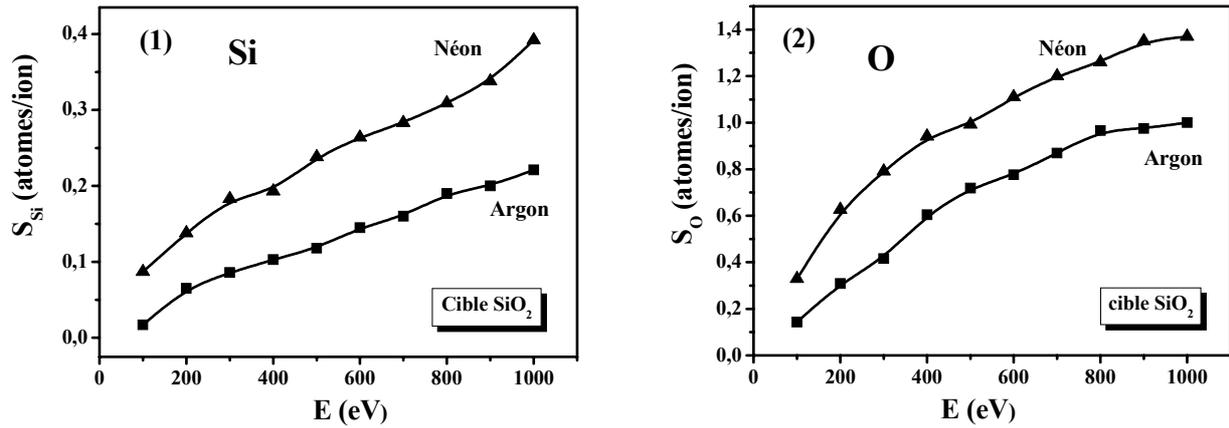


Figure 18. Influence de la nature des ions incidents, néon et argon, sur le rendement de pulvérisation des atomes de : (1) silicium, (2) oxygène à partir d'une cible SiO_2 (simulation SRIM).

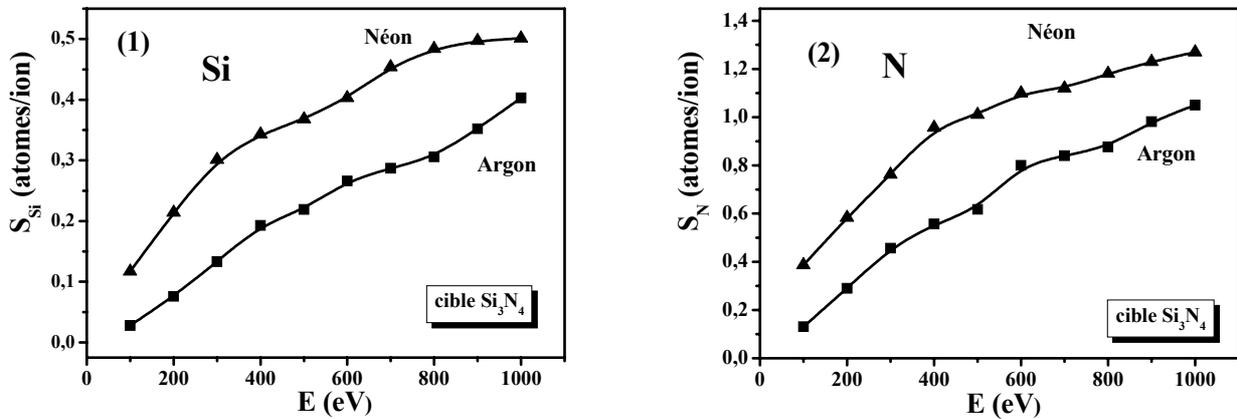


Figure 19. Influence de la nature des ions incidents, néon et argon, sur le rendement de pulvérisation des atomes de : (1) silicium, (2) azote à partir d'une cible Si_3N_4 (simulation SRIM).

La spécificité des rendements de pulvérisation (S) se traduit par une différence de composition entre la couche déposée et celle de la cible. La caractérisation de la composition du dépôt est donc nécessaire dans toute étude.

2.3.3.5. Autres paramètres influençant le rendement de la pulvérisation

Quand on augmente l'angle d'incidence, on constate que S augmente, passe par un maximum puis chute rapidement [58]. Cette variation dépend fortement de la nature de la cible [54]. Elle peut aussi dépendre de la densité du réseau cristallin dans la direction du bombardement ionique et de la rugosité de surface [57].

2.4. Produits de la pulvérisation

2.4.1. Nature des espèces pulvérisées

Les différents mécanismes qui ont lieu durant la pulvérisation donnent naissance à différentes particules que nous allons présenter brièvement.

- Les neutres stables : ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.
- Les électrons : les électrons libres sont le véritable moteur des décharges électriques. A énergie égale, et du fait de leur faible masse, ils se déplacent beaucoup plus vite que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ils sont aussi, du fait de leur grande mobilité, responsables de la conductivité des plasmas.
- Les ions : dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges usuelles, les ions portent en général une seule charge élémentaire mais peuvent être des édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule dans la phase gazeuse.
- Les fragments moléculaires, ou radicaux libres : en présence d'un ou plusieurs gaz réactifs, un grand nombre de fragments moléculaires peut être généré. Au bout d'un temps assez court, ces espèces réagissent soit avec une autre molécule du plasma, soit avec les parois de l'enceinte de pulvérisation.
- Les photons : les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des espèces chimiques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition de la décharge.

2.4.2. Distribution en énergie des espèces pulvérisées

Lorsque les ions incidents viennent bombarder le matériau à pulvériser, ils communiquent aux atomes cibles une énergie mécanique par transfert de quantité de mouvement. Cela peut conduire à leur pulvérisation, avec une énergie E , sous un angle d'éjection θ défini par rapport à la normale à la surface du matériau.

La dispersion en énergie des particules pulvérisées ainsi que leur distribution angulaire dépendent, comme l'efficacité de pulvérisation, de plusieurs paramètres [59]. Parmi les plus importants, on peut citer la nature du matériau cible, la nature et l'énergie de l'ion incident, l'angle d'incidence,... Un schéma typique de la distribution en énergie des atomes pulvérisés $N(E)$ est présenté dans la figure 20.

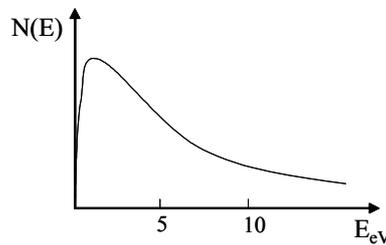


Figure 20. Distribution en énergie des atomes neutres pulvérisés.

Après avoir atteint un maximum, la distribution décroît fortement vers les basses énergies ($E < 20$ eV) avec un maximum pour des énergies de l'ordre de quelques eV mais certains atomes peuvent être éjectés avec des énergies proches de celles des ions incidents [60]. Toutefois, K. Wasa et al. [42] ont rapporté que la distribution en énergie de la matière pulvérisée est assez peu sensible à l'énergie des ions incidents.

La distribution angulaire est souvent régie par une loi de Lambert en cosinus [61, 62]. Pour une incidence normale, les résultats expérimentaux de Patterson et al. [63] sont schématisés dans la figure 21. Cette distribution se produit pour des énergies d'incidence de l'ordre de 1keV. Pour des énergies inférieures, l'éjection normale est défavorisée (loi en sous-cosinus) alors qu'elle est favorisée pour des énergies très importantes (loi en surcosinus).

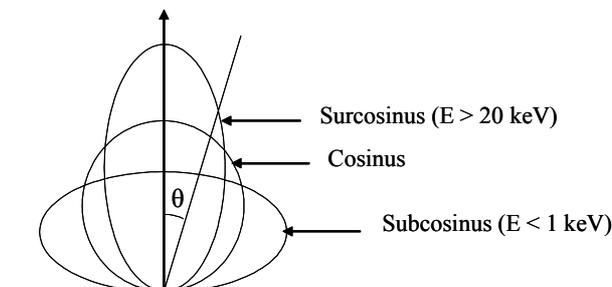


Figure 21. Distribution angulaire des particules pulvérisées par bombardement d'ions de différentes énergies sous incidence oblique

2.5. Croissance d'une couche mince

Les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres. Elles traversent l'espace inter électrodes et lorsqu'elles arrivent sur le substrat, elles lui cèdent de l'énergie. Comme elles sont d'abord adsorbées, elles sont connues sous le nom d'adatoms [64]. Ces entités ont un degré de mobilité sur la surface qui est fonction de leur énergie cinétique, de la force et du type d'interaction. Ces adatoms se regroupent pour former des îlots de croissance dont la densité dépend de leur interaction avec la surface. L'arrivée d'autres particules de la phase gazeuse permet la coalescence des îlots et progressivement la formation d'un dépôt continu sur la surface du substrat. Une première description de la morphologie de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique a été présentée par Movchan et al. [65]. Elle permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. En effet, en fonction du rapport T/T_m (où T et T_m sont respectivement les températures du substrat et de fusion du matériau déposé. On distingue principalement trois zones (figure 22) :

- Zone 1 : lorsque $T/T_m < 0,3$. L'énergie des adatoms est trop faible pour diffuser notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.
- Zone 2 : lorsque $0,3 < T/T_m < 0,5$. La mobilité des adatoms devient importante en surface. La taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire mais la surface est plus lisse.
- Zone 3 : lorsque $0,5 < T/T_m < 1$. La mobilité des atomes devient importante, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Thornton [66] a complété le modèle précédent en prenant en compte la pression d'argon. Il a mis en évidence une zone de transition, appelée zone « T », entre les zones 1 et 2. Dans cette zone, les grains ont une forme fibreuse sans microporosités.

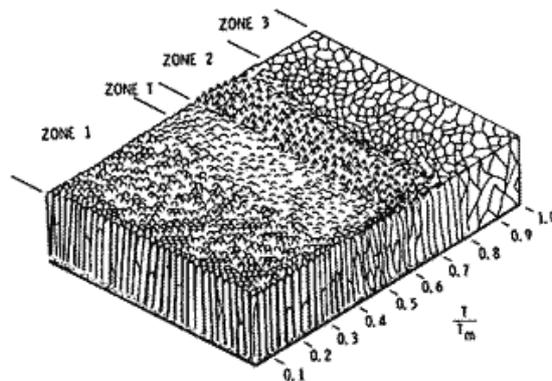


Figure 22. Modèle structural proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton.

2.6. Les variantes de la pulvérisation cathodique

2.6.1 Pulvérisation radiofréquence

L'utilisation de fréquences alternatives est apparue quand on a voulu pulvériser des matériaux diélectriques parce que ces matériaux ne peuvent pas écouler les charges électriques et donc jouer le rôle de cathode. Comme le montre la figure 23, pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions positifs qui la pulvérisent mais la chargent positivement. L'alternance positive permet, à cette électrode, d'attirer les électrons et de se décharger.

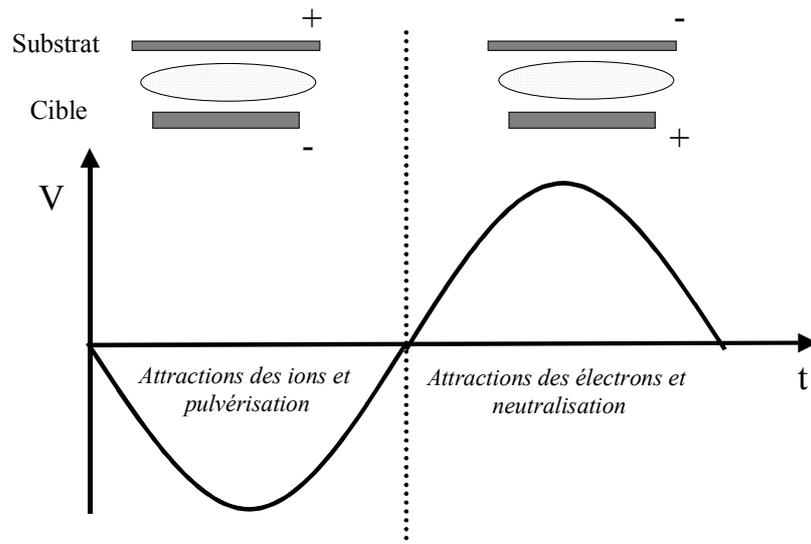


Figure 23. Alternances positive et négative d'une polarisation r.f.

Cependant, la décharge luminescente ne peut pas s'établir à n'importe quelle fréquence. Pour comprendre le phénomène, il convient d'introduire une grandeur physique caractéristique : la fréquence ionique ou fréquence de coupure (f_{pi}).

2.6.1.1. Fréquence ionique

Cette fréquence caractérise la capacité des ions à répondre à un champ électrique alternatif. Son expression dépend de la densité des ions (n_i) et de leur masse (m_i) :

$$f_{pi} = \left(\frac{n_i e}{2\pi \times m_i \varepsilon_0} \right)^{1/2}$$

e étant la charge électrique élémentaire et ε_0 la permittivité du vide.

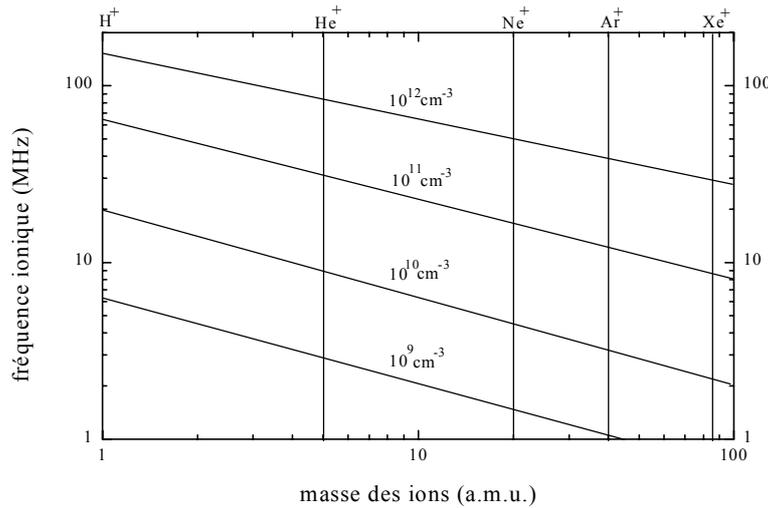


Figure 24. Fréquence ionique en fonction de la masse de l'ion exprimée en unité de masse atomique [67].

La figure 24 présente la variation de f_{pi} en fonction de la masse des ions pour une densité (nombre d'ions par unité de volume) donnée. Pour des fréquences appliquées inférieures à f_{pi} , les ions suivent les variations du champ électrique. Les décharges sont alors assimilables au phénomène en courant continu, mais avec une polarité qui s'inverse à chaque demi-période. Pour des fréquences supérieures à f_{pi} , les ions répondent uniquement à la moyenne temporelle du champ électrique.

Pour que les électrons suivent les variations du champ électrique et que le mouvement des ions ne soit dû qu'au champ électrique moyen, il faut que la fréquence appliquée soit comprise entre f_{pi} et f_{pe} (fréquence plasma). Parmi les fréquences autorisées par les instances des télécommunications, et pour satisfaire à l'exigence précédente, on choisit, en général 13,56 MHz.

2.6.1.2. L'autopolarisation

L'utilisation d'une cible isolante dissymétrise le dispositif à deux électrodes et permet la pulvérisation en raison du phénomène d'autopolarisation. Si la cible est métallique, on réalise cette dissymétrie en intercalant un condensateur entre le générateur et la cible. Le condensateur est en général toujours présent, ce qui rend l'utilisation du dispositif de pulvérisation plus polyvalent en radiofréquence (figure 25).

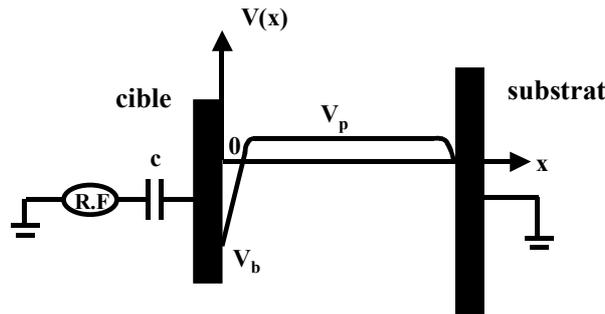


Figure 25. Représentation du potentiel moyen entre les électrodes. V_p : potentiel plasma et V_b : potentiel d'autopolarisation de la cathode (cible).

En raison de leurs masses élevées, les ions sont peu mobiles et ne peuvent pas réagir aux variations rapides du champ électrique radiofréquence. Seuls les électrons changent de sens et les plus proches de la cible viennent la décharger. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur moyen V_p . La cible se trouve alors à un potentiel V_b , dit d'autopolarisation, nettement inférieur à celui du plasma (V_p). La valeur de ce potentiel (V_b) dépend principalement de la puissance de la décharge, de la pression, de la nature de la cible et de la géométrie des électrodes [68].

La chute de potentiel ($|V_b| + V_p$) s'établit dans la gaine cathodique c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique moyen intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique et de la pré-gaine. Le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée si bien que les ions positifs arrivent sur la cible avec une énergie cinétique $E_i = e \times (|V_b| + V_p)$. Au cours du choc que l'on peut qualifier d'élastique, ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Alors des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace inter-électrodes.

2.6.2. Effet magnétron

Un perfectionnement du dispositif plasma établi entre deux électrodes consiste à superposer, au voisinage de la cathode, un champ magnétique au champ électrique. Cet effet est obtenu en plaçant un ou plusieurs aimants permanents qui permettent aux électrons d'avoir des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes du champ magnétique (figure 26).

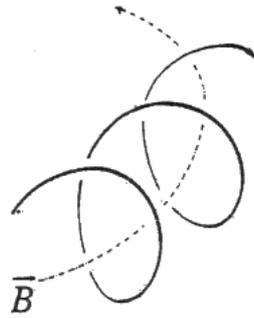


Figure 26. Trajectoire des électrons autour d'une ligne du champ magnétique \vec{B} .

Le parcours des électrons au voisinage de la cathode est allongé, ce qui augmente la probabilité de collision avec un atome neutre. Ce dispositif, dit à cathode magnétron, permet d'augmenter le nombre d'ions incidents donc la vitesse de dépôt. Il permet aussi de maintenir la décharge à de faibles pressions et ainsi d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. En contrepartie, les zones de pulvérisation étant très localisées sur la surface de la cible, l'érosion n'y est pas uniforme comme le montre la figure 27.

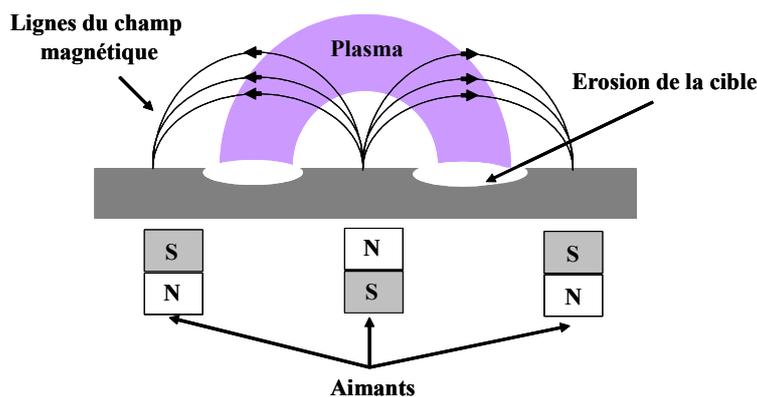


Figure 27. Coupe schématique d'une cathode magnétron

2.6.3. Pulvérisation réactive

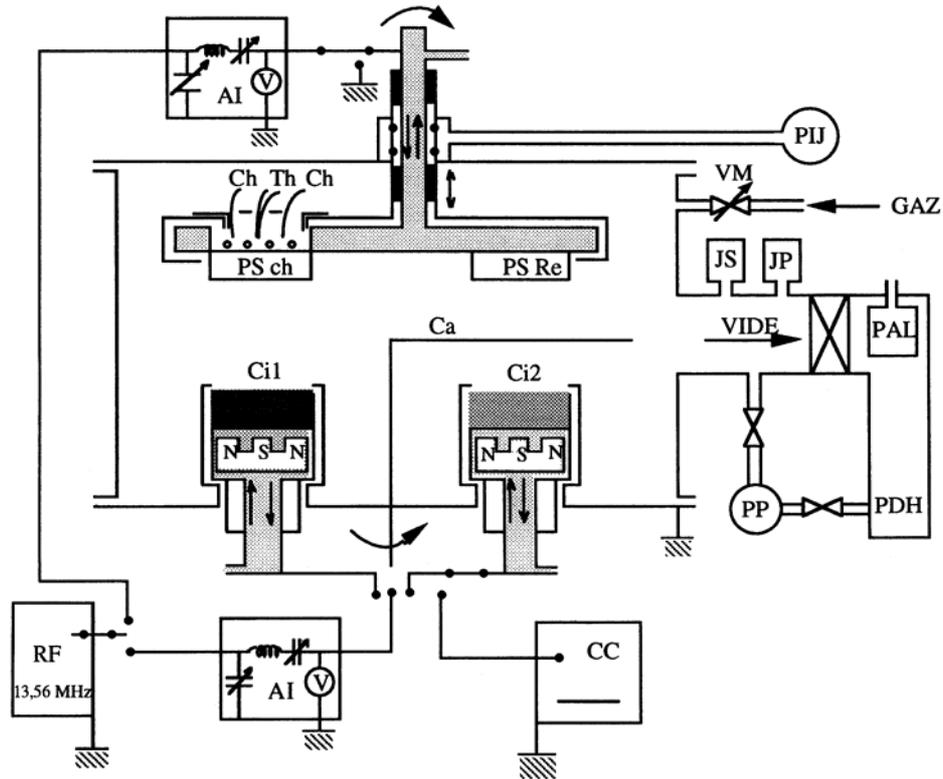
La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif dans le plasma de pulvérisation. Ce gaz réactif dépend évidemment du matériau que l'on désire déposer à partir du matériau cible utilisé. Par exemple, on utilise N_2 et NH_3 pour déposer des nitrures [69, 70], O_2 ou H_2O pour déposer des oxydes [71, 72] et des mélanges O_2/N_2 si on désire obtenir des oxynitrides [43-45]. Les électrons du plasma jouent alors un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz. Les espèces neutres, ainsi créées, réagissent avec les vapeurs métalliques provenant de la pulvérisation de la cible et viennent former le dépôt. Les espèces ioniques sont accélérées dans la gaine cathodique en fonction de la nature de leur charge. Elles peuvent se neutraliser à la surface de la cible ou s'incorporer dans le dépôt. Elles peuvent réagir avec la cible, ce qui entraîne la formation d'un composé et modifie le processus de pulvérisation. Ce phénomène sera détaillé dans le prochain chapitre.

3. Dispositif expérimental et conditions de dépôt

3.1. Appareillage

Nous avons utilisé comme dispositif de dépôt de couches minces d'oxynitride de silicium la station Alcatel SCM 450 dont le schéma de principe est présenté dans la figure 28. Ce dispositif est constitué de cinq parties :

- une enceinte de dépôt,
- un groupe de pompage,
- un dispositif d'introduction des gaz,
- un circuit d'alimentation électrique en radiofréquence,
- une armoire de commande munie d'un automate qui permet de gérer les diverses opérations à effectuer pour réaliser un dépôt.



AI : adaptateur d'impédance	PAL : piège à azote liquide
PIJ : pompe inter - joints	Ca : cache
Ch : système chauffant	Ci 1, Ci 2 : cibles
Th : Thermocouple	N, S : pôles des aimants
PS Ch : porte-substrat chauffant	PP : pompe primaire
PS Re : porte-substrat refroidi	PDH : pompe à diffusion d'huile
JP : jauge primaire	RF : générateur radiofréquence
JS : jauge secondaire	CC : générateur à courant continu

Figure 28. Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'étude du procédé réactif $Si-O_2-N_2$ et le dépôt de couches minces de SiO_xN_y .

A l'intérieur de l'enceinte de dépôt sont disposés :

- trois cathodes à effet magnétron planes et circulaires, de diamètre 100 mm;
- une cathode simple plane et circulaire, de diamètre 50 mm ;
- quatre postes porte-substrats, (trois postes sont refroidis et l'autre est chauffant) situés sur un plateau circulaire et réglable en hauteur et en rotation ; ceci permet d'amener le substrat en regard de la cathode choisie.
- un cache déplaçable situé entre les porte-substrats et les cathodes.

L'enceinte de dépôt est aussi munie d'un hublot permettant d'éclairer la fente d'entrée d'un spectroscope par l'intermédiaire d'une fibre optique.

Le groupe de pompage comporte une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire à diffusion d'huile ce qui permet d'atteindre un vide limite proche de 10^{-4} Pa. La pression à l'intérieur de l'enceinte était initialement mesurée à l'aide de jauges de types Pirani et Penning. Pour obtenir une meilleure reproductibilité des conditions opératoires, nous avons placé une jauge (Alcatel ACR 1000) près de la zone de pulvérisation.

Le système d'introduction des gaz est constitué de trois lignes munies de régulateurs de débit massique Hastings HPS 400 permettant de fournir des débits dans une gamme 0-20 sccm (standard centimeter cube per minute) pour les gaz argon, azote et oxygène.

Alimentation électrique de la décharge

Le circuit d'alimentation électrique est composé d'un générateur radiofréquence Alcatel ARF 601 (13,56 MHz) pouvant délivrer une puissance de 600 W sur une impédance de sortie de 50Ω . Ce générateur est relié à un adaptateur d'impédance qui permet d'ajuster et de maintenir l'impédance du circuit d'utilisation à 50Ω car le plasma a des caractéristiques qui varient en fonction de sa nature. Cet adaptateur est un filtre en L (figure 29) constitué d'une self-inductance fixe (L) et de deux condensateurs cylindriques variables (C1 et C2).

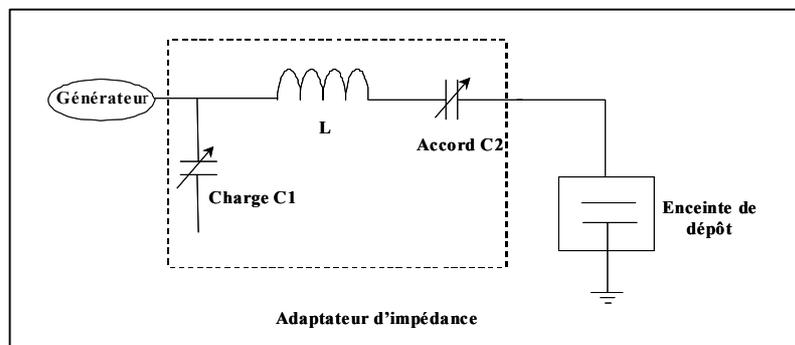


Figure 29. Description de l'adaptateur d'impédance.

L'adaptation est faite en ajustant les condensateurs de façon à obtenir le signal réfléchi minimal au niveau du générateur r.f. Ce système permet de corriger les dérives d'impédance au cours de la mise en œuvre de la pulvérisation cathodique. On peut aussi noter que le générateur peut être connecté au porte-substrat, au lieu de la cible, ce qui permet de le décaper ou de le traiter par un plasma réactif.

3.2. Conditions expérimentales

L'étude du procédé réactif de pulvérisation réactive et la réalisation des couches minces d'oxynitrides de silicium concernent la pulvérisation cathodique radiofréquence réactive à effet magnétron à partir d'une cible de silicium de diamètre 100 mm, d'épaisseur 6 mm et de pureté 99,99%. La distance cible-substrat est maintenue constante à 90 mm. La cible est pulvérisée sous atmosphère réactive constituée à partir d'un mélange argon-azote-oxygène. Les pressions totales (donc le débit des trois gaz), la puissance de la décharge varient de façon à contrôler le procédé réactif et obtenir un matériau avec une large gamme de composition allant du nitrure à l'oxyde de silicium.

Les couches minces sont déposées sur différents substrats choisis en fonction de l'étude envisagée :

- des lames de verre pour la détermination des vitesses de dépôt et les caractéristiques électriques,
- des plaques de carbone vitreux pour l'analyse en composition,
- des plaquettes de silicium pour l'étude de la structure,
- des pastilles de quartz pour les mesures optiques

Avant de déposer les couches minces d'oxynitrides de silicium, nous allons étudier le procédé de pulvérisation d'une cible de silicium sous atmosphère doublement réactive. Nous allons, plus précisément, nous intéresser au plasma qui constitue la source de croissance des films. Le suivi des caractéristiques de la phase gaz se fera par la spectroscopie d'émission optique. Le prochain chapitre sera consacré à l'étude de la stabilité du système silicium-oxygène-azote et à la détermination des conditions de dépôts optimales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" Clarendon Press-Oxford-4eme ed. **1975**.
- [2] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Si/xtal.html>.
- [3] J. Viard, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II **1996**.
- [4] P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII: Silicium".
- [5] E. Ritter, *Appl. Optics* **1976**, 15, 2318.
- [6] M. Bensouda, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I **1989**.
- [7] L. Pinard, J. M. Mackowski, *Thin Solid Films* **1998**, 333, 126.
- [8] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices" 2nd edition, Ed John Wiley & sons **1981**.
- [9] "Engineering property data on selected ceramics" Vol I, II, III, MCIC-HB-07 **1987**.
- [10] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 164.
- [11] A. C. Wright, B. Bachra, T. M. Brunier, R. N. Sinclair, L. F. Gladden, R. L. Portsmouth, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 150, 69.
- [12] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3841.
- [13] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 162.
- [14] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **1979**, 33, 131.
- [15] S. C. Bayliss, S. J. Gurman, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 127, 174.
- [16] I. Ohdomari, Y. Yamakoshi, T. Kameyama, H. Akatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 89, 301.
- [17] N. Umesaki, N. Hirosaki, K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 150, 120.
- [18] W. A. P. Claassen, H. A. J. T. v. d. Pol, A. H. Goesman, A. E. T. Kuiper, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 1458.
- [19] V. S. Nguyen, W. A. Lanford, A. L. Rieger, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 970.
- [20] A. Hashimoto, M. Kobayashi, T. Kamijoh, H. Takano, M. Sakuta, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 1464.
- [21] J. Viard, R. Berjoanb, J. Duranda, *J. Europ. Cer. Soc.* **1997**, 17, 2001.
- [22] J. M. Mackowski, L. Pinard, L. Dognin, P. Ganau, B. Lagrange, C. Michel, M. Morgue, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 151, 86.
- [23] C. K. Wong, H. Wong, C. W. Kok, M. Chan, *J. Cryst. Growth* **2006**, 288, 171.

- [24] A. R. Chauhan, G. Bhatt, A. D. Yadav, S. K. Dudev, T. K. Gundu-Rao, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2003**, 212, 451.
- [25] M. A. El-Oyoun, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Solid-State Electronics* **2003**, 47, 1669.
- [26] H. Matsumara, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 3612.
- [27] E. Paloura, K. Nauka, J. Lagowsky, H. C. Gatos, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 97.
- [28] Y. Cros, N. Jaffrezic-Renault, J. M. Chovelon, J. J. Fombon, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 507.
- [29] J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, Y. Cros, J. J. Fombon, M. I. Baraton, P. Quintar, *Sensors and Actuators B4* **1991**, 385.
- [30] A. K. Gaiind, E. W. Hearn, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 139.
- [31] A. E. T. Kuiper, S. W. Koo, M. Habraken, Y. Tamminga, *J. Vac. Sci. Tec. B* **1983**, 1, 62.
- [32] M. Modreanu, N. Tomozeiu, P. Cosmin, M. Gartner, *Thin Solid Films* **1999**, 337, 82.
- [33] M. C. Poon, C. W. Kok, H. Wong, P. J. Chan, *Thin Solid Films* **2004**, 462-463, 42.
- [34] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, *Thin Solid Films* **2002**, 402, 154.
- [35] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 8171.
- [36] R. K. Pandey, L. S. Patil, J. P. Bange, D. R. Patil, A. M. Mahajan, D. S. Patil, D. K. Gautam, *Optical Materials* **2004**, 25, 1.
- [37] W. Bohne, J. Rohrich, A. Schopke, B. Selle, I. Sieber, W. Fuhs, A. del-Prado, E. San-Andrés, I. Màrttil, G. González-Díaz, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2004**, 217, 237.
- [38] L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *J. Elec. Spectr. Rel. Phen.* **1995**, 72, 97.
- [39] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach, K. Goedicke, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 180-181, 616.
- [40] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 330.
- [41] K. C. Mohite, Y. B. Khollam, A. B. Mandale, K. R. Patil, M. G. Takwale, *Materials Letters* **2003**, 57, 4170.
- [42] K. Wasa, S. Hayakawa, **1991**, Handbook of Sputter Deposition Technology.
- [43] M. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, "Thermal plasma, fundamentals and applications", Plenum Press New York **1994**, 1.
- [44] J.-L. Delacroix, A. Bers, "Physique des plasma", InterEdition, CNRS Edition **1994**.

- [45] C. Pedoussat, Thèse Université Toulouse **1999**.
- [46] I. Revel, Thèse Université de Toulouse III **1999**.
- [47] J. W. Cuthbertson, W. D. Langer, R. W. Motley, *J. Nucl. Materials* **1992**, 196-198, 113.
- [48] H. F. Winters, H. Coufal, C. T. Rettner, D. S. Bethune, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 6240.
- [49] P. Sigmund, "Sputtering by particle bombardment", Springer-Verlag, New-York **1981**.
- [50] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139.
- [51] J. F. Ziegler, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2004**, 219-220, 1027.
- [52] O. Durand-Drouhin, *Thèse Université d'Amiens* **2001**.
- [53] H. H. Andersen, H. L. Bay, Dans "Sputtering by particle bombardement", Edité par R. Behrish, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New-York **1981**.
- [54] L. Combadière, Thèse Université de Limoges **1992**.
- [55] S. R. Kasi, H. Kang, C. S. Sass, J. W. Rabalais, *Surf. Sci. Reports* **1989**, 10, 1.
- [56] L. I. Maissel, "The deposition of thin films by cathode sputtering", dans *Physics of thin films*, publié par G. Hass et R. Thum, New York **1971**, 3, 61.
- [57] G. Blaise, dans Journées d'études "Oléron 87", éditeur scientifique GRECO 57 [CNRS SPI] Publishing **1987**, 259.
- [58] G. Blaise, C. Coudray, "Le vide, les couches minces" édité par la Société Française de Vide **1984**, 224, 70.
- [59] H. Oechner, *Appl. Phys.* **1975**, 8, 185.
- [60] K. Wehner, G. S. Anderson, dans "Handbook of Thin Solid Films Technology", Edité par L. I. Maissel et R. Glang, Mac. Graw Hill, New-York **1970**.
- [61] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **1969**, 184, 383.
- [62] G. K. Wehner, D. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 177.
- [63] H. Patterson, D. H. Tomlin, *Proc. Roy. Soc.* **1962**, 265, 474.
- [64] J. A. Montes-de-Oca, *Thèse Université de Bordeaux I* **2002**.
- [65] B. A. Movchan, S. V. Demchisin, *Fiz. Met. Metalloved* **1969**, 28, 653.
- [66] J. A. Thornton, *Annual Rev. Mater. Sci.* **1977**, 7, 239.
- [67] B. Mebarki, Thèse Université Toulouse **1997**.
- [68] G. Turban, in *Interaction plasma froid matériaux : journées d'études "Oléron 87"*, Les éditions de physique **1987**, 79.
- [69] M. Vila, C. Prieto, J. Garcia-Lopez, M. A. Respaldiza, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2003**, 2, 199.
- [70] W. Xu, T. Fujimoto, I. Kojima, *Thin Solid Films* **2001**, 394, 109.

- [71] W. K. Choi, K. K. Hau, W. K. Chin, *Thin Solid Films* **1999**, 343- 344, 108.
- [72] S. Iwamori, Y. Gotoh, K. Moorthi, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 166, 63.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA STABILITE DE LA PULVERISATION REACTIVE

1. INTRODUCTION

La pulvérisation réactive, procédé d'élaboration que nous avons choisie et présentée de manière générale dans le chapitre précédent, permet d'agir sur de nombreux paramètres. Par exemple, après avoir fixé la nature de la cible, et des gaz réactifs, on peut encore intervenir sur les puissances surfaciques, la pression et la composition du mélange réactif. Ceci fournit la possibilité d'élaborer des dépôts très variés mais en contrepartie exige un parfait contrôle de tous les paramètres d'élaboration si on veut réaliser de manière reproductible des couches de qualité déterminée. On peut aussi rencontrer des phénomènes d'instabilité et de pollution de la surface de la cible. De tels phénomènes se traduisent par des modifications du plasma qui entraînent d'importants changements des caractéristiques de pulvérisation comme l'intensité lumineuse de la décharge, la tension de la cathode...[1]. Bien évidemment, ceci influence la nature et les propriétés des dépôts.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été effectués pour interpréter les phénomènes inhérents ou non à la pulvérisation réactive [2-13]. En raison de la complexité et la diversité des procédés d'élaboration des films minces, de telles études restent encore d'actualité. Différents mécanismes ont été décrits, en fonction du matériau et du procédé utilisés ; leurs interprétations sont très nombreuses [14-18]. Néanmoins, des raisonnements plus ou moins similaires permettent de prédire les domaines d'instabilité, couramment rencontrés en pulvérisation réactive.

Nous allons débiter ce chapitre par la présentation des mécanismes qui, en pulvérisation réactive, conduisent à une pollution de la cible puis nous développerons ce qui concerne le système silicium-argon-azote-oxygène. Nous examinerons ensuite la spectroscopie d'émission optique dans le cadre de l'analyse du plasma et du contrôle du procédé de dépôt. Enfin, nous exposerons nos résultats expérimentaux et nous déduirons les conditions de pulvérisation favorables pour l'élaboration de couches minces d'oxynitride de silicium de qualité.

2. PRESENTATION DU PROBLEME

Le phénomène d'instabilité est inhérent à la technique de pulvérisation réactive à la fois pour les décharges en courant continu (d.c.) et en radiofréquence (r.f.) [19-23]. Il est la conséquence d'un phénomène d'hystérésis indésirable dû à la compétition entre deux processus compétitifs :

- la pulvérisation de la surface de la cible par le bombardement des ions incidents,
- la contamination de la surface de la cible produite par les constituants du réactif.

Pour simplifier, supposons que la cible soit constituée d'un seul élément, ce sera le silicium dans notre cas.

La pollution d'une cible métallique simple est le résultat de la formation d'un composé stœchiométrique (oxyde, nitrure, carbure, sulfure ...) à sa surface. Ceci conduit à d'importantes modifications des caractéristiques de la décharge car la pulvérisation passe d'un mode simple (cible pure) ou régime de pulvérisation élémentaire (RPE) à celui d'un composé stœchiométrique ou régime de pulvérisation de composé (RPC) [1]. Lors de ce changement, on observe souvent un domaine instable qui se manifeste par une évolution non linéaire du système. Plus précisément, on obtient une boucle d'hystérésis pour certains paramètres ou certaines caractéristiques de la décharge quand le débit du gaz réactif augmente puis diminue. A titre d'exemple, la figure 1 montre la formation de la zone instable lors du suivi de la variation de la pression.

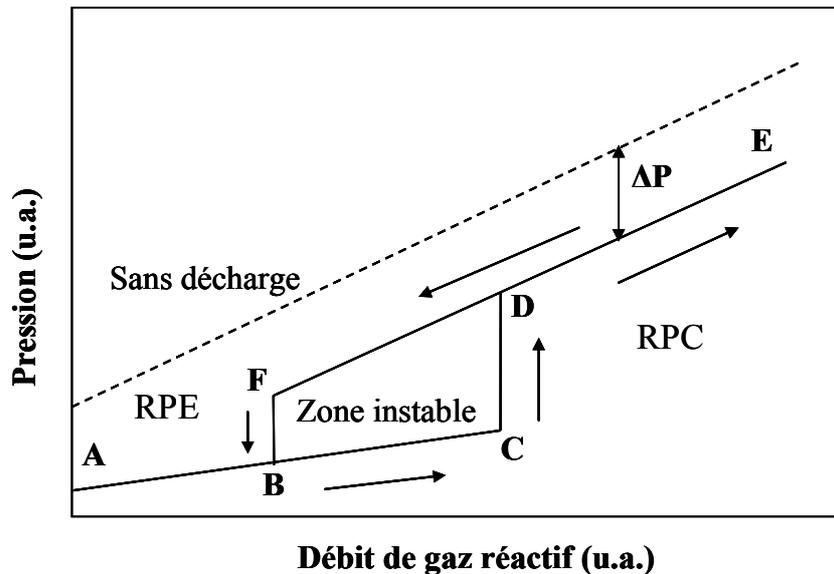


Figure 1. Représentation schématique de l'évolution de la pression en fonction du débit du gaz réactif.

La boucle est représentative des deux états du système avec des transitions rapides entre les deux modes. Les variations négligeables de la pression (A-C), lorsque le débit de gaz réactif introduit augmente, correspondent à une cible restée pure, le gaz réactif ne réagit pas sur la cible mais dans la phase gazeuse, sur les substrats et les parois, sa fraction éventuellement excédentaire étant évacuée par le groupe de pompage. Pour un même débit de gaz, la pression est inférieure à celle qui s'établirait en l'absence de décharge. C'est le régime de pulvérisation élémentaire. Pour des débits de gaz réactif supérieurs à un débit critique (point C dans la figure 1), les espèces réactives réagissent très rapidement avec la cible pour former un composé superficiel stable. Ce régime de pulvérisation du composé, se traduit par une brusque augmentation de la pression (C-D) puisque le gaz réactif ne réagit que très partiellement. Corrélativement, il y a une diminution importante de la vitesse de dépôt si le composé a un taux de pulvérisation plus faible que celui de la cible pure. La concentration du dépôt constituant de la cible pure subit une discontinuité pour atteindre sa valeur limite qui correspond à celle du composé stoechiométrique le plus riche. La transition entre les modes de pulvérisation se produit à des débits de gaz réactif différents, selon qu'on augmente ou qu'on diminue l'apport en gaz réactif. Les parties CD et FB de la courbe définissent ainsi un domaine d'hystérésis d'autant plus large et abrupt que la différence entre les taux de pulvérisation de la cible pure et de la cible contaminée est grande.

Examinons plus en détail les deux principaux phénomènes à l'origine de la pollution de la surface d'une cible : l'implantation et la chimisorption des espèces réactives.

2.1. Les phénomènes d'implantation

Plusieurs travaux [24-26] montrent que l'implantation des ions, atomes ou molécules du gaz réactif dans le matériau cible joue un rôle important et explique, de façon non exhaustive, les phénomènes. Depla et al. [27] ont proposé un modèle pour estimer la concentration des ions réactifs implantés en tenant compte de trois voies d'implantation possibles :

- un composé stoechiométrique stable est formé par réaction chimique entre les ions implantés et le matériau cible,
- les éléments implantés peuvent aussi rester à l'intérieur de la cible comme atomes inactifs,
- les atomes de gaz réactif peuvent se recombinaison et diffuser à l'intérieur de la cible.

L'implantation d'espèces réactives a pour conséquence de réduire la surface de la cible pure pulvérisée. Ceci conduit, dans un premier temps, à la diminution de la quantité de gaz réactif consommé par les vapeurs du matériau cible mais aussi par voie de conséquence, à l'augmentation du taux d'implantation. Un effet d'avalanche peut alors se déclencher et provoquer la modification complète du mode de pulvérisation. Ceci produit d'importants changements dans les caractéristiques de la décharge réactive.

2.2. Les phénomènes de chimisorption et de piégeage

Au cours du processus de pulvérisation réactive, des particules de gaz réactif sont consommées par les vapeurs du matériau pulvérisé. Ce phénomène appelé piégeage ou effet « getter » est généralement décrit par la chimisorption du gaz réactif sur le matériau déposé sur le substrat et les parois de l'enceinte [28]. Cette réaction peut aussi avoir lieu à la surface de la cible mais à cet endroit, elle est en compétition avec le processus de pulvérisation. Elle peut devenir prédominante quand le flux de gaz réactif injecté dépasse le flux consommé par piégeage. La formation, à la surface de la cible, d'un composé stoechiométrique de moindre efficacité de pulvérisation réduit la vitesse d'érosion de la cible. Comme précédemment, ceci peut produire un effet d'avalanche et modifier considérablement le processus de pulvérisation.

Depla et al. [29] considèrent que, bien que l'effet de piégeage soit important, la chimisorption à elle seule ne peut pas expliquer les conséquences du phénomène d'instabilité du système Al-O₂. Ils proposent de tenir aussi compte de l'implantation des ions réactifs [30].

D'une manière générale, la cible peut être constituée par un composé et le gaz réactif peut avoir plusieurs constituants [31]. Nous allons nous intéresser aux systèmes de pulvérisation réactive d'une cible de silicium.

3. PULVERISATION REACTIVE D'UNE CIBLE DE SILICIUM

3.1. Pulvérisation en présence d'un seul gaz réactif

Nous résumons ici les travaux concernant les systèmes silicium-oxygène et silicium-azote. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, la différence de réactivité du silicium se traduit par des seuils critiques de débit de gaz réactif différents. C'est ce que montrent de nombreuses études dont certaines sont mentionnées ci-après.

Seifarth et al. [32] ont montré, par la spectroscopie d'émission optique, que dans leurs conditions de travail, il faut moins de 10% d'oxygène dans l'argon pour que soit maintenu un régime de pulvérisation élémentaire. Pour Chau et al. [33] qui travaillent en courant continu, un taux d'oxygène de 5 % est suffisant pour passer en régime de pulvérisation d'un composé.

L'empoisonnement d'une cible de silicium par l'azote est obtenu par une concentration nettement supérieure à celle de l'oxygène. En travaillant en courant continu, cette fraction critique d'azote a été estimée à 0,20 par Depla et al.[34] et à 0,24 par Mientus et Ellmer [35]. En radiofréquence, Serikawa et Okamoto [22, 36] ont pu garder un régime élémentaire jusqu'à une concentration d'azote de 0,6.

3.2. Pulvérisation en présence de deux gaz réactifs

Ce cas de figure est rencontré lorsqu'il s'agit de déposer des composé ternaires (oxynitride, carbonitride...). C'est un système très complexe car le contrôle du procédé va dépendre de la réactivité de chaque gaz vis-à-vis de la cible et de la compétition qui s'établit entre les deux gaz réactifs.

Comme la littérature rapporte très peu de travaux concernant la pulvérisation utilisant deux gaz réactifs, considérons momentanément le système titane-oxygène-azote. Carlsson et al. [37] et Barankova et al. [38] ont pu déterminer l'effet de chaque gaz sur l'évolution du domaine d'instabilité. Par une modélisation, ils ont confirmé que l'introduction d'un second gaz réactif affecte la pression partielle de l'autre gaz réactif. Ils définissent alors un phénomène de « piégeage » produisant une pollution de la cible irréversible en faisant varier uniquement le débit de l'un des deux gaz réactifs. N. Martin [31] a confirmé ce résultat et a décrit la boucle d'hystérésis du système en agissant uniquement sur le débit d'un des deux gaz réactifs [39]. Le contrôle de la pulvérisation réactive par celui de la pression partielle de l'un ou des deux gaz réactifs, a aussi été mis en œuvre par Sproul et al. [40].

En ce qui concerne le système silicium-oxygène-azote, Carter et al. [41] ont suivi l'évolution de la pression partielle en augmentant le débit de l'azote à débit d'oxygène fixe. Ils ont noté une brusque augmentation de cette pression à des débits critiques d'azote variables selon le débit d'oxygène initialement introduit. En effet, l'oxygène maintenait le système dans un état d'instabilité en formant une couche d'oxyde à la surface de la cible de silicium. La pollution de la cible se produisait à des débits d'azote d'autant moins importants que le débit initial d'oxygène était grand. En suivant les variations du potentiel de la cathode, les auteurs ont confirmé que la surface de la cible était recouverte par un oxyde de silicium. Ils ont aussi prouvé qu'un contrôle de la pression partielle des deux gaz permet d'éviter l'instabilité du système.

3.3. Stabilisation et contrôle de la pulvérisation réactive

Si l'on résume les données de la littérature que nous avons présentées succinctement ci-dessus [31, 37-42], on constate que pour stabiliser la pulvérisation cathodique réactive, il est important de contrôler les débits et les pressions partielles des deux gaz réactifs. Quelques aménagements apportés au dispositif expérimental pourraient éviter la pollution de la surface de la cible. Deux possibilités paraissent intéressantes :

- la première solution est de localiser le gaz réactif au voisinage du substrat en le faisant arriver dans cette zone et en introduisant une cloison entre le substrat et la cible. Ce procédé est largement utilisé [43-52] bien qu'il nécessite des arrangements importants. On peut ainsi retarder, voire éliminer, la pollution de la cible, la cloison pouvant d'ailleurs jouer le rôle de piège de gaz réactif. Cette solution a l'inconvénient de diminuer considérablement la vitesse de dépôt.
- une autre solution consiste à introduire le gaz réactif en mode pulsé [52-55]. Comme la cible est pulvérisée alternativement par le gaz neutre et le mélange réactif, elle se maintient entre le régime élémentaire et le régime de composé. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle nécessite une mise au point délicate pour assurer l'homogénéité et la reproductibilité de la composition du dépôt.

En raison des difficultés que nécessite la mise en œuvre de telles solutions sur le dispositif de pulvérisation qui nous a été confié, nous avons maintenu celui-ci dans sa configuration présentée dans le chapitre précédent et nous avons porté notre attention sur son optimisation pour le procédé de pulvérisation réactive. Pour cela, nous avons suivi, en fonction des conditions expérimentales, l'évolution d'un certain nombre de paramètres tels que :

- le potentiel d'autopolarisation de la cible,
- la pression totale à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation,
- l'intensité des raies d'émission des espèces présentes dans le plasma,
- la température électronique.

Comme le plasma est la source génératrice des espèces qui vont constituer le dépôt, il est très intéressant, voire nécessaire, d'analyser cette phase. Les informations peuvent être fournies par une sonde électrostatique, la spectrométrie de masse et la spectroscopie d'émission optique. C'est cette dernière technique qui va servir de support pour l'étude de notre système réactif.

4. ANALYSE DU PLASMA PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE

Les analyses spectroscopiques permettent, par l'observation de transitions optiques atomiques ou moléculaires, de déterminer un certain nombre de grandeurs caractéristiques des plasmas de décharge, comme :

- la nature et la densité de certaines espèces (atomes, molécules ou radicaux), neutres ou ionisées, dans leur état fondamental ou excité,
- la température de ces espèces et/ou leur énergie (température du gaz, température vibrationnelle, température rotationnelle, énergie de translation),
- certaines grandeurs physico-chimiques caractérisant le plasma (ex. énergie des électrons) de la décharge et les interactions plasma-surface de la cathode [56].

Pour contrôler les procédés à plasma luminescent, les mesures peuvent être faites in situ et les résultats obtenus en temps réel [57]. Elle peuvent se classer en deux catégories : celles par émission et celles par absorption. Dans la première catégorie, la lumière émise par le plasma est observée directement ; il s'agit essentiellement de l'émission optique et des diagnostics dérivés tels que l'actinométrie. Dans la deuxième catégorie, on utilise une source de lumière extérieure et on observe la lumière transmise à travers le plasma, ce qui permet de corrélérer la lumière observée à la composition du plasma.

L'analyse par spectroscopie d'émission optique (SEO) offre de nombreux avantages. C'est une technique efficace et non perturbatrice qui permet, d'une part, d'identifier les espèces générées dans le plasma et d'autre part, de suivre l'évolution de celles-ci en fonction des différentes conditions expérimentales. Concrètement, la détermination de la position et de

l'intensité des raies d'émission des espèces génératrices de la couche mince vont nous permettre une analyse à la fois qualitative et quantitative de la phase plasma. Nous pourrions aussi estimer l'énergie moyenne des électrons communément appelée température électronique. Avant de présenter les résultats expérimentaux et de les interpréter, il est utile de faire quelques rappels théoriques.

4.1. Processus d'excitation

Le peuplement des états excités d'un atome X s'effectue par l'intermédiaire de collisions inélastiques entre ce dernier et les autres particules présentes dans le plasma (électrons, ions, atomes excités...). Les processus qui interviennent dans la formation d'un niveau excité à l'échelle atomique sont représentés dans la figure 2 [58, 59].

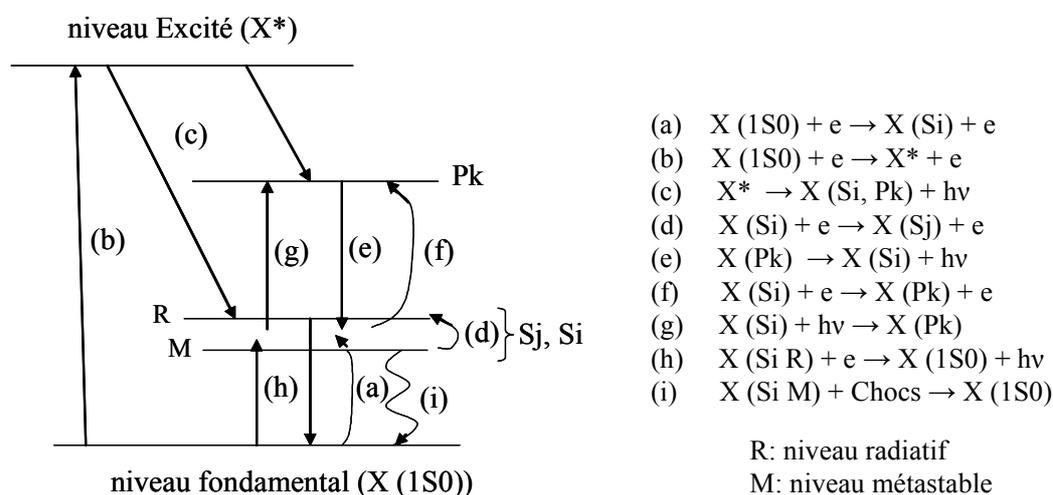


Figure 2. Schéma simplifié des processus de création et de perte des niveaux atomiques excités.

Entre autres phénomènes, on peut citer l'excitation électronique (a), (b), (d), (f), la désexcitation radiative (c), (e), (h) et le phénomène de réabsorption (g), (h). La désexcitation des niveaux métastables (ce sont des niveaux qui ne vérifient pas les règles de sélection) se fait par une collision, soit avec les parois du réacteur, soit avec un autre atome, molécule ou électron ; on a alors transfert d'énergie.

Des études menées par Ranson [60] ont montré que le processus dominant pour le peuplement de l'état excité est l'excitation par les collisions électroniques à partir de l'état fondamental de l'espèce considérée. Un autre type de collision susceptible de peupler des niveaux excités est l'excitation directe ou échange de charge par collision ion-neutre [61] :



Dans le cas d'un plasma à basse pression et faiblement ionisé, seule l'excitation par collision électronique de l'état fondamental de l'atome X conduit au peuplement du niveau d'énergie (i) (le peuplement par dissociation de la molécule peut être négligé). Ce niveau d'énergie se dépeuple vers un niveau de plus faible énergie (j) par émission d'un photon visible ou ultraviolet.

4.2. Spectres d'émission optique des principales espèces de la décharge étudiée

Les principales réactions, liées aux collisions électron-atome ou électron-molécule, ont lieu dans la zone de lumière négative et conduisent à l'excitation, l'ionisation, et la dissociation des espèces plasmagènes. L'ionisation est due principalement aux électrons rapides émis par la cathode lors de son bombardement et accélérés dans la gaine cathodique. Ce sont les électrons provenant de l'ionisation du gaz qui, principalement, sont à l'origine des excitations. Dans le cadre de la pulvérisation d'une cible de silicium à l'aide d'un plasma argon-oxygène-azote, les principales réactions donnant naissance aux différentes espèces sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1. Principales réactions dans le système silicium-argon-azote-oxygène.

Atome	Type de réaction	Réaction	Energie (eV)
Argon	Excitation	$\text{Ar} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ar}^* + \text{e}^-$	11,55
	Ionisation	$\text{Ar} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2 \text{e}^-$	15,76
Oxygène	Excitation	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^* + \text{e}^-$	1,63
		$\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^* + \text{e}^-$	4,19
	Ionisation	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{e}^-$	12,06
		$\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^+ + 2\text{e}^-$	13,61
	Dissociation	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O}^-$	4,9
		$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{e}^-$	9,97
Azote	Excitation	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^* + \text{e}^-$	11
		$\text{N} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^* + \text{e}^-$	10
	Ionisation	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}^-$	15,7
		$\text{N} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^+ + 2\text{e}^-$	14,5
	Dissociation	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + \text{e}^-$	23,65
		$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{e}^-$	> 10
Silicium	Excitation	$\text{Si} + \text{e}^- \rightarrow \text{Si}^* + \text{e}^-$	4,9
	Ionisation	$\text{Si} + \text{e}^- \rightarrow \text{Si}^+ + 2 \text{e}^-$	8,15

La figure 3 présente le diagramme d'énergie potentielle de l'argon dans lequel sont représentées les transitions radiatives et les différentes transitions [62].

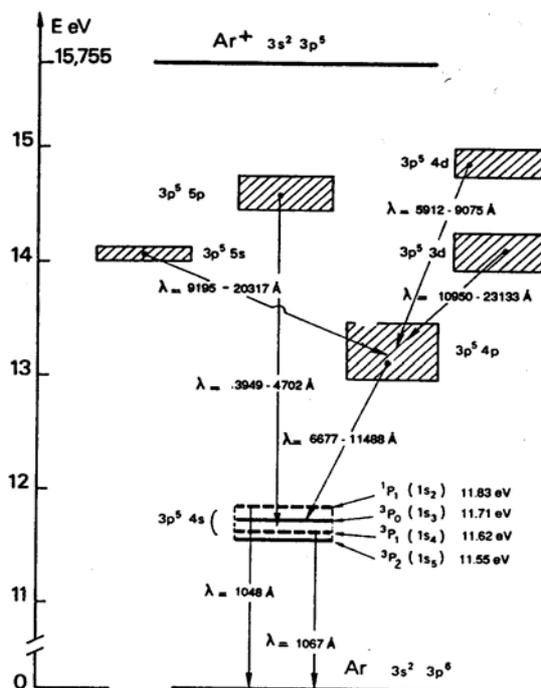


Figure 3. Diagramme d'énergie de l'argon [62].

Les diagrammes des niveaux d'énergie d'excitation et d'ionisation pour l'azote et l'oxygène sont montrés dans la figure 4.

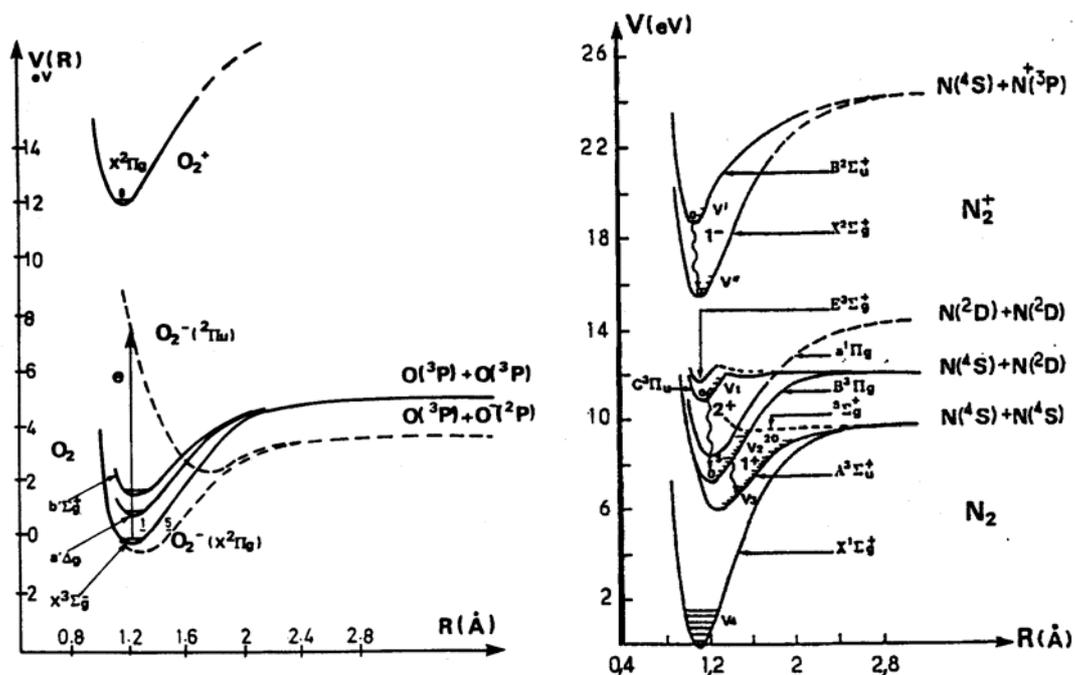
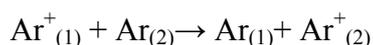
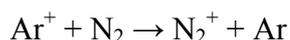
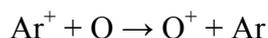
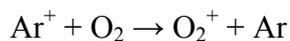


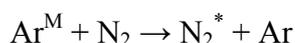
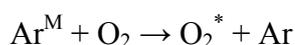
Figure 4. Diagramme des niveaux d'énergie d'excitation de l'oxygène et de l'azote [62].

Toutes les espèces présentes dans le plasma ne sont pas issues de collisions électrons-atomes ou électrons-molécules. Les collisions entre atomes et/ou molécules ont une participation non négligeable dans la création des nombreuses entités neutres, excitées et ionisées. Parmi les collisions entre molécules et atomes, on peut citer :

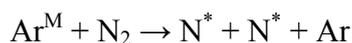
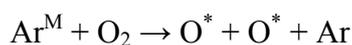
- les collisions avec transfert de charge entre espèces



- les collisions avec désexcitation de l'argon métastable Ar^M



- les dissociations de molécules par l'argon métastable Ar^M



Ces quelques réactions décrivent partiellement la complexité du milieu réactionnel qui peut être considéré comme une véritable boîte noire. Après une étude détaillée de la totalité du spectre d'émission (200-1000 nm) permettant un repérage et une identification des principales raies d'émission, nous avons choisi de suivre l'évolution des raies les plus intenses et représentatives des espèces générées dans le plasma. Leurs positions, ainsi que les transitions électroniques dont elles sont issues, sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Position et transitions électroniques des raies étudiées

Elément	Longueur d'onde	Configuration	Transition
Silicium	Si^* : 251,6	$3s^2 3p^2 - 3s^2 3p 4s$	$^3\text{P} - ^3\text{P}^0$
Argon	Ar^+ : 641,7	$3s^2 3p^4 3d - 3s^2 3p^4 4p$	$^2\text{P} - ^2\text{P}^0$
	Ar^* : 696,5	$3s^2 3p^5 4s - 3s^2 3p^5 4p$	$^2\text{P}_{3/2}^0 - ^2\text{P}_{1/2}^0$
	Ar^* : 703,0	$3s^2 3p^5 4p - 3s^2 3p^5 6s$	$^2\text{P}_{5/2}^0 - ^2\text{P}_{3/2}^0$
	Ar^* : 706,7	$3s^2 3p^5 4s - 3s^2 3p^5 4p$	$^2\text{P}_{3/2}^0 - ^2\text{P}_{3/2}$
Oxygène	O^* : 844,6	$2s^2 2p^3 3s - 2s^2 2p^3 3p$	$^3\text{S}^0 - ^3\text{P}$
Azote	N^* : 661,1	$2s^2 2p^2 3p - 2s^2 2p^2 5d$	$^2\text{P}^0 - ^2\text{D}$
	N_2^* : 357,6	$\text{B}^3\text{P}_i/\text{g} - \text{C}^3\text{P}_i/\text{u}$	

La figure 5 donne un exemple de spectres d'émission optique obtenus pour un plasma d'argon-oxygène-azote pulvérisant une cible de silicium en opérant dans les conditions suivantes :

- flux d'argon = 3,5 sccm,
- flux d'oxygène = flux d'azote = 0,75 sccm,
- puissance surfacique = 3,18 W.cm⁻².

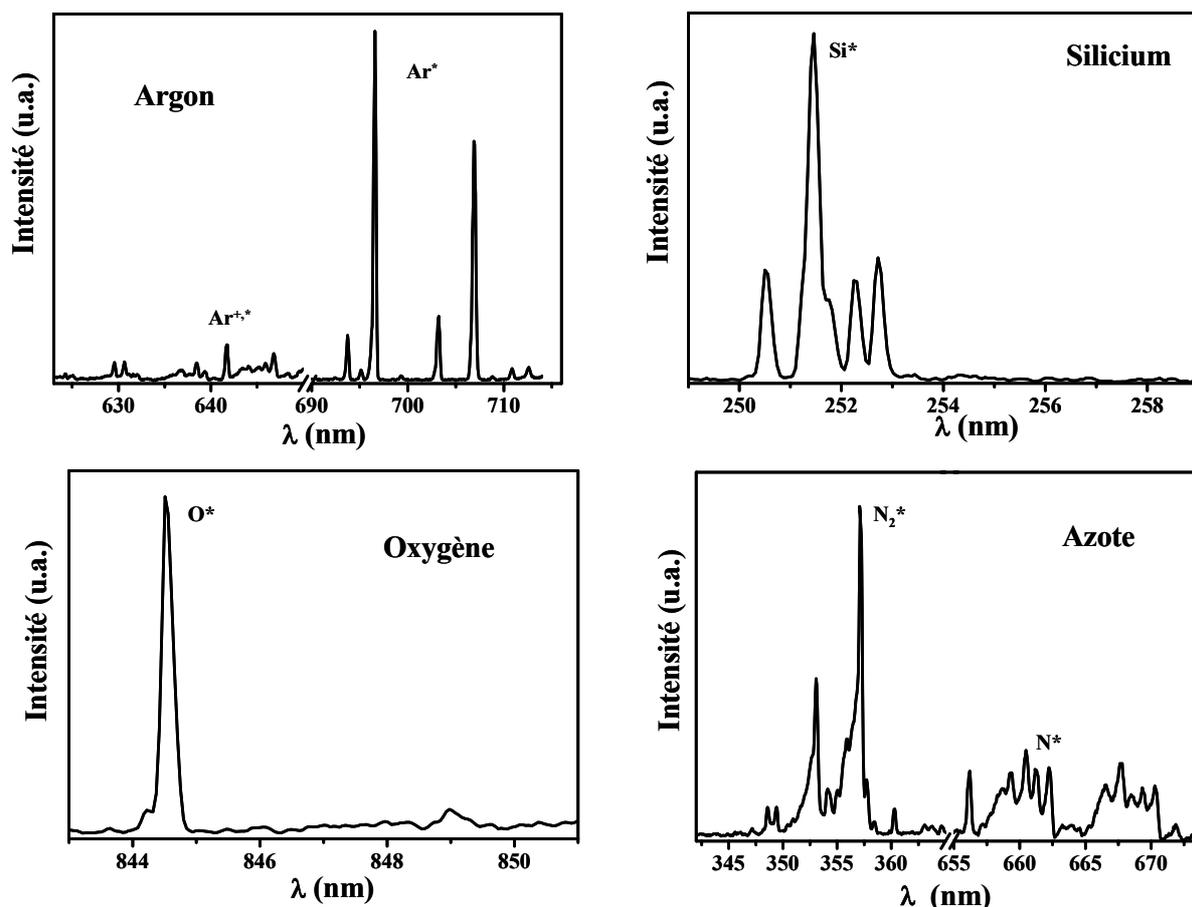


Figure 5. Raies d'émission d'argon, silicium, oxygène et azote choisies pour l'étude du système de pulvérisation de la cible de silicium pulvérisée sous plasma réactif d'argon-oxygène-azote.

Si la position des raies d'émission est fondamentale pour définir la nature des espèces présentes dans le plasma, la mesure de l'intensité de celles-ci et le suivi de leurs évolutions, en fonction des divers paramètres de dépôt, est tout aussi nécessaire. C'est cette mesure qui permet de remonter aux concentrations des différentes espèces et d'estimer l'énergie moyenne des électrons de la décharge, encore appelée température électronique.

4.3. Détermination des températures électroniques

Quand les règles de sélection le permettent, le dépeuplement de l'état excité se fait par une transition radiative [63]. Le passage d'un électron du niveau émetteur p d'intensité I_p à un niveau q d'énergie inférieure E_q , s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie : $h\nu_{pq} = E_p - E_q$ (figure 6). Cette émission spontanée par désexcitation a une importance qui est fonction de la probabilité A_{pq} de la transition $p \rightarrow q$.

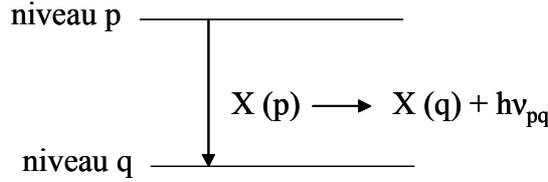


Figure 6. Processus d'émission spontanée d'un photon

L'expression de l'intensité lumineuse d'une raie relative à une transition radiative pour un atome X est donnée par la relation [64] :

$$I_X = [X_p^*] R_{pq} h\nu_{pq} A_{pq} d\Omega'$$

$d\Omega'$ est l'angle solide à l'intérieur duquel l'intensité lumineuse du plasma est détectée (valeur fixée par l'appareillage). A_{pq} et R_{pq} sont, respectivement, la probabilité de transition et la réponse spectrale de l'appareillage ; $[X_p^*]$ est la concentration de l'espèce X à l'état excité p . Si on suppose que le niveau émetteur est peuplé de façon directe par impact électronique, le terme $[X_p^*]$ est donné par l'expression suivante :

$$[X_p^*] = [X_p] N_e \tau K_{exc}^e$$

où N_e est la densité électronique, $[X_p]$ la concentration de l'atome X considéré, τ est la durée de vie de l'état excité p . K_{exc}^e est le coefficient d'excitation électronique ; c'est un paramètre permettant de caractériser le peuplement de l'état excité. Sa valeur est obtenue par intégration, de l'énergie de seuil d'excitation E_{exc} jusqu'à l'infini, de la distribution en énergie des électrons $f(E)$ et de la section efficace d'excitation de l'espèce considérée $[X_p^*]$ comme le montre l'équation suivante [61] :

$$K_{exc}^e(E) = \int_{E_s}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \times \sigma_{exc}^e f(E) dE .$$

En faisant le rapport des intensités d'une raie d'un atome « X » étudié et celle d'un atome du gaz rare (dans notre cas l'argon), dont les énergies des niveaux supérieurs sont proches, nous obtenons :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X]K_{exc}^{e,X} R_{pq}^X h\nu_{pq}^X}{[Ar]K_{exc}^{e,Ar} R_{p'q'}^{Ar} h\nu_{p'q'}^{Ar}}.$$

En considérant que les constantes d'appareillage sont identiques, le rapport entre des concentrations en espèce est en bonne approximation proportionnelle au rapport de l'intensité des raies :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]}.$$

Cette méthode se base sur les principes de la technique de l'actinométrie [37, 65, 66] ; elle nous sera très utile, notamment pour corréler la composition de la phase plasma à la composition élémentaire de la couche mince obtenue.

Le rapport des intensités de raies d'émission est aussi utilisé pour calculer la température électronique. Car comme mentionné précédemment, ce travail concerne des plasmas froids hors équilibre thermodynamique ; il est donc intéressant de déterminer ce paramètre. Le calcul de la température des électrons T_e peut se faire à partir du rapport des intensités de deux raies d'émission de l'argon qui correspondent à deux transitions de différents niveaux, suivant l'expression [67, 68] :

$$T_e = \frac{E_m - E_p}{k \times \ln \frac{I_{pn} A_{ms} g_m \nu_{ms}}{I_{ms} A_{pn} g_p \nu_{pn}}}$$

où E_m et E_p sont les énergies des niveaux émetteurs, g_m et g_p les poids statiques et k la constante de Boltzmann.

Cette relation n'est applicable que pour deux raies d'une même espèce chimique et dans le même état d'ionisation (neutre excitée, ionique excitée...etc.). De plus et pour des raisons de précision, la différence d'énergie entre les deux niveaux choisis doit être la plus importante possible.

Pour satisfaire au mieux ces conditions, nous avons choisi deux raies d'argon neutre à 703,0 et 706,7 nm. Les différents paramètres relatifs à ces raies et nécessaires au calcul de T_e sont résumés dans le tableau 3 :

Tableau 3. Raies d'argon et paramètres utilisés pour le calcul de T_e [66].

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	g	A (10 ⁶ s ⁻¹)
λ_1 : 706,7	107290	5	3,95
λ_2 : 703,0	119683	5	2,78

Tout remplacement de paramètre connu fait et sous réserve que la position des deux raies choisies puisse changer légèrement d'une acquisition à l'autre, le calcul de la température électronique peut être simplifié et fait en utilisant l'équation suivante :

$$T_e (eV) = 1,53 / \ln [0,703 \times (\lambda_2 I_2 / \lambda_1 I_1)]$$

La détermination de l'intensité relative de chaque raie représentative des différentes espèces présentes dans le plasma ainsi que le calcul de la température électronique nous permettront, quel que soit le plasma utilisé, de nous assurer de la reproductibilité des contraintes de dépôt.

4.4. Dispositif expérimental

Le montage permettant l'analyse par spectroscopie optique est schématisé dans la figure 7. Il comporte essentiellement une fibre optique et un spectromètre équipé par un système d'acquisition des données.

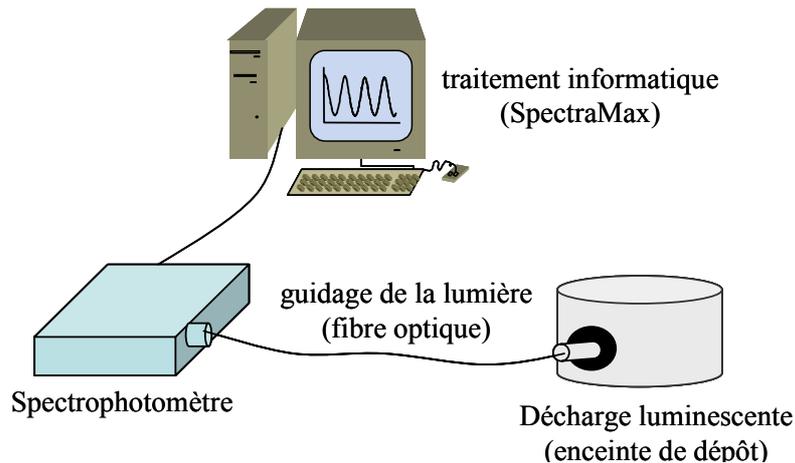


Figure 7. Montage permettant une analyse par SEO de la phase plasma.

La lumière émise par le plasma traverse un hublot et est guidée à la fente d'entrée du spectromètre par une fibre optique. Le spectrophotomètre Jobin-Yvon 270M est équipé d'un réseau de 1200 traits et d'un détecteur CCD de résolution 1024×256 pixels qui est refroidi par eau. La figure 8 présente les éléments essentiels de ce dispositif.

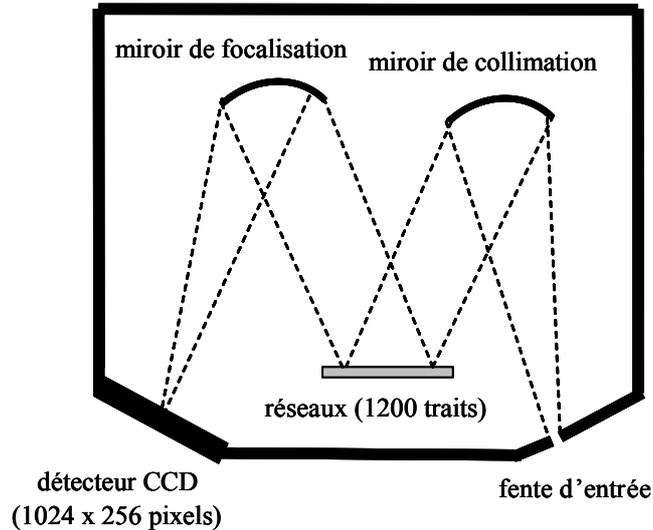


Figure 8. Schéma de la partie détection du dispositif d'analyse du plasma par SEO

La lumière amenée par la fibre est reçue par le miroir de collimation qui la renvoie sous forme d'un faisceau parallèle sur le réseau de diffraction dont la résolution est de 0,1 nm sur une plage de 200 à 1000 nm. Un second miroir focalise les radiations séparées sur le détecteur CCD qui transforme le signal lumineux en information électrique. Le réseau est relié à un moteur pas-à-pas qui permet d'en fixer la position et de balayer le spectre par plages de longueurs d'onde. Le système d'acquisition permet de déterminer l'intensité des transitions radiatives.

5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1. Mise en évidence de la zone d'instabilité du système Si-O₂-N₂

Pour toute notre étude, nous caractérisons la composition du gaz réactif par le rapport $R_F = F_{O_2} / (F_{O_2} + F_{N_2})$ où interviennent les flux de l'oxygène F_{O_2} et celui de l'azote F_{N_2} . La figure 9 montre l'évolution de l'intensité de la raie du silicium en fonction de la composition du gaz réactif pour un débit total ($F_t = F_{Ar} + F_{O_2} + F_{N_2}$) fixe de 5,5 sccm et une puissance surfacique constante de 3,18 W cm⁻².

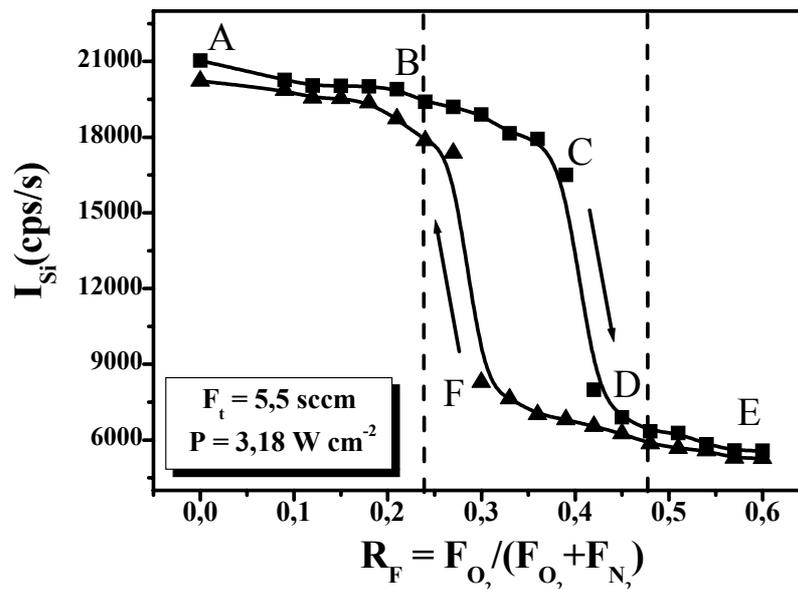


Figure 9. Boucle d'hystérésis du système Si-O₂-N₂ mise en évidence par le suivi de l'évolution de l'intensité de la raie d'émission du silicium.

Cette étude met en évidence la boucle d'hystérésis représentative de l'instabilité du procédé de pulvérisation. En effet, les variations de l'intensité d'émission du silicium dans les sens d'augmentation puis de diminution de R_F peuvent être décomposées en cinq zones :

- Partie A-B. L'intensité de l'émission est presque constante, on est en présence d'un mode de pulvérisation élémentaire.
- Partie B-C : Une légère baisse de l'intensité d'émission du silicium commence à apparaître. Ce comportement est attribué à un début d'empoisonnement de la cible produit par la chimisorption et l'implantation des atomes ou molécules de gaz réactif. La surface polluée principalement en dehors de la région d'érosion due à l'effet magnétron, constitue un obstacle mécanique à la pénétration des ions incidents.
- Partie C-D : Dans cette partie, on observe une chute extrêmement rapide de l'intensité d'émission du silicium. C'est la zone d'avalanche amorcée par la partie BC. La surface de

la cible se recouvre rapidement d'une fine couche d'un composé stoechiométrique. Les conditions de décharge ou de pulvérisation sont alors totalement modifiées.

- Partie D-E : Dans cette zone, le régime de pulvérisation de composé (RPC) est complètement installé.
- Point F : Ce point correspond au début de la dépollution de la surface de la cible. En effet, la diminution du débit de l'oxygène (qui correspond à l'augmentation de celui de l'azote) suffit pour repasser d'abord lentement, puis rapidement, au régime de pulvérisation élémentaire.

Le passage du régime de pulvérisation du mode élémentaire en mode de composés, et vice-versa, se manifeste aussi par un changement brutal des propriétés de la décharge réactive. En effet, la figure 10 montre un comportement identique de la pression totale (p_t), du potentiel d'autopolarisation de la cible (V_b) et de la température électronique (T_e).

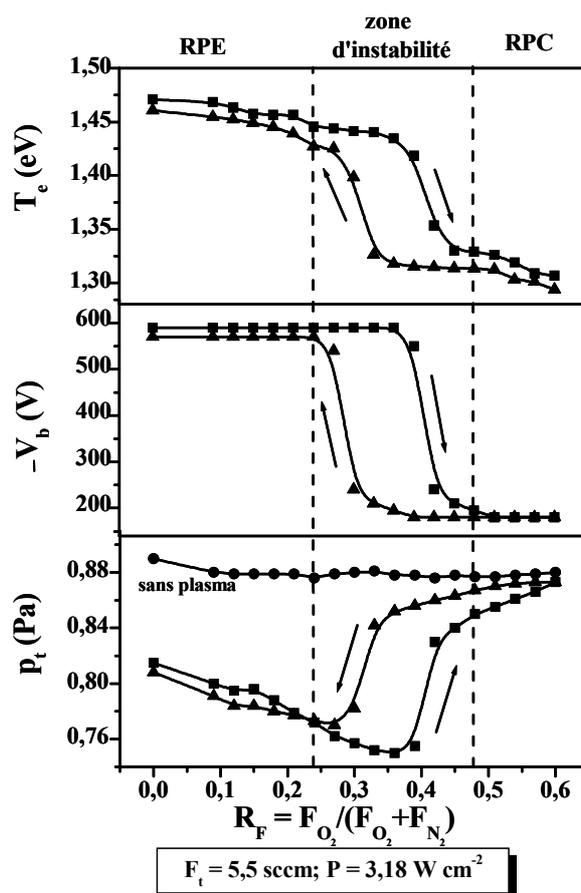


Figure 10. Evolution de la pression totale (p_t), du potentiel d'autopolarisation de la cible de silicium (V_b), de la température des électrons (T_e), en augmentant puis en diminuant le rapport des gaz réactifs (R_F).

Lors du passage RPE-RPC, le rendement de pulvérisation global de la surface de la cible diminue considérablement. La quantité de gaz réactif consommée par les vapeurs de silicium est alors beaucoup moins importante. Comme le flux de gaz injecté et la vitesse de pompage sont maintenus constants, la pression totale à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation augmente rapidement jusqu'à installation complète du mode RPC. Quand on diminue R_F , la cible se dépollue, son rendement de pulvérisation global augmente et la pression totale retrouve sa valeur initiale.

Comme le montre la figure 10, la tension d'autopolarisation chute brusquement lors du passage en mode de pulvérisation de composé (transition RPE-RPC). Cet effet est attribué à la modification de l'émission des électrons secondaires induite par le bombardement ionique de la cible. Le coefficient caractéristique de cette émission γ_{ISEE} dépend de plusieurs paramètres [69], principalement de l'état de surface de la cathode. Il est d'ailleurs connu que l'émission d'électrons secondaires est plus importante pour des composés stoechiométriques. γ_{ISEE} vaut 0,09 pour le silicium et 0,8 pour SiO_2 . Cette augmentation de γ_{ISEE} accroît la densité électronique dans le plasma : l'impédance et, par voie de conséquence, V_b diminuent. Ce paramètre retrouve également sa valeur initiale lors de la transition inverse du régime de pulvérisation (RPC-RPE).

L'énergie moyenne des électrons subit, elle-aussi, une importante diminution quand la surface de la cible est polluée. L'augmentation de la densité électronique n_e , due à l'émission secondaire, conduit à une diminution des températures électroniques car T_e est inversement proportionnelle à n_e [61]. Comme pour les autres paramètres, T_e dessine une boucle d'hysteresis quand R_F augmente puis diminue.

Le domaine d'instabilité de la pulvérisation à deux gaz réactifs étant mis en évidence, il est important d'identifier le composé stoechiométrique qui se forme à la surface de la cible. Nous soupçonnons fort l'oxyde de silicium mais pour le confirmer, nous avons étudié séparément l'effet de chaque gaz réactif. Nous avons conservé le même flux d'argon et la même puissance surfacique que dans les manipulations précédentes mais, cette fois, en injectant un seul gaz réactif. Les variations de V_b et p_t pour les deux plasmas Ar- N_2 et Ar- O_2 sont représentées dans la figure 11.

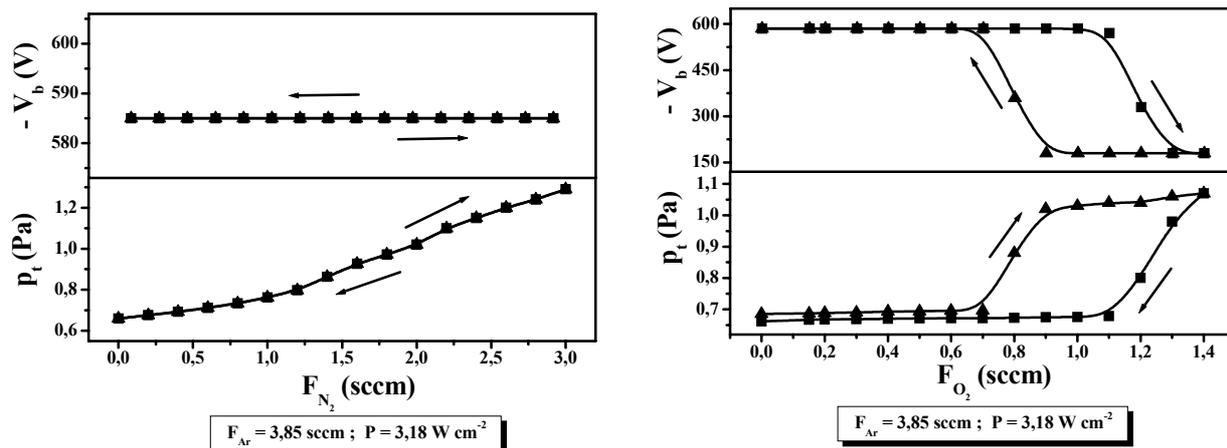


Figure 11. Variations de V_b et p_t lors de la pulvérisation de la cible de silicium dans des plasmas Ar-N₂ à gauche et Ar-O₂ à droite.

Pour le plasma Ar-N₂, p_t augmente linéairement et V_b reste constant quand on augmente le flux d'azote introduit. La variation de ces deux paramètres est réversible. Au contraire, pour le plasma Ar-O₂, une boucle d'hystérésis de p_t et V_b est nettement observable pour les flux d'oxygène entre 0,7 et 1,1 sccm. C'est donc bien l'oxydation de la surface de la cible de silicium qui est à l'origine de l'instabilité du système Si-Ar-O₂-N₂.

Jusqu'à maintenant, nous avons vu les effets du changement du mode de pulvérisation sur l'intensité d'émission du silicium et sur quelques caractéristiques de la décharge. Cet effet doit certainement apparaître sur les raies d'émission des entités composant le gaz plasmagène (argon, oxygène et azote) et plus particulièrement celles des espèces neutres qui sont majoritaires dans le plasma. C'est ce que nous montrons dans la figure 12.

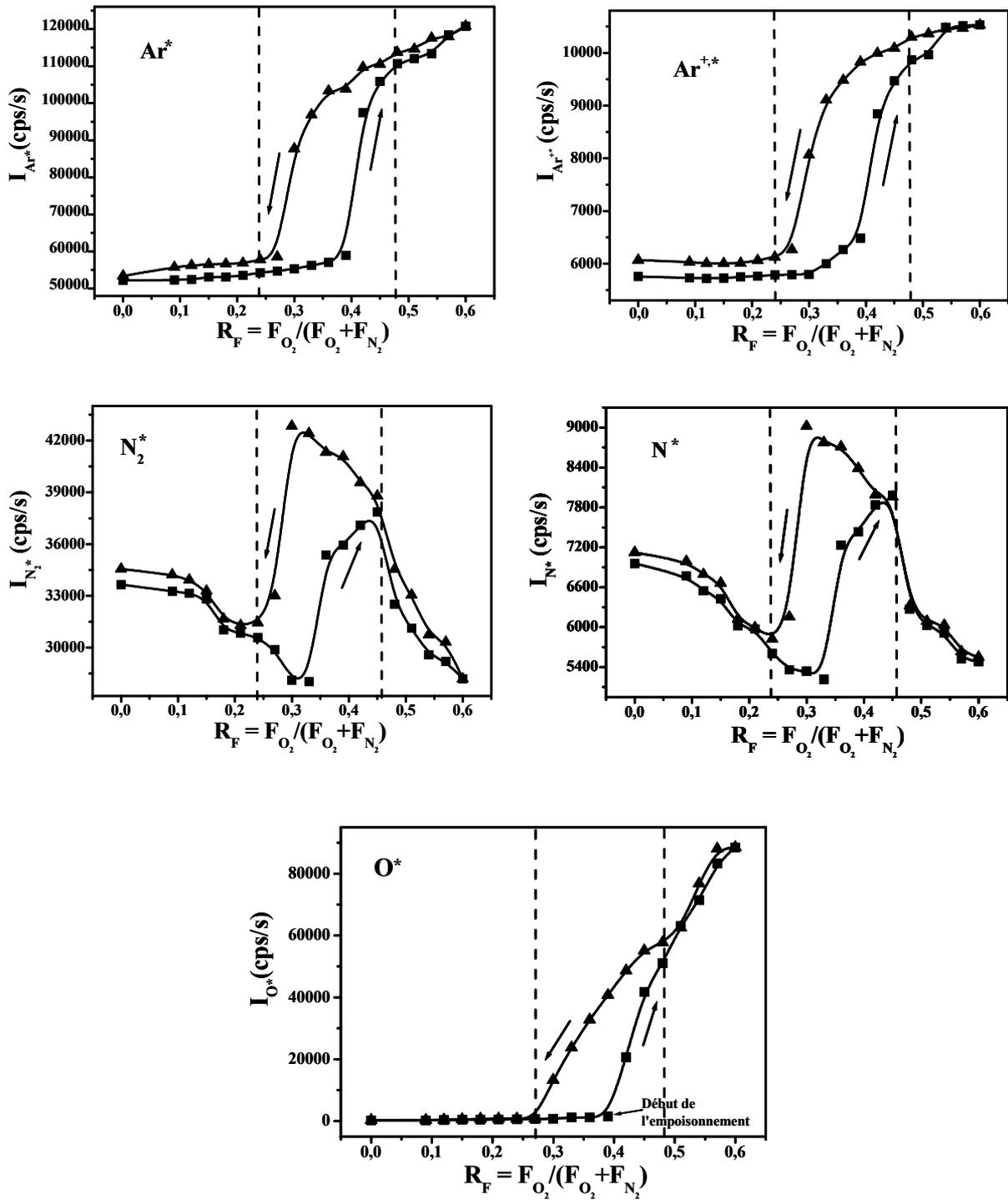


Figure 12. Evolution de l'intensité des raies des espèces provenant des gaz plasmagènes du système Si-O₂-N₂ en fonction du rapport R_F .

Nous observons une augmentation soudaine de l'intensité des raies d'émission de l'argon neutre et ionisé, de l'azote neutre moléculaire et atomique et de l'oxygène atomique quand la pulvérisation passe du régime de pulvérisation élémentaire à celui de composé. Cette augmentation coïncide avec l'augmentation de la densité des électrons issus de l'importante émission secondaire de l'oxyde. Ces électrons produisent plus d'espèces excitées et ionisées mais ils ne sont pas suffisamment énergétiques (T_e diminue) pour conserver à l'oxyde de silicium la même efficacité de pulvérisation que celle du silicium. En dehors de la zone d'instabilité, nous constatons que :

- à flux d'argon constant, l'intensité de la raie d'émission reste quasi constante pendant chacun des deux régimes de pulvérisation.
- l'intensité des raies d'émission de l'azote suit celle du débit de ce gaz quand l'un ou l'autre des deux régimes est installé,
- pour l'oxygène, l'intensité d'émission est très faible durant le régime de pulvérisation élémentaire. Dans ce cas, l'oxygène non consommé par les vapeurs de silicium, c'est-à-dire l'oxygène en excès, est évacué par le groupe de pompage. Quand la surface de la cible commence à s'oxyder, l'excès d'oxygène se manifeste par une augmentation rapide de l'intensité de sa raie d'émission. Cette intensité reste importante tant que la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte est suffisante pour maintenir la couche d'oxyde formée à la surface de la cathode.

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter met clairement en évidence la boucle d'hystérésis du procédé de pulvérisation de la cible de silicium sous une atmosphère réactive d'oxygène et d'azote. La zone d'instabilité peut être définie soit en suivant l'évolution de paramètres relatifs au dispositif de la pulvérisation (pression totale, potentiel d'autopolarisation de la cathode), soit en analysant directement la décharge réactive (l'intensité d'émission du silicium et la température électronique).

5.2. Influence des paramètres de pulvérisation

Pour cette étude, nous avons choisi de suivre les variations de trois paramètres : la pression totale dans l'enceinte, le potentiel d'autopolarisation de la cible et l'intensité d'émission du silicium pulvérisé.

5.2.1. Effet du débit d'azote ou d'oxygène

Les conditions opératoires utilisées sont précisées dans le tableau 4. Elles consistent à faire varier le débit d'oxygène pour trois débits d'azote déterminés tout en conservant un flux d'argon et une puissance appliquée constants.

Tableau 4. Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'effet du débit d'azote sur la stabilité du système étudié.

$F_{Ar} = 3,85 \text{ sccm} (p_{Ar}^0 = 0,53 \text{ Pa})$ $P = 3,18 \text{ W cm}^{-2}$ $F_{O_2} = 0-1 \text{ sccm}$			
$F_{N_2} \text{ (sccm)}$	0,5	1	1,5
$p_{N_2}^0 \text{ (Pa)}$	0,06	0,09	0,24

La figure 13 montre que la zone d'instabilité diminue en largeur et se décale vers les faibles concentrations en oxygène quand le débit d'azote augmente. Quand ce débit prend les valeurs successives 0,5 ; 1 et 1,5 sccm, le débit d'oxygène suffisant pour polluer la surface de la cible ($F_{O_2}^c$), a pour valeurs correspondantes 0,8 ; 0,7 et 0,5 sccm.

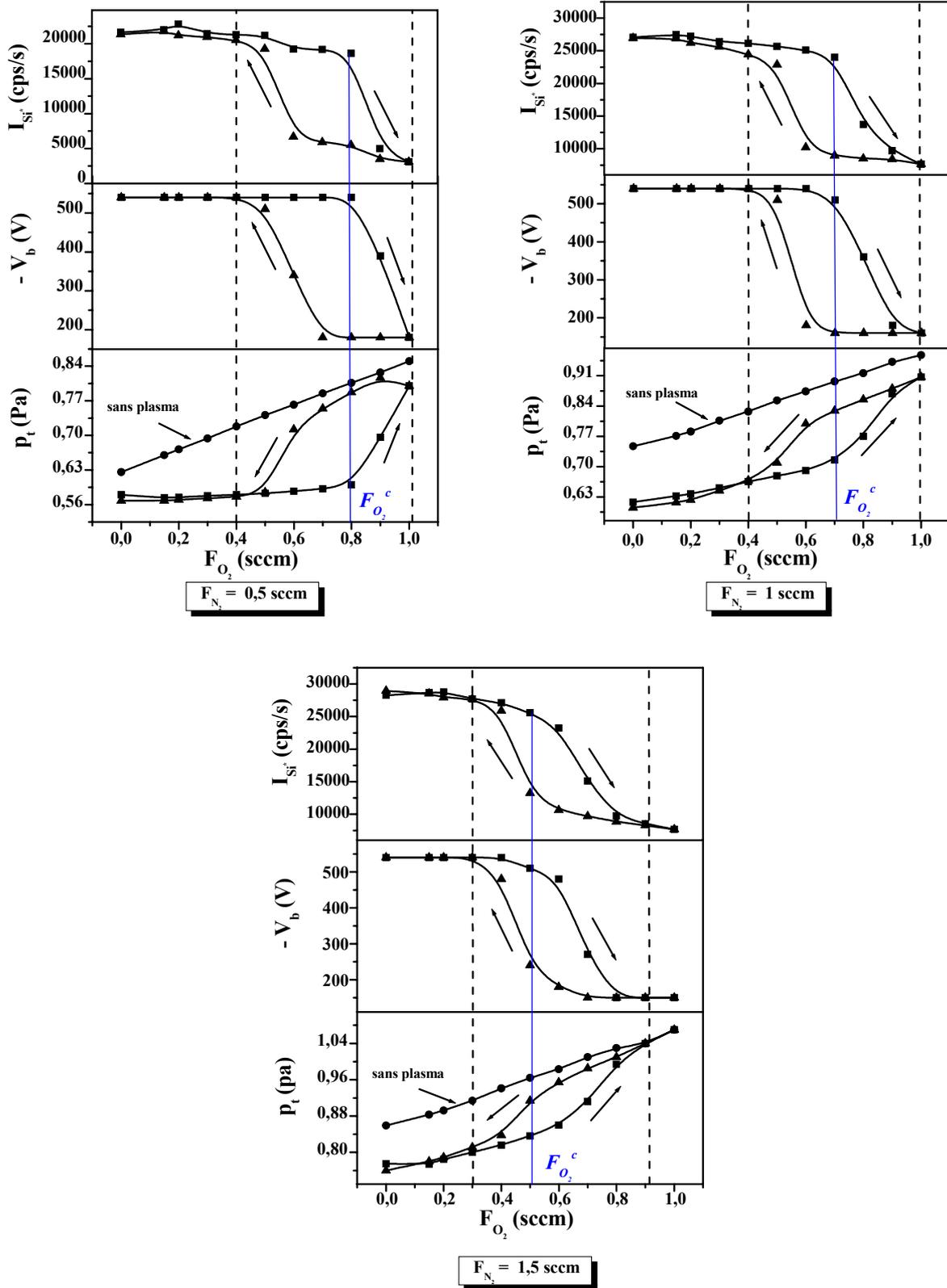


Figure 13. Effet du débit d'azote (F_{N_2}) sur la position et la taille de l'hystérésis du système Si- O_2 - N_2 ($F_{Ar} = 3,85$ sccm et $P = 3,18$ W cm^{-2}).

Ces résultats rejoignent ceux rapportés par Sproul et al. [70] concernant le même procédé réactif. En gardant fixe la pression partielle de l'azote, ils ont observé une augmentation soudaine de la pression partielle de l'oxygène et ils ont conclu que l'oxygène était le gaz « dominant » du système ternaire et était responsable de l'empoisonnement de la cible de silicium.

En conclusion, le débit d'oxygène critique (ou la pression partielle de ce gaz dans l'enceinte), c'est-à-dire le flux nécessaire pour former une couche de SiO_2 à la surface de la cible de silicium, dépend du débit d'azote (ou de sa pression partielle). Le flux d'oxygène critique est d'autant plus petit que le flux d'azote est élevé.

5.2.2. Effet du débit d'argon

La procédure expérimentale précédente, utilisée pour l'azote, a été transposée à l'argon. Les résultats présentés dans la figure 14 montrent aussi que l'augmentation du flux d'argon diminue la largeur du domaine d'instabilité et le débit critique de l'oxygène $F_{O_2}^c$ que l'on peut déduire du rapport critique des gaz réactifs R_F^c . Le tableau 5 présente les résultats numériques.

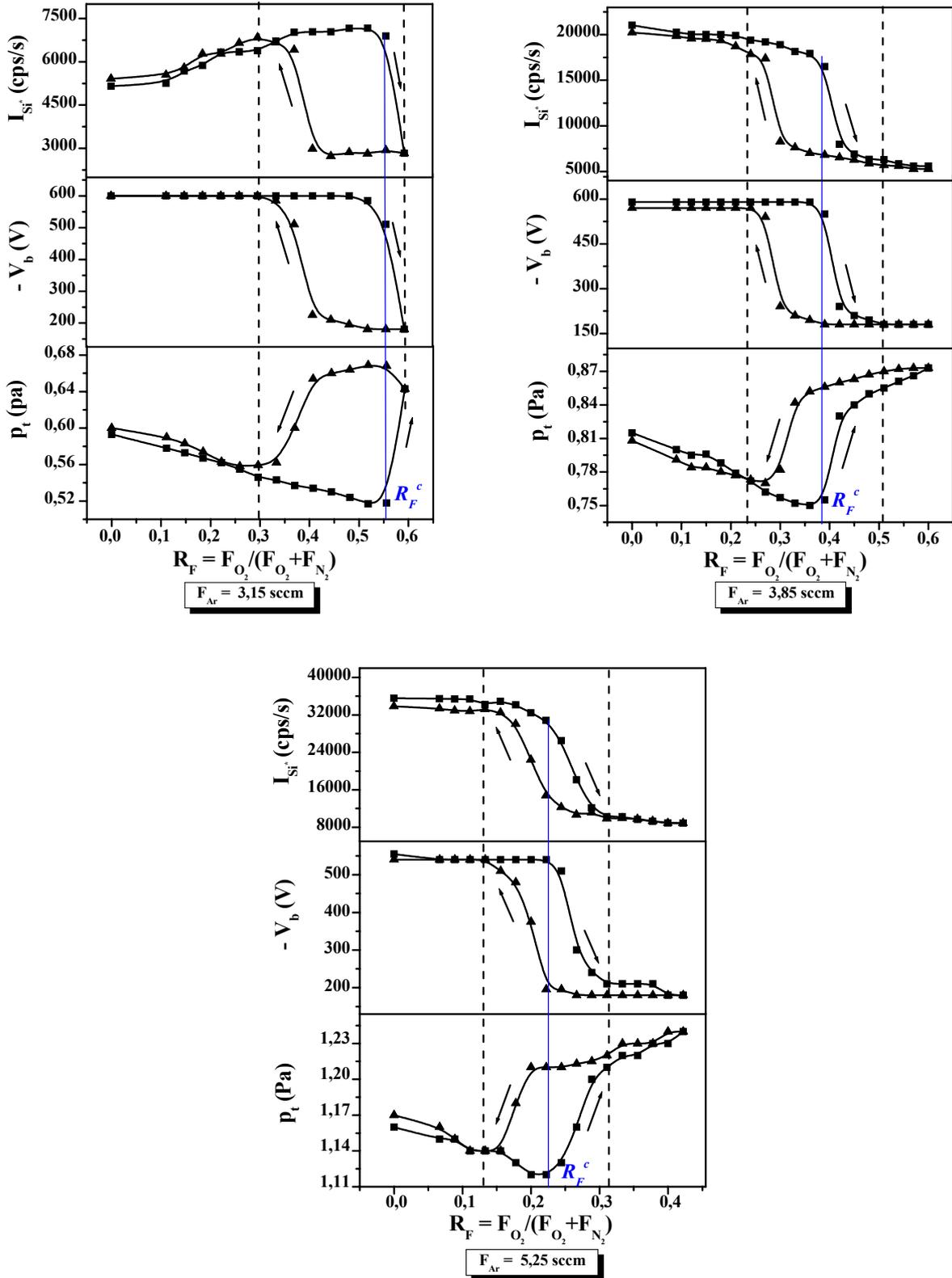


Figure 14. Influence du débit d'argon (F_{Ar}) sur la position et la taille de l'hystérésis du système $Si-O_2-N_2$ ($P = 3,18 W cm^{-2}$).

Tableau 5. Valeurs de débit d'oxygène critique pour différentes pressions initiales d'argon.

P = 3,18 W cm ⁻²			
F_t (sccm)	4,5	5,5	7,5
F_{Ar} (sccm)	3,15	3,85	5,25
p_{Ar}^0 (Pa)	0,42	0,53	0,73
R_F^c	0,55	0,36	0,22
F_{O_2} (sccm)	0,75	0,6	0,5
F_{N_2} correspondant (sccm)	0,6	1,05	1,75

A puissance fixe, l'augmentation du flux d'argon, donc de sa pression partielle et de la pression totale, augmente la quantité de silicium éjecté mais diminue au même temps l'énergie des espèces incidentes (on a précédemment vu que T_e diminue dans ces conditions). Donc, bien que la quantité de matériau pulvérisé soit augmentée, l'implantation et la chimisorption d'espèces réactives à la surface de la cible est aussi accrue du fait de la faible énergie des ions incidents. Le phénomène de pollution de la surface de la cible domine celui de pulvérisation [52].

L'établissement d'une couche de pollution est contrecarré par le phénomène de pulvérisation qui est directement lié à l'énergie des ions incidents donc à la puissance de décharge. Il semble évident que cette puissance ait un effet important sur la zone d'instabilité de notre système. C'est ce que nous allons examiner maintenant.

5.2.3. Influence de la puissance surfacique

Pour un débit total fixe de 5,5 sccm et une proportion d'argon constante (70 % d'argon et 30 % de gaz réactif), nous avons fait varier la puissance surfacique. Les résultats sont montrés dans la figure 15.

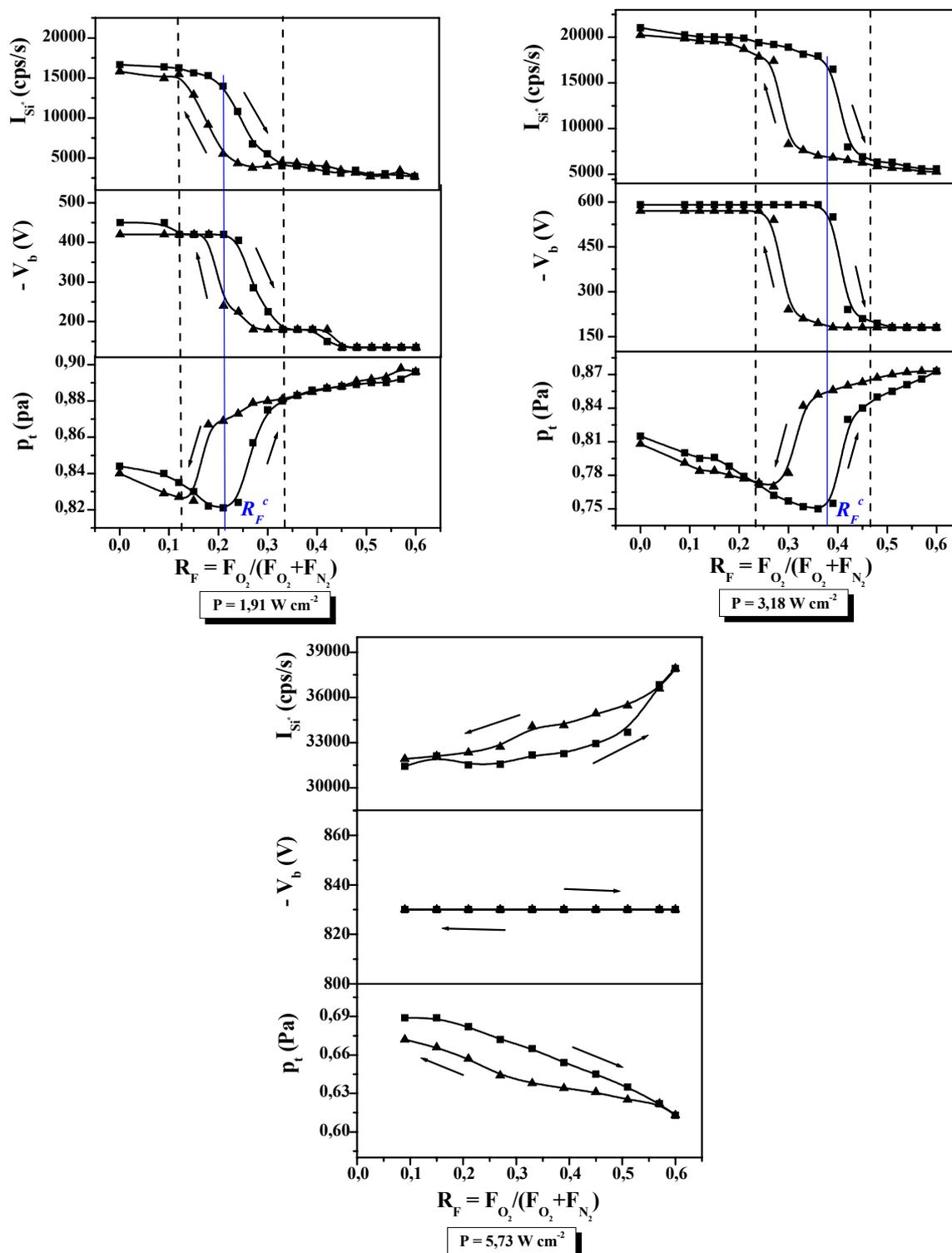


Figure 15. Effet de l'augmentation de la puissance de décharge sur l'hystérésis du système $Si-O_2-N_2$. Le débit total est constant et vaut 5,5 sccm.

Les résultats sont conformes à notre attente puisque la boucle d'hystérésis se déplace vers les hautes teneurs en oxygène quand la puissance augmente. Elle disparaît même pour une puissance surfacique de $5,73 \text{ W cm}^{-2}$. Les valeurs critiques de composition du mélange réactif sont rapportées dans le tableau 6.

Tableau 6. Valeurs de débit critique d'oxygène pour différentes puissances de décharge.

$F_t = 5,5 \text{ (sccm)}$			
$P \text{ (W.cm}^{-2}\text{)}$	1,91	3,18	5,73
R_F^c	0,21	0,36	/
$F_{O_2}^c \text{ (sccm)}$	0,35	0,6	/
$F_{N_2} \text{ correspondant (sccm)}$	1,3	1,05	/

L'interprétation des résultats est immédiate. L'augmentation de la puissance de la décharge augmente la tension d'autopolarisation et confère une plus grande énergie d'incidence aux ions bombardant la cible. Il en résulte un rendement de pulvérisation plus élevé et par conséquent, une consommation d'espèces réactives par effet getter [31]. De plus, le « délogement » des espèces réactives implantées est accentué si bien que la pulvérisation des atomes de silicium devient majoritaire [52].

5.3. Choix des conditions de dépôt des couches minces de SiO_xN_y

Pour obtenir des couches minces de composition SiO_xN_y variée et reproductible, il est évident qu'il faille pulvériser la cible de silicium en mode élémentaire. Ceci peut être réalisé avec un faible débit d'oxygène ou en utilisant de fortes puissances surfaciques. Cependant, les fortes puissances peuvent conduire à des couches minces très riches en silicium et probablement avec d'importantes contraintes internes.

En prenant en considération les résultats présentés dans ce chapitre, nous avons choisi de déposer les couches minces de SiO_xN_y dans les conditions suivantes : débit total (ou pression totale) modéré : $F_t \leq 5,5 \text{ sccm}$, donc aussi faible débit de gaz réactifs avec un rapport R_F variant entre 0 et 0,5 et puissance surfacique moyenne de $3,18 \text{ W.cm}^{-2}$.

6. CONCLUSION

Les résultats obtenus cernent bien les phénomènes d'instabilité du système silicium-oxygène-azote et confirment la complexité du procédé de pulvérisation réactive. L'étude de ce système a montré la possibilité et les moyens de contrôle du procédé réactif, ce qui est une étape fondamentale pour notre étude.

L'empoisonnement de la cible de silicium, sous atmosphère réactive contenant de l'azote et de l'oxygène, se matérialise par une décroissance de la quantité de silicium pulvérisé. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'une couche de SiO_2 à la surface de la cible. Ce qu'on peut considérer comme une pollution de la cible produit des modifications importantes des propriétés de la décharge. En effet, le changement du mode de pulvérisation provoque une diminution de l'énergie moyenne des électrons du plasma, de la valeur absolue du potentiel d'autopolarisation de la cible, et une augmentation brutale dans la pression à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation.

La formation du composé stoechiométrique à la surface de la cible est le résultat de plusieurs processus. C'est principalement la chimisorption d'espèces neutres réactives de faible énergie qui constitue l'amorçage de l'empoisonnement à faible pression partielle d'oxygène. L'implantation dans la cible d'espèces réactives neutres ou ionisées fortement énergétiques qui apparaissent brutalement en grand nombre pour un débit d'oxygène correspondant à un minimum de la valeur absolue du potentiel d'autopolarisation de la cathode, est à l'origine du phénomène d'avalanche qui finit de couvrir la surface de la cible par une fine couche d'oxyde de silicium.

L'azote, second gaz réactif, joue un rôle important dans l'empoisonnement de la cible. L'augmentation de sa pression partielle influence fortement celle de l'oxygène. Une bonne combinaison entre les débits des deux gaz réactifs est donc nécessaire pour pouvoir contrôler la largeur et la position de la boucle d'hystérésis de ce procédé.

Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion suivante : les conditions qui permettent de déposer, de façon reproductible, de bonnes couches de SiO_xN_y sont des pressions d'argon modérées et de faibles débits d'azote et d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, "Revêtements et traitements de surface" **1999**, 362.
- [2] L. Holland, G. Siddall, *Vacuum* **1953**, 3, 375.
- [3] M. Hecq, A. Hecq, M. Liemans, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49 6176.
- [4] R. K. Waits, *J. Vac. Sci. Technol.* **1978**, 15, 179.
- [5] L. I. Maissel, "The deposition of thin films by cathode sputtering", dans *Physics of thin films*, publié par G. Hass et R. Thum, New York **1971**, 3, 61.
- [6] W. D. Westwood, S. Maniv, P. J. Scanlon, *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, 6841.
- [7] J. J. Cuomo, S. M. Rosnagel, H. R. Kaufman, "Handboock of ion beam processing technology", Noyes Publication **1989**.
- [8] G. Sobe, *Surf. Coat. Technol.* **1995**, 74- 75, 80.
- [9] K. Ichihara, N. Inoue, M. Okubo, N. Yasuda, *Thin Solid Films* **1994**, 245, 152.
- [10] Y. Farber, F. Arefi, I. Rouger, J. Amouroux, "Génie de l'élaboration des matériaux" **1993**, 7, 103.
- [11] B. G. Goranchev, I. G. Petrov, V. I. Orlinov, V. N. Tsaneva, "Comptes rendus de l'académie bulgare des sciences" **1982**, 35, 1217.
- [12] B. Chapman, "Glow discharge processes", Wiley and Sons **1980**.
- [13] G. Hass, R. E. Thun, "Physics of thin films", Academic Press **1966**.
- [14] W. D. Westwood, R. J. Boynton, S. J. Ingre, *J. Vac, Sci, Technol.* **1974**, 11, 381.
- [15] F. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* **1988**, A6, 3088.
- [16] K. Marszalek, *Thin Solid Films* **1994**, 175, 233.
- [17] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, A. Kishimoto, T. Kudo, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 178, 233
- [18] X. Chu, S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **1996**, A14, 3124.
- [19] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson, *Thin Solid Films* **1983**, 105, 353.
- [20] G. Lemperiere, J. M. Poitevin, *Thin Solid Films* **1984**, 111, 339.
- [21] S. Kadlec, J. Musil, H. Vyskocil, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1986**, 19, L187.
- [22] A. Okamoto, T. Serikawa, *Thin Solid Films* **1986**, 137, 143.
- [23] W. D. Sproul, P. J. Rudnik, C. A. Gogol, *Thin Solid Films* **1989**, 171, 171.
- [24] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. D. Gryse, *Vacuum* **2002**, 66, 9.
- [25] D. Depla, J. Haemers, R. D. Gryse, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2002**, 11, 9.

- [26] D. Depla, R. D. Gryse, *Vacuum* **2003**, 69, 529.
- [27] D. Depla, R. D. Gryse, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 183, 184.
- [28] G. K. Wehner, D. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 177.
- [29] D. Depla, R. D. Gryse, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2001**, 10, 547.
- [30] D. Depla, R. D. Gryse, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 183, 190.
- [31] N. Martin, thèse de doctorat, Université de Franche Comté **1997**.
- [32] H. Seifarth, J. U. Schmidt, R. Grotzschel, M. Klimenkov, *Thin Solid Films* **2001**, 389, 108.
- [33] A. R. Chauhan, G. Bhatt, A. D. Yadav, S. K. Dudey, T. K. Gundu-Rao, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2003**, 212, 451.
- [34] D. Depla, R. D. Gryse, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 183, 196.
- [35] R. Mientus, K. Ellmer, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 116-119, 1093.
- [36] T. Serikawa, A. Okamoto, *Thin Solid Films* **1983**, 101, 1.
- [37] P. Carlsson, C. Nender, H. Barankova, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol.* **1993**, A 11, 1534.
- [38] H. Barankova, S. Berg, P. Carlsson, C. Nender, *Thin Solid Films* **1995**, 260, 181.
- [39] C. Rousselot, N. Martin, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 142-144, 206.
- [40] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, S. Berg, T. Nyberg, "46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters", San Francisco, California **2003**, 98.
- [41] D. C. Carter, W. D. Sproul, D. J. Christie, "47th Annual SVC Technical Conferences Proceedings", Dallas, Texas **2004**, 37.
- [42] W. D. Sproul, B. E. Sylvia, "45th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters", Lake Buena Vista, Florida **2002**, 11.
- [43] S. Maniv, C. Miner, W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, 18, 195.
- [44] J. M. Brett, R. W. McMahon, J. Affinito, R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, A 1, 352.
- [45] S. Maniv, C. Miner, W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, 1, 1370.
- [46] G. Este, W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **1984**, A 2, 1238.
- [47] M. Scherer, P. Wirz, *Thin Solid Films* **1984**, 119, 203.
- [48] M. J. Brett, R. R. Parsons, *Can. J. Phys.* **1985**, 63, 819.
- [49] G. Este, W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **1987**, A 5, 1892.
- [50] A. G. Spencer, R. P. Howson, R. W. Lewin, *Thin Solid Films* **1988**, 158, 141.
- [51] H. Czternastek, A. Brudnik, M. Jachimowski, E. Kolawa, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **1992**, 25, 865.

- [52] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 127, 203.
- [53] A. J. Aronson, D. Chen, W. H. Class, *Thin Solid Films* **1980**, 72, 535.
- [54] R. P. Howson, K. Suzuki, C. A. Bishop, M. I. Ridge, *Vacuum* **1984**, 34, 291.
- [55] W. D. Sproul, *Surf. Coat. Technol.* **1987**, 33, 73.
- [56] O. Auciello, D. H. Flamm, "*Plasma diagnostics*", *Academic Press* **1989**, 1 et 2, 337 et 456.
- [57] V. M. Donnelly, "Optical diagnostics techniques for low pressure plasma processing in Plasma-surface interactions and processing of materials", Ed. O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca, D. L. Flamm, NATO ASI Series E 176, Kluwer Academic Publishers **1990**, 57.
- [58] V. M. Donnelly, "*Plasma Diagnostics*", Academic Press, Boston **1989**, 1.
- [59] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem* **1992**, 21, 883.
- [60] P. Ranson, Interactions plasma froid matériaux: journées d'études "Oléron 87", les éditions de physique **1987**, 25.
- [61] F. Clenet, Thèse, Université de Nantes **1997**.
- [62] A. Ricard, "*Plasma réactifs*" **1995**.
- [63] G. Herzberg, "*Atomic spectra and atomic structure*", Dover publications **1944**.
- [64] F. Guimaraes, J. B. Almeida, J. Bretagne, *Plasma Source Sci. Technol.* **1993**, 2, 138.
- [65] K. B. Sundaram, A. Khan, *Thin Solid Films* **1997**, 295 8781.
- [66] http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form.
- [67] I. M. Podgorni, "Lektsi po diagnostiki plazmi", Atomoizdat, Moscou **1968**, 42.
- [68] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, E. Restrepo, A. Devia, C. Rincon, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 172, 144.
- [69] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, R. D. Gryse, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 4329.
- [70] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, *Thin Solid Films* **2005**, 491, 1.

CHAPITRE III

COMPOSITION ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES DE

SiO_xN_y

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'analyse en composition et la structure des couches minces d'oxynitride de silicium que nous avons préparées.

La première partie débutera par la détermination de la vitesse de croissance des dépôts à partir des mesures d'épaisseur effectuées par profilométrie et sera suivie par la présentation de quelques micrographies de films obtenues par microscopie électronique à balayage. Ensuite, la composition des films minces, déterminée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford sera discutée en fonction des conditions d'élaboration puis complétée par un calcul de densité. A la fin de cette partie, nous présenterons une méthode de calibration intéressante du procédé d'élaboration en corrélant les concentrations des éléments Si, O et N aux intensités des raies d'émission de chaque élément.

La seconde partie du chapitre traite de la structure des couches minces d'oxynitrides de silicium. Pour ceci, nous nous intéressons aux différentes liaisons présentes dans le matériau. Les liaisons Si-O et Si-N seront étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et leur densité sera discutée en fonction de la composition des dépôts. L'entourage des atomes de silicium sera précisé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Enfin, les défauts structuraux seront identifiés par résonance paramagnétique électronique (RPE) ; leurs natures et densités seront décrites en fonction des paramètres d'élaboration et de la stoechiométrie des dépôts.

1. COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE

1.1. Conditions d'élaboration et vitesse de croissance des couches

Après l'étude du procédé réactif, nous avons choisi de déposer trois séries de couches minces d'oxynitride de silicium à des débits totaux F_t constants de 4,5 ; 5 et 5,5 sccm ; ceci correspond à des pressions totales initiales (p_i) de 0,6 ; 0,68 et 0,78 Pa respectivement. Le débit d'argon a été maintenu fixe à $F_{Ar} = 70\% F_t$ si bien que le taux de gaz réactif est : $F_{O_2} + F_{N_2} = 30\% F_t$. Le rapport $R_F = F_{O_2} / (F_{O_2} + F_{N_2})$, caractérisant la composition du gaz réactif, varie entre 0 et 0,5 pour obtenir des SiO_xN_y de composition variant entre celles de Si_3N_4 et SiO_2 . Enfin, une puissance surfacique P constante de $3,18 \text{ W cm}^{-2}$ est utilisée. Tous les résultats seront présentés en fonction des débits gazeux totaux.

Les épaisseurs des couches déposées ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique de type ALPHASTEP, modèle 000-20 de la société TENCOR. Dans cet appareil, la surface à étudier est balayée par une pointe diamant ; le palpeur possède un débattement latéral de 4 nm et une résolution verticale de 5 nm. Les mesures ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de l'Université de Lyon I.

Les mesures d'épaisseurs nous ont permis de calculer la vitesse de croissance r_d pour « deposition rate » des couches. La variation de cette vitesse en fonction de la composition du gaz réactif est présentée dans la figure 1. Deux domaines différents peuvent y être distingués.

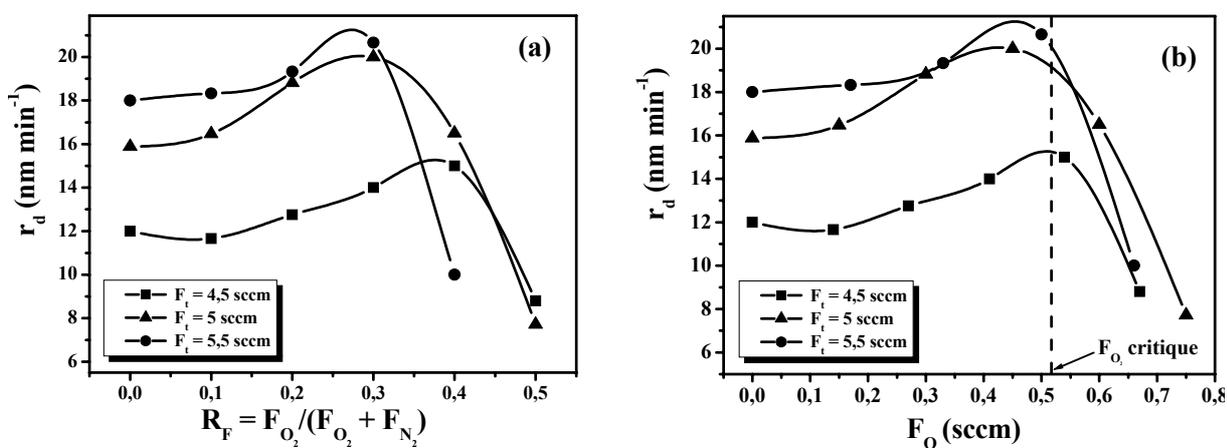


Figure 1. Variation des vitesses de croissance des couches minces SiO_xN_y , en fonction : (a) du rapport des débits des gaz réactifs, (b) du flux d'oxygène

D'abord, pour les petites teneurs en oxygène du gaz réactif, la vitesse de dépôt des films minces de SiO_xN_y augmente avec le débit total de gaz et plus particulièrement avec le débit de gaz neutre puisque la composition du mélange réactif intervient peu. En effet, des valeurs moyennes allant d'environ 12 à 18 nm min^{-1} ont été obtenues en introduisant des pressions initiales d'argon variant de 0,42 Pa à 0,53 Pa. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la quantité d'ions argon incidents conduit à un plus grand nombre d'atomes de silicium pulvérisés donc à une augmentation de la vitesse de croissance.

Ensuite, avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le plasma, on note une très légère augmentation de la vitesse jusqu'à un seuil « critique ». Après ce seuil de composition critique, il y a une baisse considérable de la vitesse de dépôt et ceci quelle que soit la quantité d'argon initialement introduite. Ce comportement est la conséquence du changement de mode de pulvérisation qui a été identifié et détaillé dans la partie précédente. Il résulte de la modification de la surface de la cible qui provoque la variation de l'efficacité de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt. Rappelons que dans notre cas, le composé formé à la surface de la cible a été identifié comme étant une fine couche d'oxyde de silicium et que cette couche de contamination possède un rendement de pulvérisation d'atomes de silicium beaucoup moins important que celui obtenu avec une cible de silicium pur.

La figure 1a montre que les valeurs de R_F conduisant à une chute brutale des vitesses de dépôt diminuent en augmentant le débit total de gaz. La figure 1b permet de préciser que ces valeurs critiques de R_F correspondent pratiquement au même flux d'oxygène donc à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la surface de la cible de silicium. Le résultat obtenu ici, et qui est d'environ 0,55 sccm, vérifie parfaitement les résultats de l'étude du procédé réactif présentée dans le chapitre II de ce mémoire.

Pour confirmer l'oxydation de la cible, nous avons analysé la composition élémentaire des dépôts. Dans les prochains paragraphes, nous allons d'abord décrire brièvement la méthode d'analyse utilisée. Ensuite, nous présenterons et discuterons les résultats en fonction des paramètres de la pulvérisation.

1.2. Composition élémentaire

1.2.1. Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS pour « Rutherford Backscattering Spectroscopy », est une méthode non destructive qui permet de doser les éléments chimiques présents dans un échantillon et de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur (la profondeur d'analyse est de quelques μm) [1, 2]. L'échantillon est, soumis à un faisceau de particules alpha (en réalité des ions He^+) monocinétiques qui interagissent avec le champ coulombien des noyaux atomiques. Les particules alpha rétrodiffusées sont détectées et analysées selon leur énergie après collision avec l'échantillon ; cette énergie dépend de la masse des atomes diffusant et de leur position. En se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut, pour une énergie initiale donnée et connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, remonter à l'élément atomique diffusant.

Cette technique d'analyse est indépendante de l'environnement des atomes ; elle repose sur le principe de la collision élastique entre deux particules et les concepts physiques suivants :

- le facteur cinématique K qui décrit le transfert d'énergie lors d'une collision inélastique.
- la section efficace σ_R qui donne la probabilité de la rétrodiffusion.
- le pouvoir d'arrêt qui donne la perte d'énergie moyenne du projectile et de l'atome cible lorsqu'il traverse l'échantillon.
- l'énergie dissipée qui donne les fluctuations statistiques de la perte d'énergie.

La figure 2 permet de définir les principales grandeurs caractérisant l'interaction de la particule incidente, de masse M_1 et de numéro atomique Z_1 , avec la particule cible, de masse M_2 et de numéro atomique Z_2 .

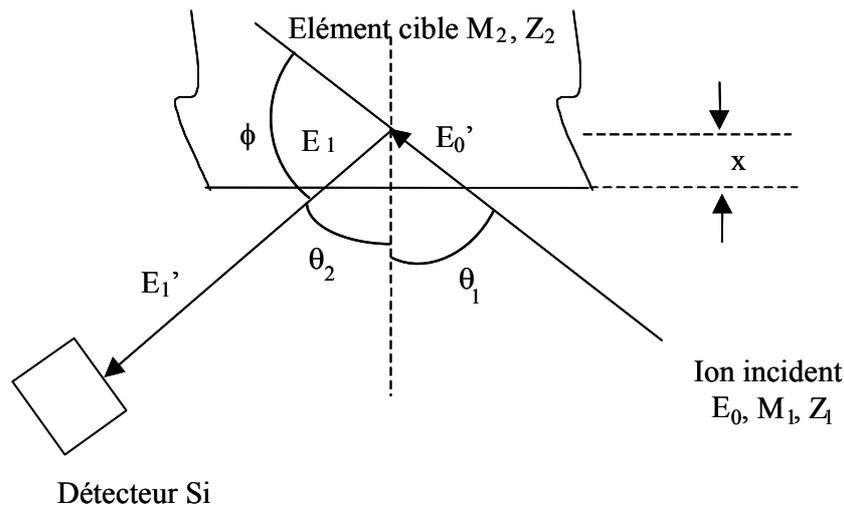


Figure 2. Représentation des différentes énergies prises en compte lors de l'interaction faisceau incident-matériau.

Considérons un faisceau incident de particules alpha d'énergie cinétiques E_0 dont la direction fait l'angle θ_1 par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'énergie E_0 doit être inférieure à une certaine limite pour que les réactions nucléaires et les résonances n'apparaissent pas, c'est-à-dire que les collisions de la particule incidente avec les atomes de la cible soient seulement de type élastique. La particule interagissant avec la particule cible située à la distance x de la surface a pour énergie $E'_0 < E_0$ avant le choc. Après le choc, elle est diffusée sous un angle Φ ($\Phi = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$) avec l'énergie cinétique $E_1 < E'_0$ avec $E_1 = K.E'_0$. Cette particule alpha rétrodiffusée ressort de l'échantillon avec l'énergie cinétique $E'_1 < E_1$ et est détectée sous un angle θ_2 . Sa perte d'énergie dans l'échantillon dépend de la distance x et du facteur de perte d'énergie S défini par : $\Delta E = [S]x$.

Les expressions du facteur cinématique, de la section efficace, du facteur de perte en énergie et de la densité atomique détectée sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. Expression des principales grandeurs physiques intervenant en RBS [1].

Grandeur physique	Expression
Facteur cinématique	$K = \frac{\left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_1 \cos \phi \right]^2}{M_1 + M_2}$
Section efficace	$\sigma_R(E_0, \phi) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \times \frac{4 \left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_2 \cos \phi \right]^2}{M_2 \sin^4 \phi \left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} \right)}$
Facteur de perte en énergie	$[S] = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \theta_2} \right]$
Densité atomique détectée	$N_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_{r,e}(E_0, \phi)}$

1.2.2. Appareillage et exploitation des données

Les analyses RBS des couches minces SiO_xN_y ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation d'Orléans (CERI-CNRS). Le faisceau de particules alpha, d'énergie de 2 MeV, est produit par un accélérateur de type Van de Graaff. L'incidence est normale à la surface de l'échantillon ($\theta_i = 0$) et les particules rétrodiffusées sont détectées à 165° de cette direction par un détecteur silicium dispersif en énergie. Le détecteur permet de compter les particules et d'attribuer à un canal déterminé celles qui sont de même énergie. Après étalonnage, le numéro de chaque canal est corrélé à l'énergie de la particule rétrodiffusée. Les spectres expérimentaux sont ensuite traités à l'aide du programme de simulation SIMNRA. Pour un meilleur ajustement du spectre théorique au spectre expérimental, la couche mince peut être subdivisée en sous-couches parallèles à la surface, d'épaisseur et de composition ajustées.

1.2.3. Résultats et discussion

Pour éviter le chevauchement des signaux RBS des constituants des films minces SiO_xN_y (Si, O et N) avec le signal du substrat, nous avons déposé les couches à analyser sur un substrat de carbone vitreux, c'est-à-dire constitué d'un élément plus léger. La figure 3 montre un spectre RBS expérimental et la simulation correspondante.

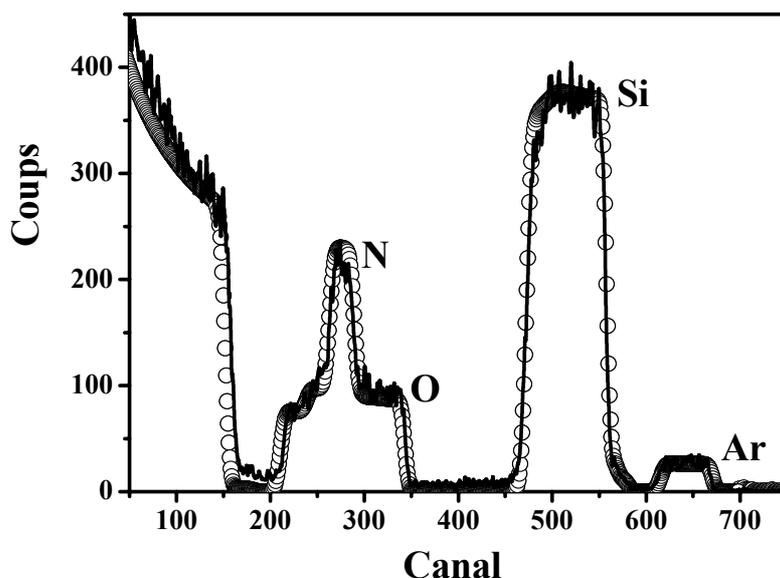


Figure 3. Spectre expérimental (ligne continue) d'analyse RBS et sa simulation (ronds vides) d'une couche mince de SiO_xN_y d'épaisseur de 300 nm.

Pour examiner l'influence de la concentration du gaz inerte dans le plasma de pulvérisation, nous avons choisi deux compositions de gaz réactif ($R_F = 0,21$ et $0,35$) pour un débit total de 5 sccm et une puissance surfacique de $3,18 \text{ W cm}^{-2}$ et, pour chacune de ces compositions, fait varier le pourcentage du flux d'argon de 50 % à 90 % par pas de 10 %. Le flux d'atomes déposés, déterminé par RBS, est rapporté, dans la figure 4. On constate qu'un maximum de matière est déposé pour un pourcentage d'argon de 70 % ($F_{Ar} = 70\% - F_t$).

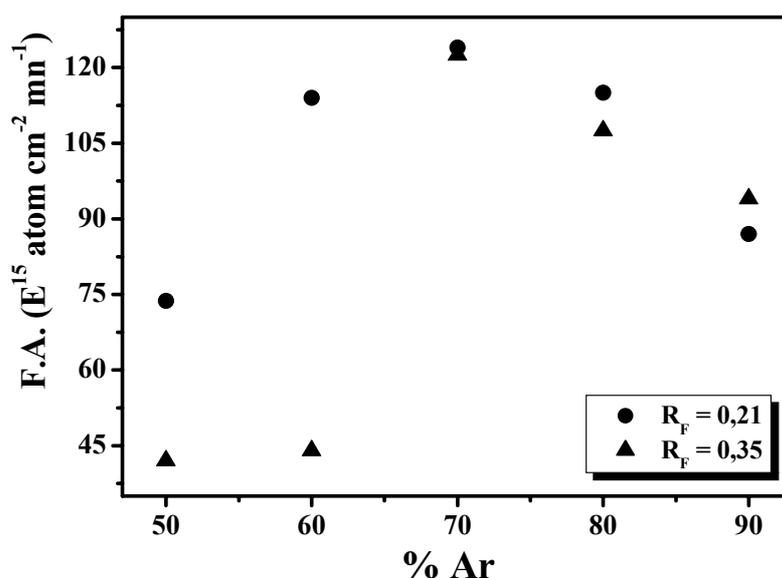


Figure 4. Variation du flux atomique (F.A.) de dépôt en fonction de la concentration de l'argon dans le plasma.

Nous avons retenu la concentration en gaz neutre de 70 % pour l'élaboration de toutes les couches minces d'oxynitride de silicium, réalisées par la suite [3]. Pour ce pourcentage du gaz neutre fixe et une puissance de décharge constante, nous avons obtenu, quelles que soient les autres conditions d'élaboration, une concentration en silicium quasi constante ; celle-ci passe seulement de 38 à 33 % at. quand R_F varie de 0 à 0,5. Par conséquent, pour caractériser la composition des couches mince de SiO_xN_y , nous avons fait intervenir le rapport atomique $O/(O+N)$ où O et N sont, respectivement, le pourcentage atomique de l'oxygène et de l'azote. La figure 5 montre la variation de ce paramètre en fonction du rapport des débits des deux gaz réactifs R_F . Ces résultats confirment l'importante variation de la composition de nos dépôts dans un domaine situé entre la composition du nitrure Si_3N_4 et celle de l'oxyde SiO_2 .

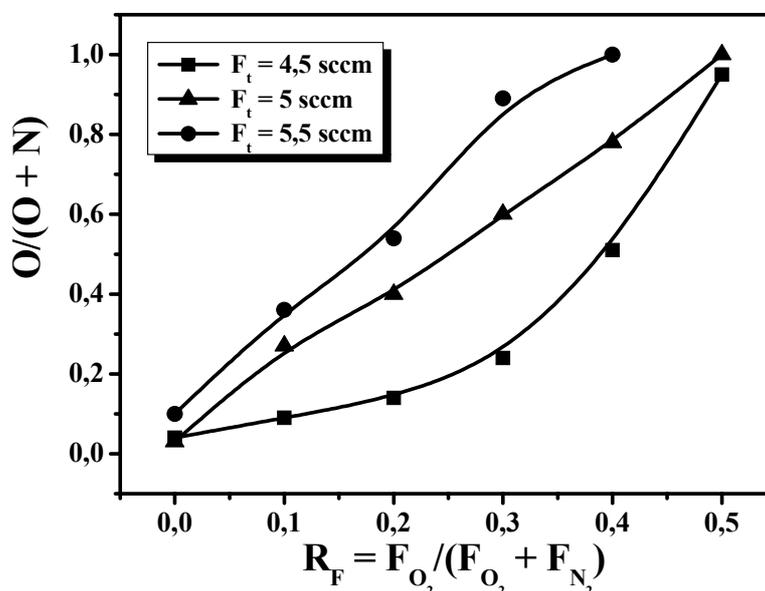


Figure 5. Variation de la stoechiométrie des couches minces de SiO_xN_y en fonction du rapport des débits des gaz réactifs.

On constate aussi que des traces d'oxygène ($O < 3 \text{ at. } \%$) sont présentes dans les films déposés sous plasma d'argon-azote ($R_F = 0$). Comme d'autres chercheurs [4, 5] nous attribuons ce résultat à la présence de gaz résiduels (oxygène, vapeur d'eau) dans l'enceinte de dépôt et à la grande réactivité de l'oxygène. En effet, une très faible augmentation de R_F produit une importante augmentation de la concentration de l'oxygène dans les films, ceci au détriment de la concentration d'azote. L'oxygène se fixe sur les atomes de silicium pulvérisés préférentiellement à l'azote pour former des liaisons Si-O très stables ($E_{\text{Si-O}} = 452 \text{ kJ/mol}$ et $E_{\text{Si-N}} = 355 \text{ kJ/mol}$) [6].

La figure 5 montre, que jusqu'à une certaine valeur de R_F , le rapport des concentrations $O/(O+N)$ varie linéairement en fonction du rapport des débits réactifs R_F . Lorsque le taux d'oxygène devient élevé, une composition pratiquement égale à celle de l'oxyde est obtenue même si le débit d'azote n'est pas négligeable. La concentration en oxygène des dépôts augmente d'autant plus rapidement que le débit total de gaz est élevé. L'oxydation de la surface de la cible de silicium, phénomène détaillé dans le chapitre précédent, est aussi responsable de cette augmentation rapide [3, 7, 8]. La modification du régime de pulvérisation se manifeste de manière plus brutale pour le plus faible débit total. Elle est aussi nettement visible sur les tracés en fonction des flux d'oxygène et d'azote présentés dans la figure 6. Elle correspond à une valeur du flux d'oxygène de l'ordre de 0,5 à 0,6 sccm.

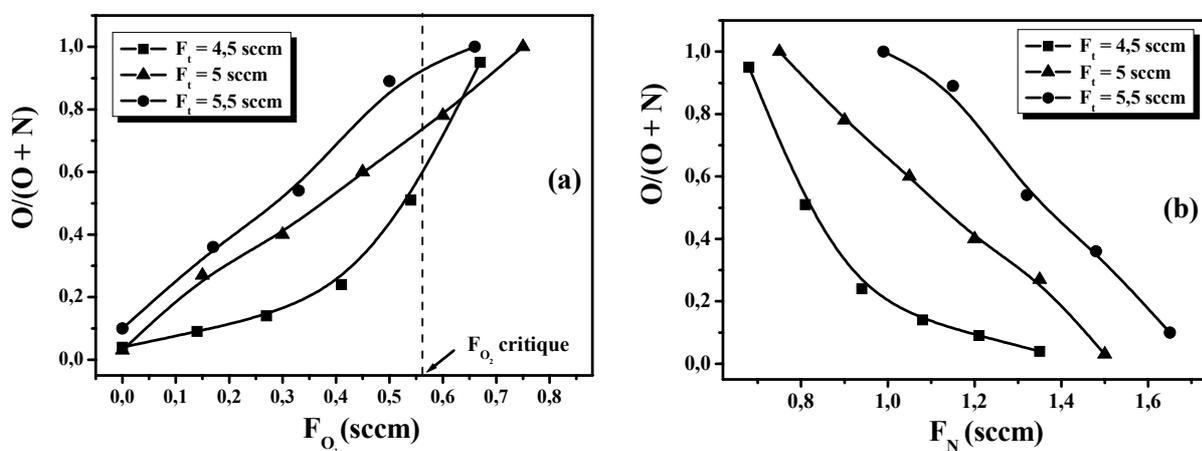


Figure 6. Variation de la stoechiométrie des couches minces de SiO_xN_y en fonction des débits des gaz réactifs oxygène (a) et azote (b).

Les résultats précédents montrent une difficulté de notre procédé d'élaboration de couches minces de SiO_xN_y de composition variée : le domaine de variation du flux d'oxygène est restreint. Ceci réaffirme la nécessité de contrôler le débit de l'oxygène pour une bonne maîtrise de la décharge réactive. L'établissement d'une bonne corrélation entre les paramètres de la décharge et la composition des dépôts est donc nécessaire. Mais avant d'aborder cette étude, nous allons examiner la densité du matériau en fonction de sa stoechiométrie puisque cette caractéristique peut être déduite de nos mesures par RBS.

1.3. Densité des couches minces SiO_xN_y

Quand on connaît l'épaisseur d d'un dépôt, l'analyse RBS fournit le moyen de calculer la masse volumique ρ de la matière déposée au moyen de la relation [3] :

$$\rho = (A_D \times M) / (d \times N_A)$$

où A_D est la densité atomique surfacique (déterminée par RBS), M la masse atomique moyenne, et N_A le nombre d'Avogadro. Pour nos échantillons, l'erreur sur la mesure de ρ , due à l'erreur sur la composition, est estimée à $0,2 \text{ g cm}^{-3}$.

La figure 7 montre que la masse volumique des dépôts de SiO_xN_y dépend de leur composition et met aussi fortement en évidence l'influence du débit gazeux, c'est-à-dire de la pression totale pendant la pulvérisation.

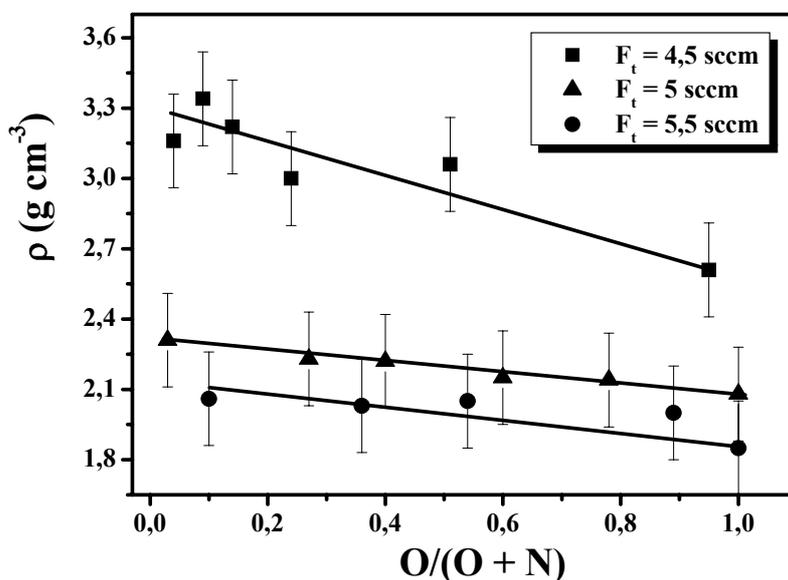


Figure 7. Variation de la densité des couches minces de SiO_xN_y en fonction de leur composition et de la pression initiale d'argon.

Quel que soit le débit total, la masse volumique des dépôts d'oxynitrides de silicium décroît faiblement lorsque leur concentration en oxygène augmente. Ce sens de variation est le même que celui trouvé par Bohne et al. [9] pour des films de SiO_xN_y élaborés par résonance cyclotron. Il est tout à fait conforme à celui attendu car il correspond à celui des matériaux stoechiométriques massifs. En effet, pour les matériaux massifs, la masse volumique passe de $3,1\text{-}3,2 \text{ g cm}^{-3}$ pour Si_3N_4 à $2,2\text{-}2,6 \text{ g cm}^{-3}$ pour SiO_2 . Cependant, des valeurs proches de celles-ci ne sont obtenues que pour le plus faible débit de gaz que nous avons utilisé. Par exemple, si on considère les dépôts qui ont des concentrations d'azote et d'oxygène proches ($\text{O}/(\text{O} + \text{N}) \approx 0,5$), la

masse volumique prend respectivement les valeurs 3,1 ; 2,2 et 2,05 quand le flux de gaz prend les valeurs 4,5 ; 5 et 5,5 sccm. La plus faible pression de gaz correspond à la plus grande énergie de particules incidentes sur la cible et des particules rétrodiffusées venant bombarder le dépôt en cours de croissance. Elle se manifeste aussi par la faible vitesse de dépôt. Tous ces éléments concourent à la croissance de dépôts homogènes et denses.

On peut aussi noter que Szekeres et al. [10] ont densifié les couches de SiO_xN_y en appliquant un potentiel au substrat. Un même effet devrait être obtenu par bombardement ionique du dépôt comme celui qui a été réalisé pour des films de SiN_x [11].

Pour confirmer les effets de la composition et de la pression d'élaboration sur la croissance et la compacité des dépôts, nous avons réalisé des micrographies de ces films.

1.4. Etude de la morphologie des films minces de SiO_xN_y

Quatre micrographies de dépôts de SiO_xN_y qui ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un grandissement de 100 000 sont présentées dans la figure 8. Elles nous permettent de voir à la fois la morphologie de la couche et son état de surface. L'effet des paramètres composition et débit total de gaz peut être apprécié à partir des caractéristiques rappelées dans le tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des films SiO_xN_y analysés par MEB.

Image	F _t (sccm)	O/(O+N)	ρ (g cm ⁻³)
a	4,5	0,09	3,34
b	4,5	0,51	3,06
c	5,5	0,1	2,06
d	5,5	0,54	2,05

D'une manière générale, on constate de très grandes différences dans la texture et l'état de surface des échantillons. La comparaison de deux échantillons de composition proche a et c (ou b et d) montre que la structure devient beaucoup plus colonnaire et que la surface devient plus rugueuse quand la pression de travail augmente. Cet effet a aussi été trouvé par Lucovsky [12] sur des matériaux de type a-Si:H faiblement oxygénés et déposés à faible température.

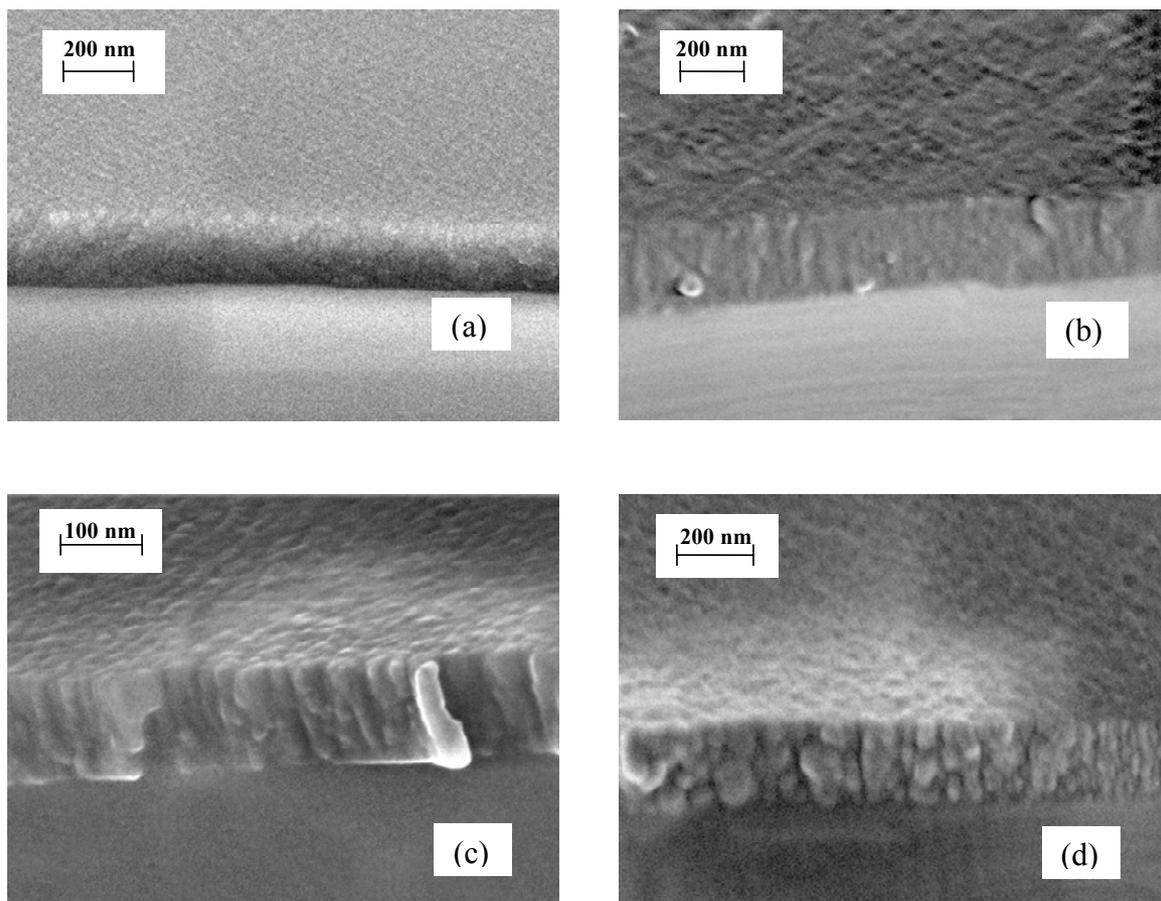


Figure 8. Micrographies MEB de différentes couches minces de : (a) $O/(O+N) = 0,09$ et $F_t = 4,5$ sccm ; (b) $O/(O+N) = 0,51$ et $F_t = 4,5$ sccm ; (c) $O/(O+N) = 0,1$ et $F_t = 5,5$ sccm ; (d) $O/(O+N) = 0,54$ et $F_t = 5,5$ sccm.

Nos micrographies viennent confirmer, de manière extrêmement nette la très importante variation de masse volumique résultant d'une variation relativement peu importante du débit, donc de la pression.

La comparaison de deux échantillons réalisés sous même pression, a et b (ou c et d) montre bien que les échantillons les plus riches en oxygène sont les moins compacts et que leur surface est plus rugueuse. Nous mettons ainsi en évidence que les conditions expérimentales jouent un rôle sur la morphologie des films. Des constatations analogues ont été faites par J. Viard [13] lors de son étude de couches minces d'oxynitride de silicium élaborées par PECVD. Cet auteur a rapporté que les couches de type nitrure de silicium ont une surface plutôt lisse alors que celles d'un film de type $\text{SiO}_x:\text{H}$ présente plutôt un aspect dit « chou-fleur ». Les couches d'oxynitride de silicium ont donc une rugosité intermédiaire entre celles de Si_3N_4 et SiO_2 , celle-ci dépendant de leur composition.

1.5. Corrélation procédé-matériau

Le potentiel d'autopolarisation de la cible et la vitesse de dépôt sont deux paramètres très fiables pour suivre l'évolution du procédé de dépôt et prévoir la nature du matériau déposé. La figure 9 permet de comparer l'évolution de ces deux paramètres à celle de la composition des films. Les changements brusques de ces grandeurs physiques coïncident bien. On voit nettement le seuil de flux d'oxygène qui délimite les deux modes de pulvérisation créant ainsi les deux catégories de matériaux susceptibles d'être déposés : oxynitride pour le régime de pulvérisation élémentaire et oxyde pour le régime de pulvérisation de composé.

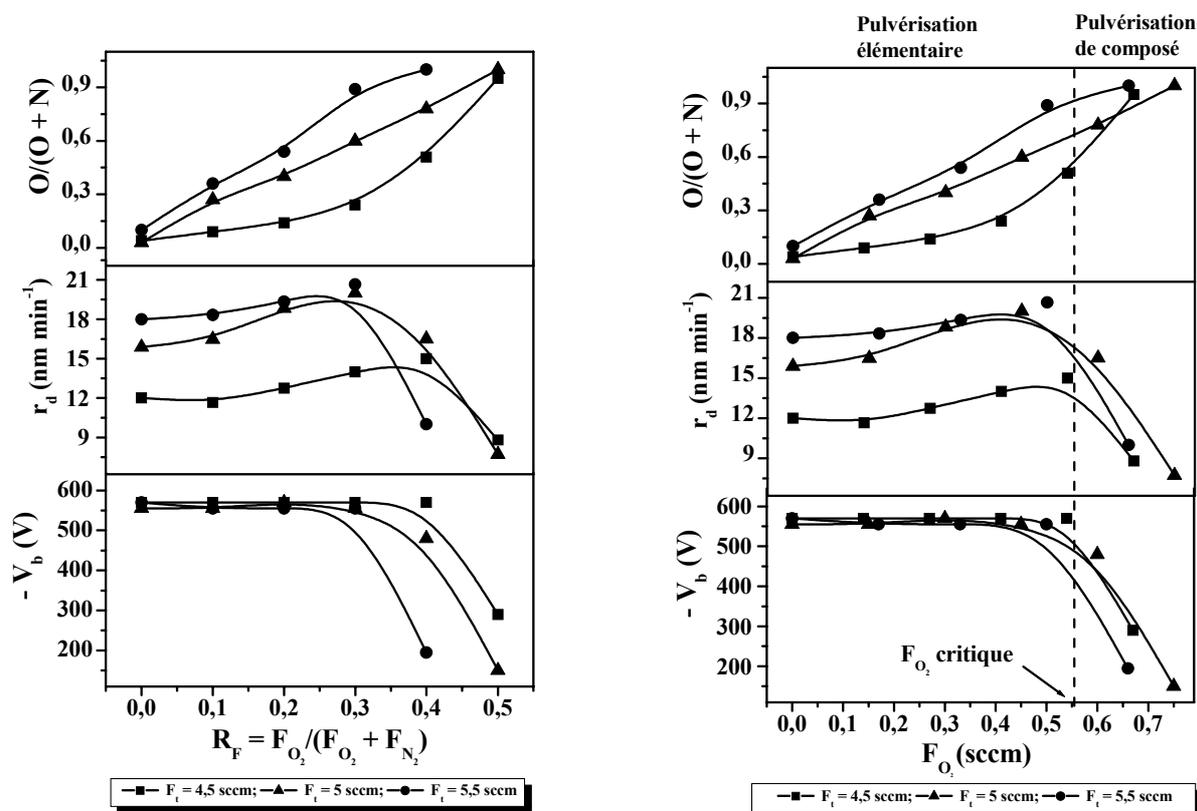


Figure 9. Comparaison de la variation de deux paramètres de dépôt (potentiel d'autopolarisation V_b et vitesse de dépôt r_d) et de la variation de la composition des films SiO_xN_y . Les variations sont présentées en fonction du rapport des gaz réactifs ou du débit d'oxygène.

Cependant, le potentiel d'autopolarisation de la cible et la vitesse de croissance des dépôts ne nous renseignent que sur la nature des films mais ne sont pas assez précis pour contrôler la composition des oxynitrides. Ceci ne peut se faire que si on s'intéresse directement aux éléments qui participent à la formation du dépôt ; c'est-à-dire aux concentrations de Si, O et N dans le plasma. On va donc établir une relation entre l'intensité d'émission de chaque élément dans le plasma et sa concentration dans la couche mince.

La figure 10 montre la variation des compositions élémentaires (ou le rapport des concentrations) des oxynitrides en fonction de l'intensité des raies d'émission (ou du rapport des intensités) des espèces neutres correspondantes. Elle met en évidence une rupture de pente qui correspond au passage du mode de pulvérisation élémentaire au mode de pulvérisation de composé. Pour le silicium, on note aussi une diminution de la pente lorsqu'on augmente le flux d'argon initial. Cette variation est en sens contraire pour les rapports des éléments O et N. On constate donc que les droites de calibration, tracées dans la zone de pulvérisation élémentaire, ne sont pas standard mais propres à chaque condition d'élaboration.

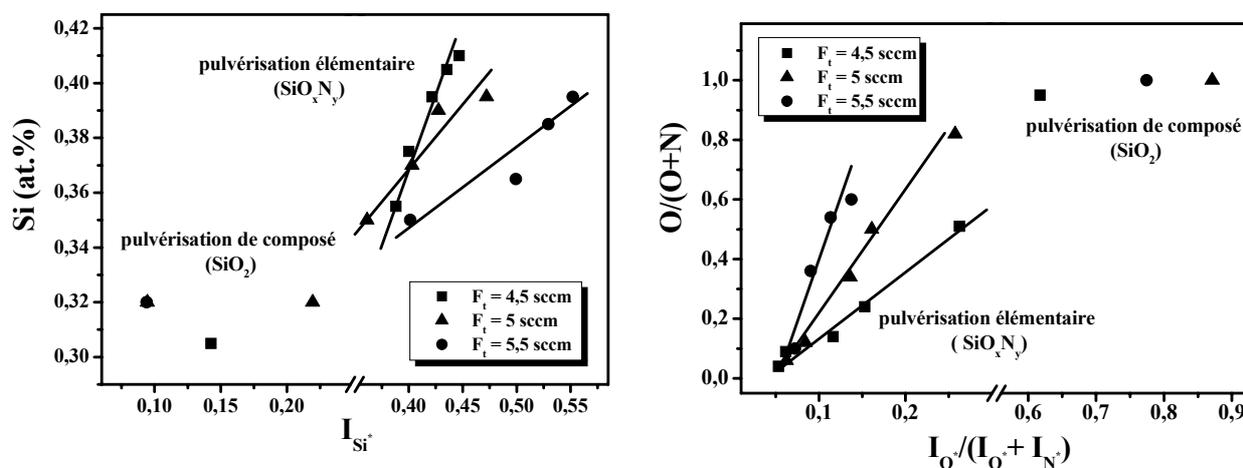


Figure 10. Corrélation entre la concentration des éléments Si, O et N dans la phase plasma et la composition élémentaire des couches minces de SiO_xN_y . Toutes les raies d'émission ont toutes été normalisées par rapport à la raie d'argon neutre à $\lambda = 696,54$ nm.

En résumé, cette corrélation entre l'émission du plasma et la composition des dépôts est un moyen simple et très efficace pour, d'une part, prévoir la composition des dépôts, et d'autre part, assurer une reproductibilité des manipulations.

1.6. Conclusion

Nous avons montré la possibilité d'élaborer, par pulvérisation cathodique réactive, des oxynitrides de silicium avec un large domaine de variation de composition allant de celle du proche nitrure à celle de l'oxyde de silicium ; ceci en faisant uniquement varier le rapport des débits des gaz réactifs. Des densités proches de celles du nitrure et de l'oxyde massifs ont été obtenues pour une pression totale faible, ce qui correspond aussi à un flux de gaz réactif faible. La densité des films SiO_xN_y diminue rapidement quand la pression totale augmente.

Cette étude a aussi confirmé qu'il est important de contrôler le débit de ces gaz, principalement celui de l'oxygène car au delà d'un certain seuil, celui-ci peut conduire à la pollution de la surface de la cible. Cette contamination engendre de grandes modifications des caractéristiques de la décharge réactive et, par voie de conséquence, d'importants changements dans la composition des couches.

Pour calibrer le procédé réactif d'élaboration et assurer une reproductibilité des dépôts, la spectroscopie d'émission optique est une méthode de diagnostic in situ très fiable. En effet, la corrélation des intensités d'émission et des compositions élémentaires des éléments Si, O et N permet non seulement d'identifier le mode de pulvérisation mais aussi de prévoir la composition du film. Ceci est très important surtout pour une transposition de ce genre de procédé dans le domaine industriel.

L'analyse RBS nous a permis de déterminer la composition élémentaire de nos films mais ne nous renseigne pas sur la structure de ces matériaux. La diffraction des rayons X a montré que nos dépôts de SiO_xN_y étaient amorphes. Pour caractériser l'ordre à courte distance, nous allons utiliser les spectroscopies infrarouge et de photoélectrons X ainsi que la résonance paramagnétique électronique. Ceci nous permettra de comprendre l'arrangement des différents atomes en terme de liaisons covalentes et de défauts structuraux.

2. STRUCTURE DES OXYNITRURES DE SILICIUM

2.1. Introduction

Dans les matériaux cristallisés, l'arrangement atomique c'est à dire la position de chaque atome dans un volume, définit des structures unités de base appelées mailles cristallines. Un ordre à longue distance est assuré par la répétition, dans l'espace et à l'infini, de ces unités structurales. Le réseau cristallin ainsi formé est caractérisé par la périodicité des plans atomiques. Dans les solides amorphes, l'ordre à longue distance est rompu. Il n'existe donc pas un ensemble unique de coordinants atomiques et de mailles cristallines permettant de décrire en totalité le réseau atomique. Dans ce cas, on s'intéresse à la coordination des atomes et à leur entourage proche. La description de la structure s'effectue en terme de corrélation entre paires d'atomes. Elle est d'autant plus compliquée que le matériau à étudier est polyatomique (c'est le cas des SiO_xN_y). Les techniques de caractérisation (DRX, EXAFS...) permettent de sonder la structure suivant une dimension. Pour générer la structure tridimensionnelle sous-jacente du solide amorphe, la modélisation joue un rôle important et l'utilisation d'autres techniques (IR, XPS, RPE, ...) est souvent nécessaire pour trancher entre différents modèles. Pour les composés amorphes du silicium, on considère généralement que les unités structurales de base sont constituées par des tétraèdres centrés sur un atome de silicium. Les résultats d'études concernant notamment leurs propriétés optiques et diélectriques ainsi que l'utilisation de modèles de construction, basés sur les arrangements atomiques probables des atomes, ont permis de concevoir des modèles atomiques structuraux pour quelques composés amorphes du silicium : a- SiO_2 , a- SiO_x , mélanges Si/a- SiO_2 et Si/a- Si_3N_4 , a- $\text{SiN}_x\text{:H}$, a- $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$...

2.2. Les modèles atomiques structuraux

Des modèles quantitatifs rendant compte des propriétés de matériaux hétérogènes ont été étudiés dès le XIX^{ème} siècle. On les présente sous le nom général du milieu effectif [14]. Ces théories, combinées à un modèle de distribution aléatoire de liaisons et/ou de phases, permettent de décrire beaucoup de leurs propriétés.

Le modèle simplifié du Réseau Aléatoire Continu (CRN pour « Continuous Random Network ») fut conçu pour décrire les structures des matériaux désordonnés dont les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Ce modèle impose la présence d'unités structurales stables (tétraèdres). L'enchaînement de ces groupements et la variabilité des angles et des longueurs de liaisons contribuent à décrire le réseau [14-17].

Les résultats obtenus lors de mesures optiques de réflectivité et d'absorption (détermination des fonctions diélectriques du matériau) sur des films minces a-SiO_x ($x=1 ; 1,5$ et 2) et $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ conduirent Philipp [18-20] à construire un modèle atomique structural nommé Modèle de Liaisons ou d'Arrangements Aléatoires (RBM pour « Random Bonding Model »). Chaque atome de silicium est tétra-coordonné à y atomes d'oxygène (aléatoirement insérés dans le réseau d'atomes de silicium) et $(4-y)$ atomes de silicium ($0 \leq y \leq 4$). Le tétraèdre centré sur un atome de silicium est l'unité structurale fondamentale de base du réseau et le rapport O/Si détermine la distribution statistique des tétraèdres $\text{Si-Si}_{4-y}\text{O}_y$ probablement distordus. Il en est de même pour les composés amorphes de nitrure de silicium décrits par des tétraèdres $\text{Si-Si}_{4-y}\text{N}_y$.

Yasaitis et al. [21] ont proposé un autre modèle atomique structural appelé Modèle Aléatoire de Mélange macroscopique (RMM pour « Random Mixture Model »). Les résultats expérimentaux des fonctions de distribution radiale (RDF), étudiées par diffraction X [22] et diffraction d'électrons [23] des poudres commerciales de SiO ou des films a-SiO [24], indiquent que les composés a-SiO sont constitués d'un mélange simple de phases séparées en amas macroscopiques a-Si et a-SiO_2 . La structure globale de ces matériaux est constituée par un ensemble de deux types de tétraèdres, Si-Si_4 et Si-O_4 dont la distribution statistique respective est 50 %. Les phases séparées Si-Si_4 et Si-O_4 sont reliées par un atome de silicium qui appartient à la région dite de connexion entre ces deux phases.

De son côté, Temkin [25] a étudié les fonctions de distribution radiale d'échantillons de SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) pour un ordre à courte distance et a conclu que les deux modèles RBM et RMM ne sont pas appropriés. Il définit alors un nouveau modèle en s'inspirant du modèle CRN afin de prendre en compte les longueurs des liaisons, les angles entre les liaisons et les angles de rotation des liaisons entre elles. Il obtient 5 tétraèdres de configurations identiques à ceux de Philipp

[18-20]. Il conclut, contrairement à la théorie de Philipp, que les fonctions de distribution radiale permettent de différencier les modèles RBM et RMM.

Aspnes et al. [26] ont déterminé les fonctions diélectriques des mélanges Si/SiO₂ et Si/Si₃N₄. Ils ont établi un modèle qui est une généralisation du modèle RBM de Philipp en introduisant d'une part l'approximation de Bruggemann [27] relative aux milieux hétérogènes (EMA pour « Effective Medium Approximation »), et d'autre part les modèles diélectriques de Philipp, Van Vechten [28] et Levine [28, 29]. La plus simple unité de base est le tétraèdre centré sur l'atome de silicium et les fractions volumiques associées à chaque type de tétraèdres sont calculées en tenant compte de la fraction de vides inter-atomiques dans le composé. La présence de coordinants O et N modifie la charge électrique de l'atome central de silicium et influence l'ensemble des liaisons constituant le tétraèdre.

Ching [30] a élaboré une théorie sur les composés a-SiO_x à partir des modèles statistiques quasi-périodiques (QPM) construits pour des composés a-Si [31] et des modèles CRN, RBM et RMM ; il utilise préférentiellement les modèles CRN et RBM couplés. Ce modèle permet une approche plus rigoureuse car les notions de flexibilité et de distorsion du réseau à courte distance sont prises en compte. Cependant, la possibilité d'existence de vides interstitiels et des phénomènes de reconstruction du réseau n'y est pas incluse [32, 33].

Dans leur étude de l'importance et l'origine controversée d'un ordre structural moyen des chaînes (vides interstitiels et atomes) dans des solides amorphes a-SiO₂, Uhlherr et Elliott [34, 35] se sont intéressés aux premier et deuxième pics de diffraction des fonctions radiales. Ils relient l'origine structurale et le comportement de ces deux pics à l'ordre chimique des vides interatomiques. Des fonctions de distribution des atomes et des microvides (qui reflètent les distances atome-atome, atome-vide et vide-vide) ont donc été définies en partant d'un modèle d'empilement compact aléatoire des atomes. Uhlherr et Elliott ont établi un modèle structural caractérisé par un ordre chimique des vides interstitiels avec un réseau tétravalent de coordination 4 : 2 des amas d'atomes et des vides interatomiques distribués aléatoirement.

En résumé, trois grands types d'ordres chimiques exprimés en termes de probabilités de présences de tétraèdres centrés sur un atome de silicium sont décrits dans les modèles atomiques structuraux concernant les solides amorphes à base de silicium :

1) Pas d'ordre chimique : il n'existe pas de liaison préférentielle entre les atomes Si et les atomes X (X = Si, N, O etc...). La probabilité de formation d'une liaison particulière Si-X dans un tétraèdre donné est simplement proportionnelle à la fraction d'atomes disponible pour créer la liaison Si-X. Les solides sont dits être chimiquement désordonnés.

2) Ordre chimique total avec dispersion homogène : Les atomes de silicium ont seulement des atomes X (X = N, O, etc...) comme proches voisins dans les composés riches en atomes X. Les couches contiennent un maximum de liaisons Si-X dispersées aléatoirement à travers la couche déposée. Signalons que les liaisons Si-Si existent dans les tétraèdres des composés riches en atomes de silicium ; on parle alors d'ordre chimique homogène.

3) Ordre chimique total avec séparation de phases : le principe descriptif de cet ordre chimique est identique au précédent. La différence se situe au niveau des liaisons Si-Si et Si-X qui forment des amas identiques Si-X_4 et Si-Si_4 . Des régions de quelques nanomètres composées de tétraèdres identiques sont supposées exister.

Ces modèles ne sont pas des références principales fournissant une démonstration tangible de la présence de tels ou tels types d'arrangements structuraux. Ils restent des modèles atomiques structuraux statistiques. La réalité est plus complexe par suite des différentes approximations faites.

Concernant les composés ternaires amorphes du silicium, et plus particulièrement les couches minces $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$, deux principaux modèles permettent de décrire la structure locale autour du silicium (qui est un environnement tétraédrique) :

- le modèle RMM : il existe deux phases séparées SiO_2 et Si_3N_4 ou trois phases séparées Si, SiO_2 et Si_3N_4 avec les tétraèdres associés Si-O_4 , Si-N_4 et Si-Si_4 ,
- le modèle RBM : dans ce modèle, toutes les combinaisons d'atomes autour du silicium sont possibles et conduisent à une distribution aléatoire de tétraèdres polysubstitués.

Plusieurs résultats ont été rapportés dans la littérature. Philipp et Eriksson [19, 36] ont relié les propriétés optiques des films $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$ à une distribution aléatoire de tétraèdres polysubstitués.

Une étude par XPS des couches minces d'oxynitrides de silicium déposées par PECVD [37] a montré une relation linéaire entre le paramètre Auger modifié et la composition en oxygène et en azote. La microstructure de ces matériaux a donc été caractérisée par une méthode simple basée sur le modèle RBM.

Dans les travaux de Viard et al.[38], la microstructure des films $\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposés par PECVD a été caractérisée par FTIR et XPS. Un modèle basé sur le modèle RBM, prenant en compte notamment la présence de liaison Si-H, N-H et O-H mais excluant la présence de liaisons N-N ou N-O, a été proposé. Il repose sur une distribution aléatoire de tétraèdres polysubstitués $\text{Si}-(\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{H})$ avec $x + y + z = 3$. Un autre modèle dont les tétraèdres de base sont $\text{Si}-(\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z)$ avec $x + y + z = 4$, permet de décrire la microstructure de films $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$ dans le système $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$.

Cova et al. [39] considèrent que les modèles RBM et RMM ne suffisent pas à décrire les structures à phases multiples. Ils ont proposé un modèle qui considère les films SiO_xN_y comme un réseau de plusieurs phases avec huit possibilités basées sur l'existence de tétraèdres polysubstitués $\text{Si-Si}_{4-(v+\eta)}\text{O}_v\text{N}_\eta$. Ce modèle inclut l'existence de phases stables SiO_2 , Si_3N_4 et Si avec les tétraèdres associés Si-O_4 , Si-N_4 et Si-Si_4 et la présence de défauts intrinsèques, comme des liaisons N-O. D'une manière générale, le modèle peut alors être reformulé comme un ensemble de tétraèdres, centrés sur le silicium, de formule $\text{Si-O}_v(\text{ON})_{4-v}$ ($0 < v < 4$).

Des travaux récents sur l'étude par XPS et/ou DFT [40, 41] de la microstructure de films contenant des liaisons mixtes (Si,O,N) élaborés par différentes méthodes (RTP [42], oxynitration thermique [43, 44], implantation ionique d'azote à basse énergie [41, 45, 46], LPCVD [47]) ont permis de caractériser les environnements atomiques du silicium mais plus particulièrement celui de l'azote. La présence de liaisons N-O-Si dans des environnements atomiques $\text{N-Si}_x\text{O}_y$ ($x + y = 3$) a été mise en évidence [48, 49].

Pour étudier la structure de nos couches minces de SiO_xN_y , nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation. Nous analyserons qualitativement et quantitativement les liaisons covalentes Si-O et Si-N par IRTF. A l'aide des caractérisations XPS, l'entourage proche des atomes de silicium sera sondé et discuté en fonction des compositions élémentaires des couches minces. Enfin, les défauts structuraux seront identifiés par RPE ; leurs configurations et leurs densités seront discutées en fonction des différentes stoechiométries obtenues et des paramètres de dépôt.

2.3. Caractérisation des liaisons Si-O et Si-N par spectroscopie infrarouge

2.3.1. Modes de vibration des différentes liaisons

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation physico-chimique souvent utilisée pour les couches minces. Le matériau absorbe le rayonnement dont l'énergie correspond à celle d'un des modes de vibration d'une de ses molécules. Les charges électriques contenues dans le matériau sont considérées comme un ensemble d'oscillateurs. Pour certaines fréquences, elles vont entrer en résonance avec le champ électrique associé au rayonnement, ce qui produit une absorption d'énergie. Les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit entrent en vibration et donnent lieu à des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Pour une molécule possédant un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre sont activées. Les liaisons homopolaires comme Si-Si ne sont pas détectées.

La théorie des groupes permet de déterminer les modes de vibration actifs d'une molécule de géométrie donnée. Herzberg a calculé ces modes de vibration pour différentes symétries de molécules [50]. La position des bandes dépend entre autres de l'énergie de liaison et donc de l'électronégativité des atomes, mais aussi de leur masse.

Différents modes de vibration existent en fonction des liaisons :

- l'élongation (stretching) correspondant à une variation de la longueur de la liaison,
- le balancement (wagging),
- la déformation hors du plan (rocking),
- le cisaillement (scissors)...

Les principaux modes de vibration des liaisons Si-O et Si-N sont représentés respectivement dans les figures 11 et 12 :

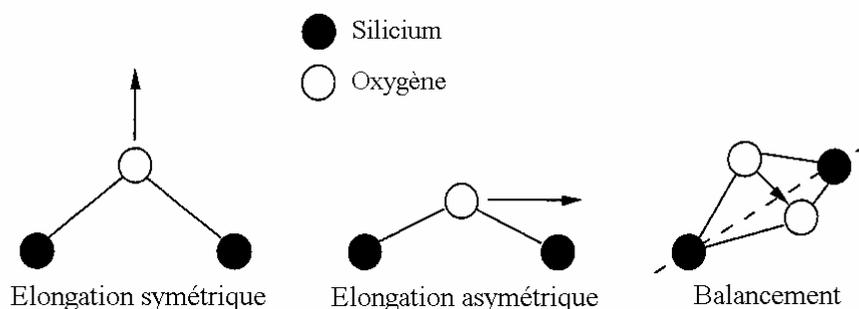


Figure 11. Symétrie des vibrations de la liaison Si-O-Si

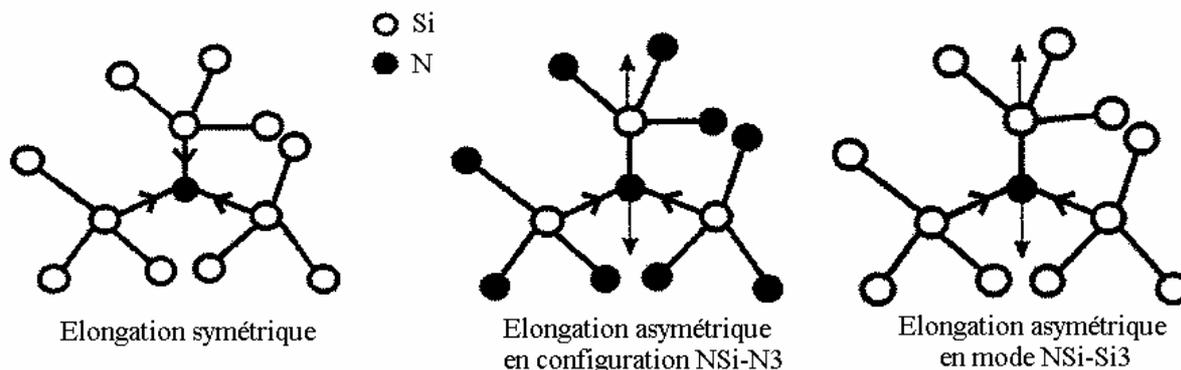


Figure 12. Modes de vibration de la liaison Si-N

Comme on l'a vu précédemment, la structure des oxynitrures de silicium amorphes est souvent décrite comme un ensemble désordonné d'entités SiX_4 , comprenant un atome de silicium entouré de quatre autres atomes ($X = \text{Si}, \text{O}, \text{ou N}$). La plupart des bandes de vibrations de ces composés dépendront de la symétrie de ces tétraèdres. Pour Si-O, la vibration de l'élongation asymétrique est observable à 940 cm^{-1} [51] et celle de l'élongation symétrique à 650 cm^{-1} . Le mode torsion est produit à une absorption autour de 820 cm^{-1} . Pour la liaison Si-N, le principal mode est la vibration asymétrique dont la bande d'absorption est située entre 800 et 890 [52].

Les fréquences de vibration dépendent fortement de l'entourage (voisins proches) de la liaison. Dans les composés de type SiO_x , la fréquence de vibration du mode d'élongation asymétrique se situe à 940 cm^{-1} pour les faibles concentrations d'oxygène mais à 1080 cm^{-1} pour les matériaux de type a- SiO_2 . Pai et al. [51] ont proposé une relation empirique linéaire entre le rapport $[\text{O}]/[\text{Si}]$ et la fréquence de ce mode de vibration. L'évolution de la fréquence est interprétée en terme d'environnement chimique de l'atome de silicium de la liaison Si-O-Si. L'oxygène étant très électronégatif, la liaison Si-O qui est plus courte que la liaison Si-Si correspond à une force d'oscillateur plus grande. On peut considérer que la fréquence évolue de façon continue avec le nombre d'atomes d'oxygène en seconds voisins.

Les considérations précédentes valent aussi pour la liaison Si-N. La bande d'absorption qui varie entre 790 et 870 cm^{-1} pour des nitrures de silicium faiblement azotés [53], se déplace jusqu'à 980 cm^{-1} pour les nitrures proches de la stoechiométrie Si_3N_4 [54, 55]. Cette variation s'explique par la substitution progressive des atomes de silicium par des atomes d'azote, plus électronégatifs, quand le nitrure de silicium s'enrichit en azote. On passe de la configuration NSiSi_3 pour les nitrures faiblement azotés, et qui donnent une bande d'absorption vers 790 cm^{-1} [56], à une configuration où chaque atome d'azote est entouré d'atomes de Si premiers voisins et

d'atomes d'azote seconds voisins (configuration NSiN₃) pour les nitrures fortement azoté. Dans ce cas, la bande d'absorption se décale vers 970 cm⁻¹ [57]. Les configurations intermédiaires NSiN₂Si et NSiNSi₂ font apparaître des fréquences intermédiaires, ce qui explique la largeur importante des bandes d'absorption pour les nitrures non stoechiométriques.

Le tableau 3 résume les données de la littérature concernant les modes de vibration des liaisons Si-O et Si-N ainsi que leur décalage, dans des composés de type Si-O, Si-O-Si, Si-N ou O-Si-N.

Tableau 3. Nombres d'onde des vibrations des différentes liaisons de Si-(O, N)

Liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
Si-O	élongation (stretching)	1050 - 1070	[5, 13, 58-61]
	torsion (bending)	800 - 820	[5, 13, 59]
Si-O-Si	balancement de O hors plan	1100 - 1250	[5, 59, 61-63]
Si-N	élongation (stretching)	790 - 890	[13, 53, 58, 60, 61]
		960 - 970	[53, 63]
O-Si-N		850 - 1000	[12]
		1100	[6]

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet non seulement d'identifier les liaisons vibrantes mais aussi d'en déterminer la concentration. En s'appuyant sur le modèle de Lorentz qui considère le solide comme un ensemble d'oscillateurs, on peut corrélérer l'aire d'une bande d'absorption caractéristique de la liaison avec la concentration (ou densité) de cette liaison, en utilisant la relation suivante [1, 53, 64] :

$$N_{Si-X} = K_{Si-X} \int_{\omega_0} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu$$

où N_{Si-X} représente la concentration absolue de la liaison Si-X, $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption à un nombre d'onde ν et ν_0 celui correspondant au maximum d'absorption du mode de vibration correspondant. K_{Si-X} est appelé facteur de calibration et correspond à l'inverse

de la force de l'oscillateur de la liaison considérée. L'aire de la bande d'absorption peut être approximée par :

$$\frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{d}$$

où d est l'épaisseur du film, $\Delta\nu_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption et α_0 le maximum de l'absorption.

La densité absolue des liaisons Si-X (X = O ou N) peut alors être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$N_{Si-X} = K_{Si-X} \times \frac{\alpha_0 \Delta\nu_{1/2}}{\nu_0 d}$$

Les facteurs de calibration des différentes liaisons sont obtenus par étalonnage en utilisant des techniques permettant de remonter à la concentration comme l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ou la RBS. Pour les liaisons Si-O et Si-N, ces facteurs dépendent fortement du mode de préparation des matériaux ainsi que de la concentration des éléments oxygène et azote respectivement. Les valeurs retenues pour cette étude sont :

$$K_{Si-O} = 1,48 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} [61, 65] \text{ et } K_{Si-N} = 6,30 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} [55, 66].$$

2.3.2. Résultats

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de type NICOLET 5700. Les couches minces de SiO_xN_y déposées sur des plaquettes de silicium polies sur leurs deux faces sont analysées en incidence normale par transmission directe. L'acquisition des spectres se fait en mode absorbance dans une gamme de nombres d'onde variant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les spectres correspondant aux couches minces sont obtenus après soustraction du spectre référence du substrat (figure 13).

Les spectres obtenus sont traités de façon à pouvoir être comparés. En particulier, on soustrait une ligne de base pour s'affranchir des franges d'interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces couche-substrat et air-couche, et on passe de l'absorbance à l'absorption en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$\alpha = \frac{I}{d} \ln(1/T) ; T \text{ est la transmission.}$$

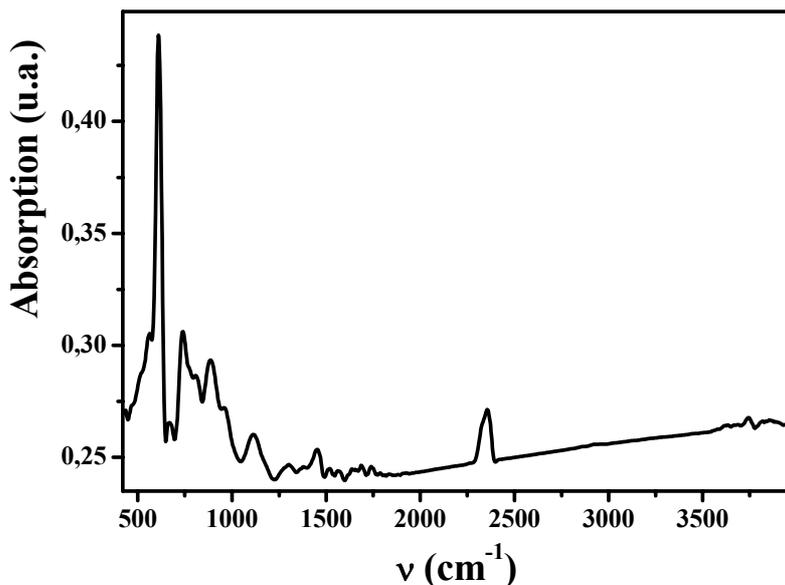


Figure 13. Spectre d'absorption infrarouge du substrat de silicium poli deux faces.

2.3.3. Discussion des résultats

La figure 14 montre le spectre d'absorption infrarouge d'une couche mince d'oxynitride de silicium. On ne détecte aucune absorption entre 2000 et 4000 cm^{-1} ; ceci signifie qu'il y a absence (ou une très faible quantité) de liaisons hydrogénées (Si-H : 2200 cm^{-1} ; Si-OH : 3700 cm^{-1} ; N-H : 3350 cm^{-1}). Ces bandes apparaissent dans les oxynitrides de silicium élaborés en CVD et PECVD car la proportion d'hydrogène incorporée y est importante, elle provient principalement de la décomposition $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$.

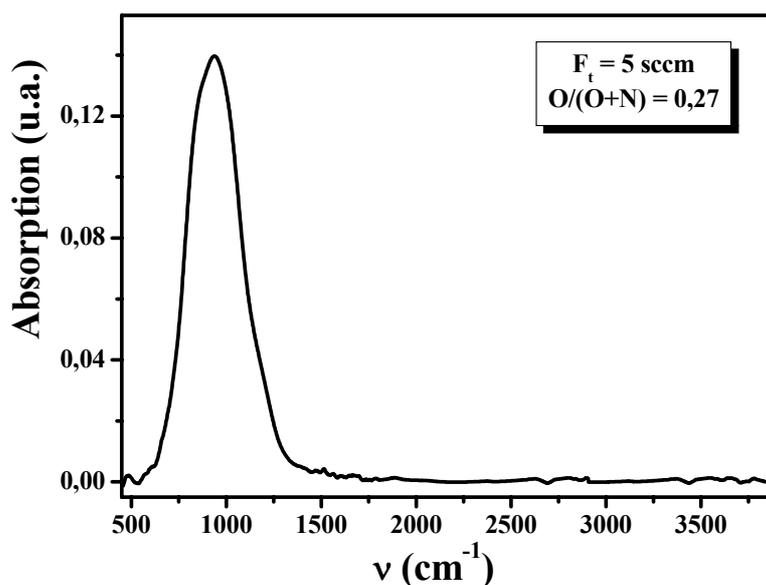


Figure 14. Spectre d'absorption infrarouge d'une couche mince SiO_xN_y .

Pour notre étude, nous nous intéressons au domaine $600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Cette bande large a été décomposée en différents pics gaussiens (figure 15) correspondant aux liaisons suivantes :

- torsion Si-O : $810\text{ - }820\text{ cm}^{-1}$,
- élongation Si-N : $840\text{ - }890\text{ cm}^{-1}$,
- élongation Si-O : $980\text{ - }1060\text{ cm}^{-1}$,
- épaulement Si-O-Si : $1150\text{ - }1200\text{ cm}^{-1}$.

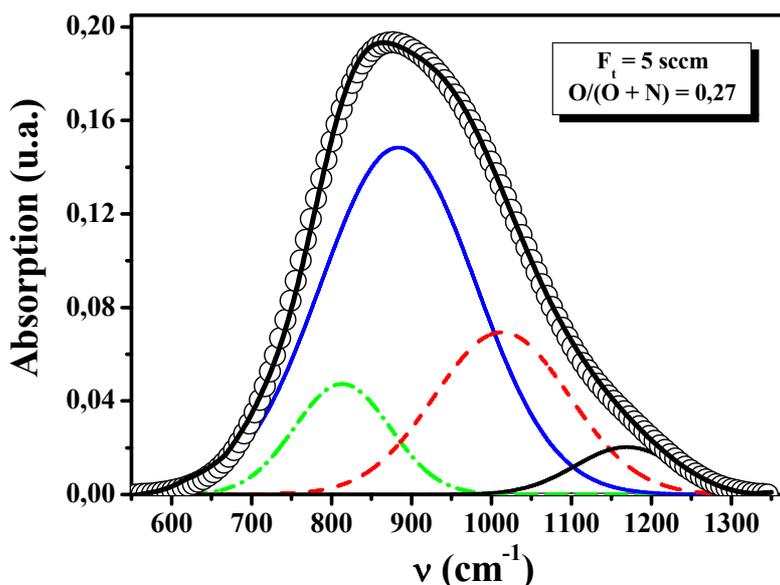


Figure 15. Décomposition de la bande d'absorption d'un oxynitride de silicium : la ligne continue représente le spectre expérimental et les ronds vides la simulation.

Dans ce même domaine infrarouge, certains auteurs [6, 67, 68] parlent d'une bande d'absorption faible liée à la vibration de la liaison N-Si-O, mais qu'il est très difficile, voire impossible, de distinguer étant donné les largeurs, les intensités et le chevauchement des deux principaux pics Si-O et Si-N. Nous n'avons donc pas tenu compte d'un éventuel pic lié à la vibration de N-Si-O.

Pour nos ajustements de données, nous avons fixé la position des pics et laissé libres les largeurs à mi-hauteur. On obtient ainsi un bon ajustement de la bande d'absorption totale.

A partir des aires des pics d'absorption relatifs aux vibrations d'élongation, nous avons calculé la concentration des liaisons Si-O et Si-N. Le rapport de densités $N_{\text{Si-O}} / (N_{\text{Si-O}} + N_{\text{Si-N}})$ est rapporté en fonction du rapport des concentrations atomiques $O / (O + N)$ dans la figure 16.

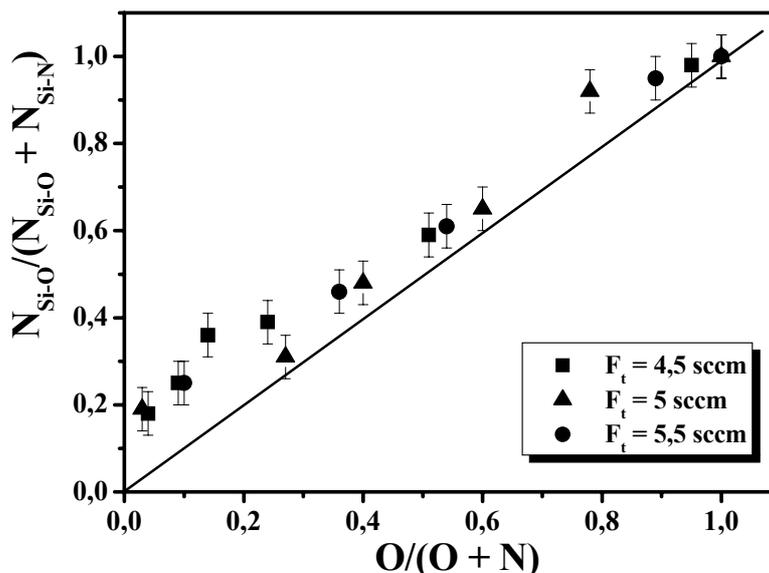


Figure 16. Variation du rapport des densités des liaisons Si-O et Si-N en fonction du rapport des concentrations atomiques d'oxygène et d'azote.

Si les atomes de silicium étaient liés aléatoirement à des atomes d'oxygène et d'azote, les points seraient sur la bissectrice des axes tracée en trait plein dans la figure 16. Autrement dit, la valeur du rapport $N_{Si-O}/(N_{Si-O} + N_{Si-N})$ serait la même que celle de $O/(O+N)$ pour chaque couche. Or, les résultats obtenus montrent que, excepté les rapports correspondants aux stoechiométries de type oxyde, tous les autres points sont situés au dessus de la bissectrice. Ceci suggère que le silicium se lie préférentiellement à l'oxygène.

Ce résultat discrédite légèrement l'idée du mélange homogène. Y aurait-il donc des phases de type SiO_2 et Si_3N_4 séparées ou non, dans ces matériaux ? Pour répondre à cette question, nous allons nous intéresser à l'évolution du maximum d'absorption des oxynitrides en fonction de leur composition.

L'évolution de la bande d'absorption en fonction de la composition des oxynitrides est représentée dans la figure 17.

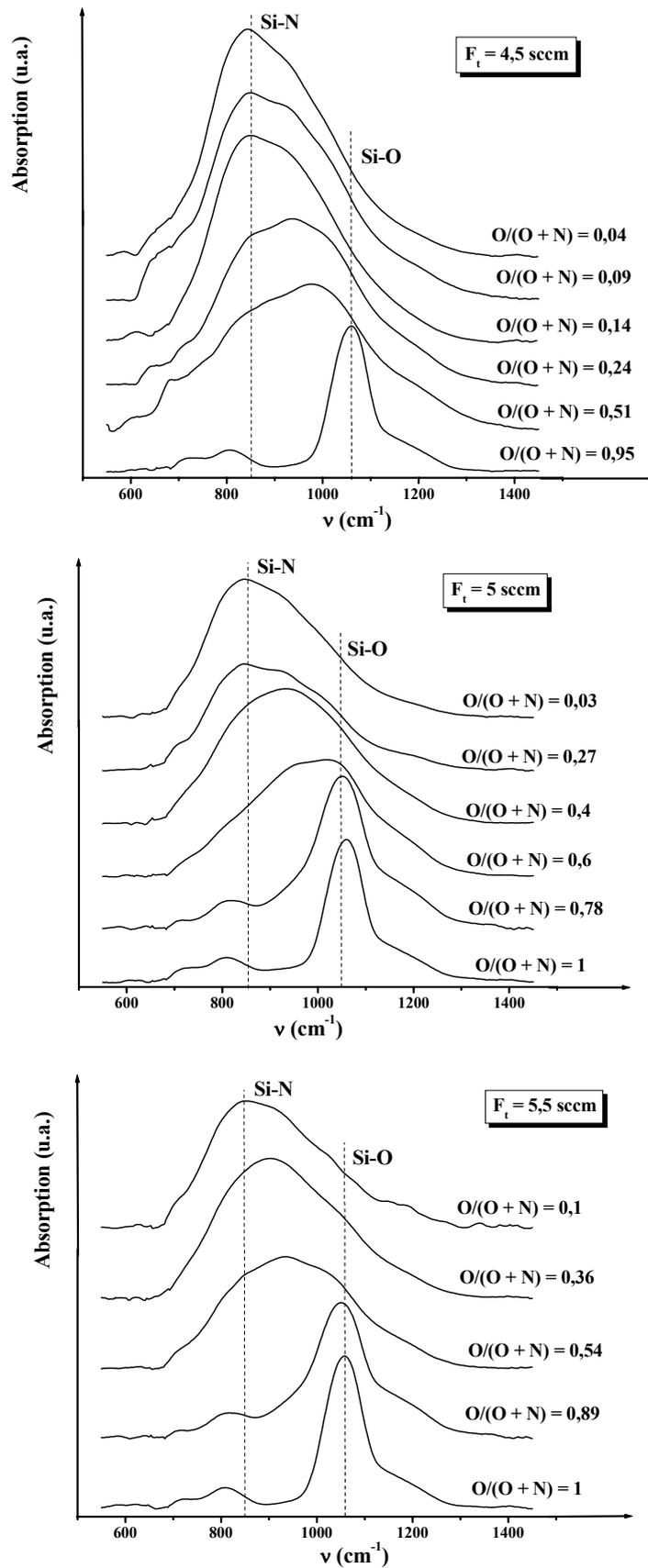


Figure 17. Evolution de la bande d'absorption des couches minces en fonction de leur composition. Le dépôt des couches a été fait avec trois débits gazeux totaux différents. L'axe des ordonnées de ces représentations a été décalé pour plus de clarté.

Pour toutes les séries de dépôts, on distingue d'abord deux pics ou deux épaulements qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O et Si-N. Donc la présence de phases séparées de type nitrure et oxyde n'est pas à écarter.

De plus, quel que soit le flux total sous lequel ont été élaborés les dépôts, on assiste à un déplacement régulier du maximum d'absorption lorsque les couches s'enrichissent en oxygène. On constate aussi que la bande d'absorption s'affine beaucoup lorsque la composition est proche de celle de l'oxyde. Les observations sont clairement confirmées par la représentation de la figure 18.

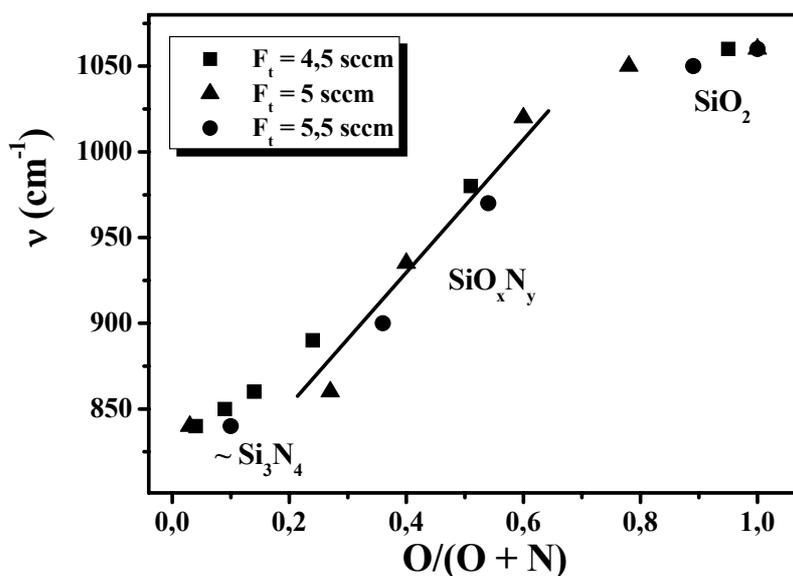


Figure 18. Déplacement du maximum d'absorption des SiO_xN_y en fonction de leur composition.

Il y a un déplacement progressif de l'absorption quand la composition des oxynitrures n'est pas proche ou égale à celles du nitrure et de l'oxyde respectivement. Ces observations sont facilement interprétables à partir des renseignements dont nous disposons. En effet, la concentration de silicium dans les échantillons variant peu, on doit remplacer certains atomes d'azote par des atomes d'oxygène au fur et à mesure que cet élément est introduit dans la structure. La nature des liaisons Si-N et Si-O induit un déplacement régulier de l'absorption vers les nombres d'onde élevés tant que l'on est en présence d'oxynitrures dont la composition est intermédiaire à celles du nitrure et de l'oxyde. Ceci suggère donc une structure des oxynitrures de silicium avec une distribution aléatoire des liaisons Si-O et Si-N.

Del Prado et al. [59] rapportent que le déplacement continu de l'absorption infrarouge est caractéristique d'un matériau oxynitrure monophasé et homogène. Ceci peut être expliqué en utilisant un modèle aléatoire et en tenant compte des fréquences de vibration des cinq tétraèdres possibles $\text{SiO}_j\text{N}_{4-j}$; avec l'indice j variant de 0 à 4 [36].

En étudiant des couches minces d'oxynitride de silicium riches en azote et élaborés par PVD, L. Pinard [6] a corrélé la variation continue du pic IR, quand la stoechiométrie passe de l'oxyde au nitrure, à un mécanisme simple de formation des films. Néanmoins, du fait de la présence de deux pics caractéristiques des liaisons Si-O et Si-N, il a soupçonné que les oxynitrides sont constitués d'un mélange localement aléatoire de phases d'oxyde et de nitrure, sans séparation de phase. Ceci a été confirmé par microanalyse X. Pour vérifier cette hypothèse, L. Pinard a utilisé l'approximation de Bruggeman [69, 70] qui considère que tout l'oxygène est présent sous forme SiO_2 et tout l'azote est sous forme de Si_3N_4 . L'indice de réfraction de l'oxynitride est supposé être une combinaison linéaire des indices respectifs de l'oxyde et du nitrure. Les résultats de cette approximation, confirmés par une autre méthode proposée par Gained et al. [71], prouvent que la structure de ces oxynitrides peut bien être interprétée via le système $\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4$.

Pour notre part et dans le but de mieux caractériser la structure du matériau, nous nous sommes intéressés à l'entourage proche des atomes de silicium. Les résultats des analyses XPS et Auger feront l'objet des prochains paragraphes.

2.4. Caractérisation de l'environnement des atomes de silicium par XPS

2.4.1. Principe de l'analyse XPS

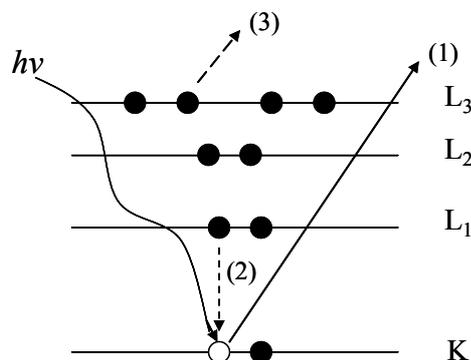
La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) consiste à irradier l'échantillon par un flux de photons X monoénergétiques et à analyser, en énergie, les électrons émis par effet photoélectrique comme indiqué sur la figure 19. Les électrons émis appartiennent aux niveaux de coeur de l'atome (ou aux niveaux électroniques de la bande de valence). L'énergie cinétique E_c du photoélectron émis dépend de son énergie de liaison E_B :

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_s \quad \text{où } \Phi_s \text{ est le travail de sortie de l'échantillon.}$$

Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre s'égalisent si l'échantillon est mis à la masse ; l'énergie cinétique effectivement mesurée est :

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_{spectro} \quad \text{avec } \Phi_{spectro} \text{ le travail de sortie du spectromètre.}$$

Le travail de sortie du spectromètre étant connu et l'énergie cinétique mesurée, la technique XPS permet d'accéder à l'énergie de liaison des différents éléments liés et donc d'identifier la nature de l'atome émetteur.



- (1): émission d'un électron primaire (de coeur)
- (2): réarrangement électronique
- (3): départ d'un électron Auger

Figure 19. Emission d'électrons primaires et secondaires suite à l'excitation d'un matériau par un rayonnement énergétique.

L'énergie de liaison exacte d'un électron dépend non seulement du niveau sur lequel le mécanisme de photoémission intervient mais également de l'état de valence de l'atome et de son environnement. Un changement de ces deux paramètres va induire des déplacements dans le pic caractéristique d'un élément [72]. Ce déplacement chimique est caractéristique de la nature et du nombre d'atomes liés à l'atome émetteur. Les pics correspondant aux niveaux de coeur se déplacent aussi en fonction de l'électronégativité des atomes voisins.

Une autre propriété intéressante de la technique XPS est la possibilité d'effectuer une estimation quantitative des espèces chimiques dans le film. En admettant que l'émission est isotrope, l'intensité du pic de photoémission est donnée par une relation du type :

$$I = A \sigma = A(E) \int_0^{+\infty} N(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda \sin \theta}\right) dx$$

où σ est la section efficace de photoionisation du niveau électronique étudié,

λ est le libre parcours moyen du photoélectron situé à une profondeur x ,

θ est l'angle entre l'analyseur et la surface de l'échantillon,

$N(x)$ est la densité volumique de l'espèce considérée à la profondeur x ,

$A(E)$ est la fonction de transmission du système d'analyse, c'est-à-dire la probabilité pour un électron collecté d'énergie E de parvenir au système de comptage,

A est un paramètre regroupant tous les autres facteurs de proportionnalité tels que l'aire analysée ou le flux de photons. Ce paramètre est considéré comme constant pour tous les pics enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques.

Lors de l'analyse XPS d'un matériau isolant, les effets de charge provoquent un décalage des pics vers les hautes énergies. Comme l'environnement des atomes est déduit de la position réelle du pic de photoélectrons, il faut s'affranchir de ces effets de charge. Pour ceci, on peut utiliser le paramètre Auger modifié α' introduit par Wagner [73]. Celui-ci est défini comme la somme de l'énergie cinétique de la transition Auger coeur₁-coeur₂-coeur₃ la plus prédominante et de l'énergie de liaison du pic coeur_n-ionisation du même élément le plus intense. Par exemple, pour les matériaux à base de silicium : $\alpha'_{Si} = E_{SiKLL} + E_{Si2p}$.

2.4.2. Pics XPS des composés du silicium

Le domaine de composition des oxynitrides de silicium est délimité par l'oxyde et le nitrure de silicium. Plusieurs études ont été menées sur l'évolution de la position, de la forme et de l'intensité des pics Si 2p, N 1s et O 1s dans ces composés.

2.4.2.1. Les nitrures de silicium

Le pic XPS du silicium pur Si 2p est situé à une énergie de liaison variant entre 99 et 99,8 eV en fonction des conditions de préparation et de la structure de l'échantillon. Ce pic se décale vers les énergies de liaison plus importantes quand des liaisons Si-N se forment et atteint 102 eV pour la stoechiométrie Si₃N₄. Ce décalage en énergie est dû à un transfert de charge de l'atome

silicium vers l'atome azote qui est plus électronégatif. Si, en passant du silicium pur au nitrure, on fait l'hypothèse que pour chaque liaison Si-N remplaçant une liaison Si-Si, l'énergie se décale de façon identique, il est possible d'effectuer une décomposition des spectres. Les spectres de Si 2p peuvent donc être considérés comme la superposition de cinq gaussiennes décalées correspondant aux cinq environnements possibles pour un atome de silicium : Si-Si₄, Si-Si₃N, Si-Si₂N₂, Si-SiN₃, Si-N₄ [53, 74].

Le pic XPS de l'azote dans ces nitrures est situé entre 397 et 398 eV [13, 53]. Le décalage en énergie est nettement moins important que celui du silicium, il est d'environ 0,5 eV quand on passe de SiN_{0,2} à SiN_{1,3}. Il est donc plus difficile à exploiter d'autant plus qu'il peut correspondre à la présence de liaisons pendantes sur l'azote.

2.4.2.2. Les oxydes de silicium

Les évolutions des pics de silicium et d'oxygène dans les oxydes de silicium sont analogues à celles observées pour les nitrures de silicium.

Le décalage du pic du silicium Si 2p est plus important pour une liaison Si-O que pour une liaison Si-N [75] car l'énergie de liaison de Si-O (452 kJ/mole) est plus grande que celle de Si-N (355 kJ/mole). Le pic est situé autour de 103,5 eV et peut toujours être décomposé à l'aide de cinq gaussiennes correspondant aux différents environnements de l'atome de silicium. Grâce à la forme du pic, une éventuelle démixion peut également être mise en évidence.

Le pic caractéristique de l'oxygène O 1s est situé à environ 532,5 eV [13, 53]. Son intensité augmente avec l'enrichissement du film en oxygène et sa position se décale vers les hautes énergies. Bien que son décalage soit plus important que celui de l'azote, le pic de l'oxygène ne donne pas d'informations supplémentaires par rapport au pic du silicium.

Notre analyse XPS des échantillons SiO_xN_y porte sur les niveaux de coeur Si 2p, les transitions Si KLL et les bandes de valence. Elle nous permettra de calculer la composition atomique et de la comparer avec les résultats de l'analyse RBS. Nous comparerons ensuite nos résultats à ceux obtenus avec les modèles atomiques structuraux RBM et RMM. A la fin, une confrontation des différentes caractérisations structurales, nous permettra de déterminer l'agencement des trois éléments Si, O et N dans nos matériaux.

2.4.3. Conditions expérimentales

Les analyses XPS ont été réalisées par M. Eric Bêche au laboratoire PROMES Odeillo. Les enregistrements sont effectués à l'aide d'un appareil SIA 200 RIBER CAMECA UHV. La source d'excitation X est la raie K_α de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. Les énergies cinétiques des photoélectrons sont mesurées par un spectromètre à deux étages de type RIBER CAMECA MAC 2. La résolution de l'analyseur a été fixée à 1 eV. Les spectres de photoélectrons et d'électrons Auger sont enregistrés en mode direct N(Ec).

Les spectres de photoélectrons sont calibrés en utilisant soit :

- le niveau de Fermi, zéro de la bande de valence,
- le pic O 2s détecté à 25,5 eV en énergie de liaison,
- le pic de photoélectrons C 1s de contamination détecté à 285 eV en énergie de liaison, sans effet de charge [76].

Afin d'éliminer les espèces de contamination atmosphérique, la surface des films SiO_xN_y est décapée pendant 5 min par un faisceau défocalisé d'ions Ar^+ d'énergie 1 keV. La surface analysée est de 25 mm². Les compositions atomiques, déduites de l'analyse XPS, sont calculées avec les coefficients de Scofield [77] corrigés de la fonction de transmission de l'analyseur et/ou avec des coefficients expérimentaux déterminés pour des composés de référence. Le fond continu des spectres de photoélectrons est soustrait avec la méthode de Shirley [78].

Nos échantillons d'oxynitride de silicium analysés en XPS ont une composition dont la valeur déterminée par RBS est indiquée dans le tableau 4. Les films de SiO_xN_y ont tous été déposés à un débit gazeux total de 5 sccm et une puissance surfacique de 3,18 W cm⁻². Les composés de référence ST1, ST2 ont été déposés par CVD. Une plaquette de silicium a servi de référence pour cet élément.

Tableau 4. Echantillons analysés en XPS. La composition indiquée pour nos échantillons est celle déduite des mesures par RBS.

Nomenclature		Composition des échantillons
Couches minces de SiO _x N _y de notre étude	EX1	Si _{0,38} O _{0,02} N _{0,58} : O/(O+N) = 0,03
	EX2	Si _{0,37} O _{0,17} N _{0,46} : O/(O+N) = 0,27
	EX3	Si _{0,35} O _{0,26} N _{0,39} : O/(O+N) = 0,4
	EX4	Si _{0,35} O _{0,39} N _{0,26} : O/(O+N) = 0,6
	EX5	Si _{0,32} O _{0,53} N _{0,15} : O/(O+N) = 0,78
Echantillons de référence	ST1	CVD a-SiO ₂
	ST2	CVD a-Si ₃ N ₄
	ST6	Wafer c-Si (111)

2.4.4. Analyse XPS des échantillons de référence

Le tableau 5 montre les positions et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des principaux pics de photoélectrons (Si 2p, N 1s et O 1s), les positions de la transitions Si KLL et les paramètres Auger modifiés associés (α').

Tableau 5. Caractéristiques des échantillons de référence : position et largeur à mi hauteur (valeur entre parenthèses) des pics de photoélectrons Si 2p, N 1s et O 1s ; transition Si KLL et paramètre Auger modifié.

	Si 2p (eV)	Si KLL	α'	N 1s (eV)	O 1s (eV)
a-SiO ₂	103,3 (2,3)	1608,8	1712,1	/	532,4 (2,3)
a-Si ₃ N ₄	101,8 (2,1)	1612,2	1714	397,8 (2,2)	/
c-Si (111)	99,4 (1,8)	1617	1716,4	/	/

- Pics Si 2p et transitions Si KLL

La figure 20 montre les pics de photoélectrons Si 2p et les transitions Auger Si KLL détectés pour les composés de référence décapés ($E_i = 1$ à 3 keV).

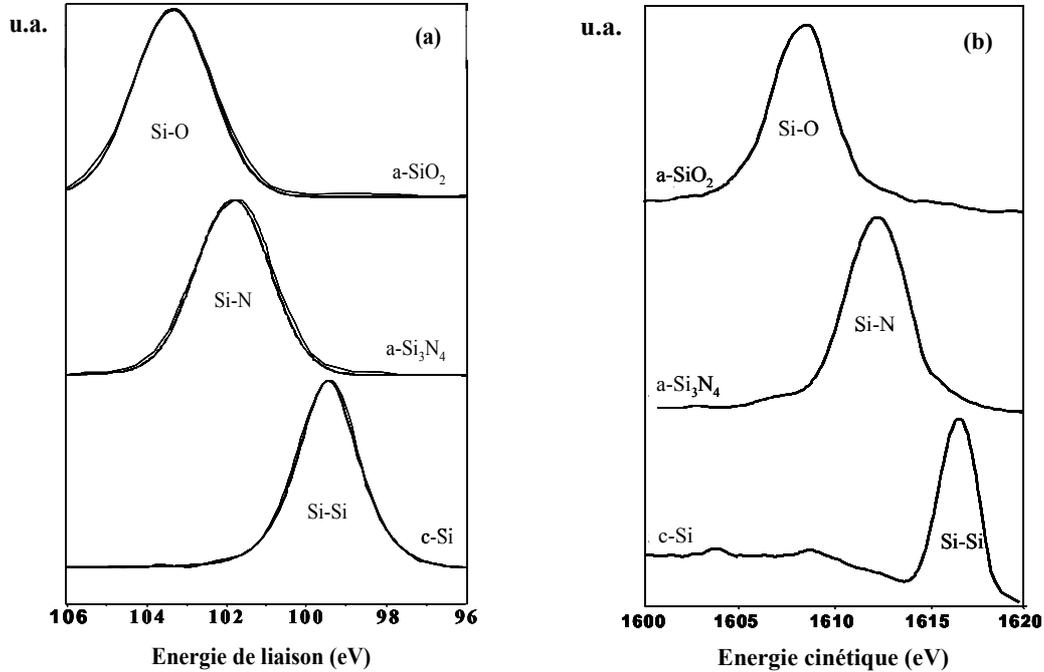


Figure 20. Spectres caractéristiques des échantillons références (ST1 : a-SiO₂, ST2 : a-Si₃N₄, ST6 : c-Si (111)) : a) Pics de photoélectrons ; b) Transitions Si KLL.

- Spectres des bandes de valence

La figure 21 et le tableau 6 montrent les résultats obtenus pour les bandes de valence du nitrure de silicium amorphe.

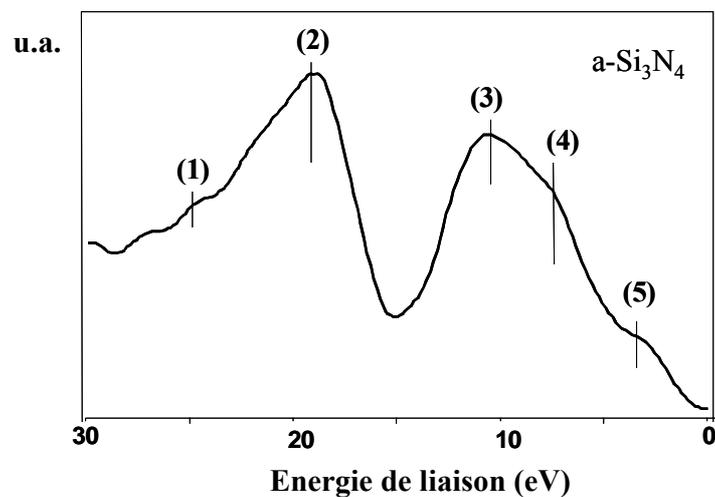


Figure 21. Spectre de bande de valence enregistré pour l'échantillon a-Si₃N₄ (décapé 10 min. sous faisceau d'argon 3 keV défocalisé).

Tableau 6. Energies de liaison des pics de photoélectrons ou épaulements de la bande de valence de l'échantillon de référence a-Si₃N₄.

	Position pic	1	2	3	4	5
Echantillon a-Si ₃ N ₄	Identification	O 2s	N 2s	Si 3s-N 2p _{x,y}	Si 3p-N 2p _{x,y}	N 2p _z et/ou Si 3p
	Energie de liaison (eV)	25	19,5	10,7	7,5	4

L'épaulement (1) de faible intensité situé à environ 25 eV est attribué au signal de O 2s.

Le pic (2) localisé à 19 eV correspond au caractère exclusif N 2s. Cette position est proche de celle obtenue lors de calculs théoriques de densités locales d'états (LDOS) pour des échantillons a-Si₃N₄ [79, 80].

Le pic (3), situé expérimentalement à 10,7 eV, correspond au caractère mixte Si 3s et N 2p_{xy} en accord avec des calculs LDOS [81-83]. Cependant, le caractère Si 3s est plus marqué que N 2p_{xy} et d'après les valeurs de sections efficaces d'ionisation ($\sigma_{Si3s}/\sigma_{N2p} = 10$), ce pic sera attribué principalement au caractère Si 3s [77].

Le pic (4) situé à 7,5 eV est caractéristique du caractère Si 3p-N 2p_{xy}. Le rapport des sections efficaces théoriques $\sigma_{Si3p}/\sigma_{N2p}$ est proche de 2,5 [77].

Le pic (5) localisé à environ 4 eV correspond au caractère N 2p_z (paires d'électrons non appariés). Ces états sont présents lorsque les atomes d'azote sont dans une configuration plane N-Si₃ avec un angle Si-N-Si proche de la valeur idéale (120°). Les orbitales p_{xy} et p_z sont mélangées. La contribution p_{xy} à l'intensité du pic (5) serait d'environ 20 % [84]. D'une manière générale ce pic correspond aux contributions N 2p_z et N 2p_{xy} pour des liaisons Si-N.

Les résultats collectés sur les bandes de valence des échantillons de référence a-SiO₂ et c-Si sont présentés dans la figure 22 et le tableau 7.

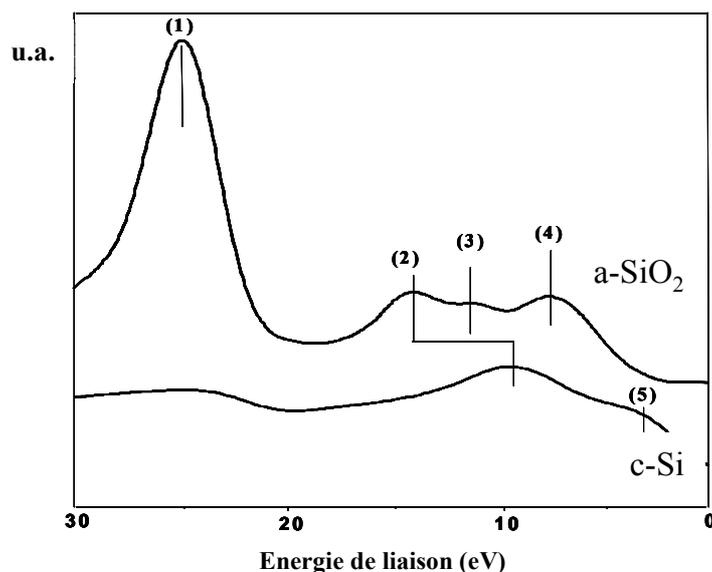


Figure 22. Spectres de bandes de valence pour les échantillons de référence a-SiO_2 et c-Si (111) (décapés 10 min. sous faisceau d'argon 3 keV défocalisé).

Tableau 7. Energies de liaison des pics de photoélectrons et des épaulements des bandes de valence enregistrées pour les échantillons référence a-SiO_2 et c-Si (111).

Numéro du pic		1	2	3	4	5
Identification		O 2s	O 2p-Si 3s Si 3s-Si 3s	O 2p-Si 3p	O 2p	Si 3p
Energie de liaison (eV)	a-SiO ₂	25-25,5	14,5	11,5	8	3
	c-Si	/	10	/	/	3

Le pic (1) situé à 25,5 eV représente essentiellement le caractère O 2s, il est élargi sur les échantillons d'oxyde.

Le pic (2) situé à 14,5 eV environ caractérise la présence mixte des caractères O 2p liant-Si 3s. L'épaulement (3) localisé à 11,5 eV est aussi attribué à ce caractère mixte.

Le pic (4) entre 7 et 8 eV représente la paire d'électrons libres (non liés) O 2p.

Le pic (5) situé à 3 eV caractérise le caractère unique Si 3p. Les transitions contenant les caractères Si 3p (pic 5) et Si 3s (pic 2), observées à 3 eV et 10 eV sur le spectre de la bande de valence de l'échantillon, se déplacent vers les hautes énergies de liaison par rapport au spectre de a-SiO_2 . Ce phénomène s'explique par la forte polarité des liaisons Si-O.

L'ensemble des résultats obtenus pour les échantillons références $\text{a-Si}_3\text{N}_4$, a-SiO_2 et c-Si est similaire à ceux observés dans la littérature [83, 85, 86].

2.4.5. Détermination par XPS de la composition des couches minces de SiO_xN_y

Le tableau 8 montre les positions des pics de photoélectrons principaux (Si 2p, N 1s et O 1s), les transitions Auger Si KLL ainsi que les compositions atomiques calculées à partir des mesures XPS.

Tableau 8. Résultats qualitatifs et quantitatifs collectés sur les échantillons EX1 à EX5 décapés avec un faisceau ionique sous 1 keV défocalisé.

Echantillon	Pic	C 1s	O 1s	Si 2p	N 1s	O 2s	Si KLL	Correction
	Coeff. Sens.	1	2,9	0,8	1,8			
EX1	Position pic (eV)		535,7	105,3	400,7	28,4	1608,7	-2,9
	Position cor. (eV)	285	532,8	102,4	397,8	25,5	1611,6	
	FWHM (eV)	2	2,5	2,9	2,4			
	Aire (u.a.)	250	3805	1699	2863			
	Aire. Cor. (u.a.)	250,00	1312,07	2123,75	1596,11			
	Composition (%)	4,73	24,84	40,21	30,22			
EX2	Position pic (eV)		535,5	105,5	400,5	28,2	1608,3	-2,7
	Position cor. (eV)	285	532,8	102,7	397,8	25,5	1611	
	FWHM (eV)	4,8	2,6	2,9	2,5			
	Aire (u.a.)	230	4060	1274	1459			
	Aire. Cor. (u.a.)	230,00	1400,00	1592,50	810,56			
	Composition (%)	5,70	34,71	39,49	20,10			
EX3	Position pic (eV)		536,76	106,76	401,66	29,3	1606,2	-3,86
	Position cor. (eV)	285	532,9	102,9	397,8	25,5	1610,0	
	FWHM (eV)		2,8	2,8	2,3			
	Aire (u.a.)	200	7850	1850	1640			
	Aire. Cor. (u.a.)	200,00	2706,90	2312,50	911,11			
	Composition (%)	3,26	44,15	37,72	14,86			
EX4	Position pic (eV)		536,8	106,9	401,5	28,8	1605,3	-3,6
	Position cor. (eV)	285	533,2	103,3	397,9	25,2		
	FWHM (eV)	2,7	3,5	2,8	2,6			
	Aire (u.a.)	240	6200	1330	830			
	Aire. Cor. (u.a.)	240,00	2137,93	1662,50	461,11			
	Composition (%)	5,33	47,49	36,93	10,24			
EX5	Position pic (eV)		537,1	107,4	402,2	29,6	1604,7	-4,1
	Position cor. (eV)	285	533	103,3	398,1	25,5	1608,8	
	FWHM (eV)	2,6	3,5	2,7	2,5			
	Aire (u.a.)	150	4134	849	318			
	Aire. Cor. (u.a.)	150,00	1425,52	1061,25	176,67			
	Composition (%)	5,33	50,67	37,72	6,28			

Le pic de photoélectrons C 1s est caractéristique d'espèces de contamination non éliminées par le décapage ionique ou qui se sont redéposées ou ont migré après décapage. Son étude qualitative présente peu d'intérêt. Le faisceau ionique accéléré à 1 keV qui a servi au décapage, ne provoque pas de dégât apparent en surface. Cette énergie est adaptée pour éliminer uniquement les espèces de surface adsorbées [45]. En conséquence, les positions, les formes, les largeurs à mi-hauteur des pics de photoélectrons et les compositions atomiques sont peu modifiées. Le taux de carbone résiduel est pratiquement constant (environ 5 %) pour tous les échantillons.

Lorsque les films sont élaborés avec un flux d'oxygène qui augmente :

- le taux de silicium varie de 40 % à 37,7 %. Le pic principal de photoélectrons Si 2p se déplace de 102,4 à 103,3 eV et sa largeur à mi-hauteur diminue de 0,2 eV. La transition Auger principale Si KLL se déplace de 1611,6 à 1608,6 eV,
- le taux d'azote diminue. La position du pic de photoélectrons N 1s varie peu,
- le taux d'oxygène augmente notamment de EX1 à EX5, le pic O 1s a une largeur à mi-hauteur qui augmente mais la variation de sa position est peu significative.

En ce qui concerne l'analyse quantitative, on constate que les mesures par XPS donnent une valeur de la teneur en silicium légèrement supérieure à celle déterminée par RBS. Quant aux concentrations en oxygène et en azote, les écarts sont très importants. La figure 23 montre que le pourcentage d'oxygène obtenu par XPS est très supérieur à celui déterminé par RBS, le résultat est inversé pour l'azote. La présence en extrême surface d'une couche d'oxyde de silicium dont l'épaisseur déterminée par variation de l'angle de détection, est inférieure à 1,5 nm, peut expliquer l'important écart entre les deux méthodes d'analyse en composition. En effet, la contribution de la couche d'extrême surface à la composition moyenne de notre dépôt est fortement accentuée du fait qu'en XPS la profondeur d'analyse est faible (proche de 7 nm). De plus, il faut souligner que la RBS est une technique d'analyse en composition beaucoup plus précise que la XPS [13].

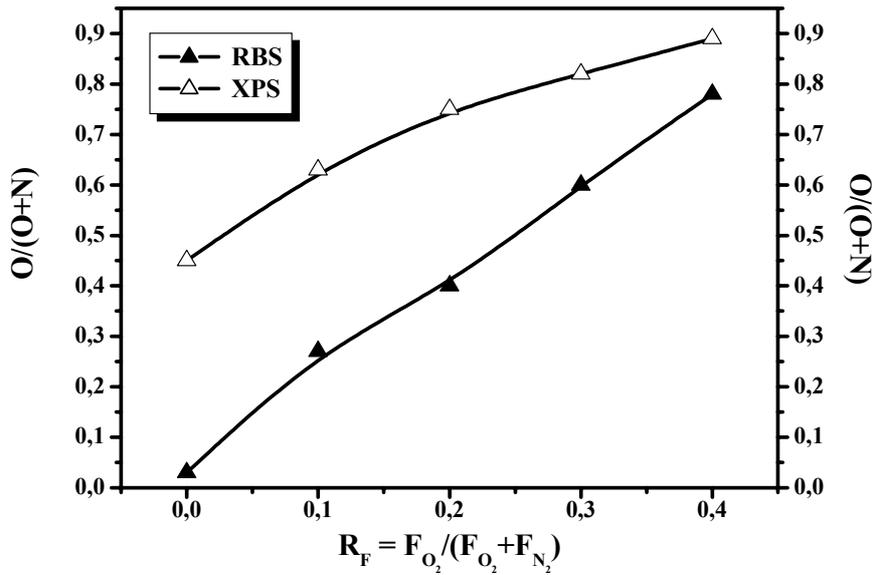


Figure 23. Comparaison des compositions atomiques obtenues par RBS et XPS pour les échantillons EX1 à EX5.

2.4.6. Etude détaillée des pics de photoélectrons

2.4.6.1. Pic de photoélectron Si 2p

Les pics de photoélectrons Si 2p enregistrés sur les échantillons EX1 à EX5 sont représentés dans la figure 24.

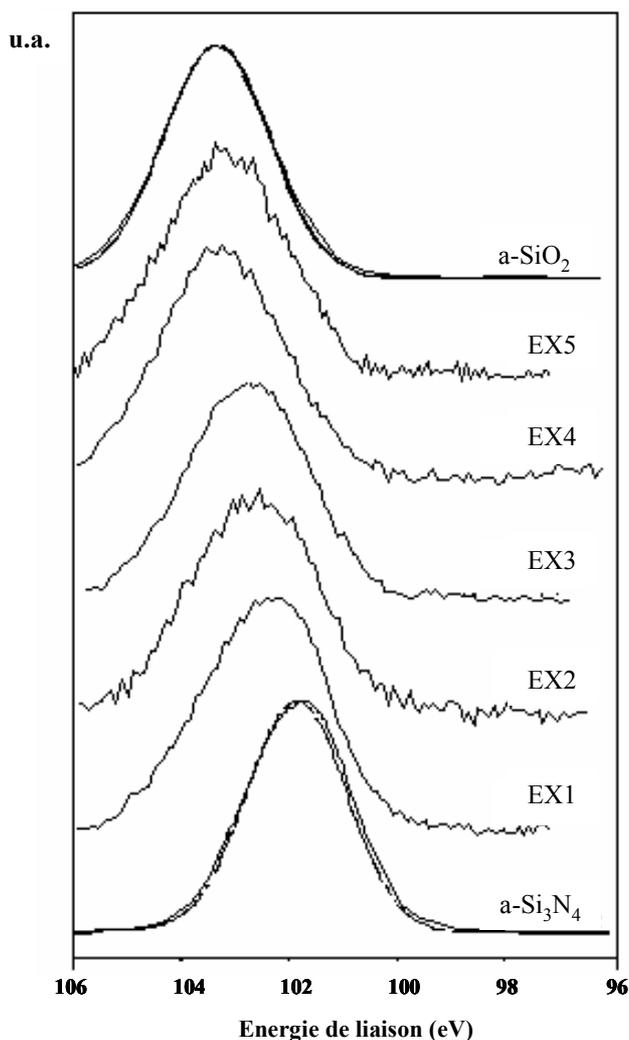


Figure 24. Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics de photoélectrons des films SiO_xN_y analysés.

Les maximums des pics de photoélectrons expérimentaux se déplacent vers les hautes énergies de liaison (de 102,4 à 103,3 eV) et les largeurs à mi-hauteur diminuent (de 2,9 à 2,7 eV) lorsque le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ augmente.

Les pics de photoélectrons Si 2p sont la somme de plusieurs composantes représentant des environnements atomiques variés du silicium. Si on considère le modèle RMM, la somme des composantes attribuées aux phases SiO_2 et Si_3N_4 ne permet pas de retrouver l'enveloppe du pic Si 2p comme le montre la figure 25. Ce modèle est donc insuffisant pour caractériser la structure de nos échantillons d'oxynitride de silicium.

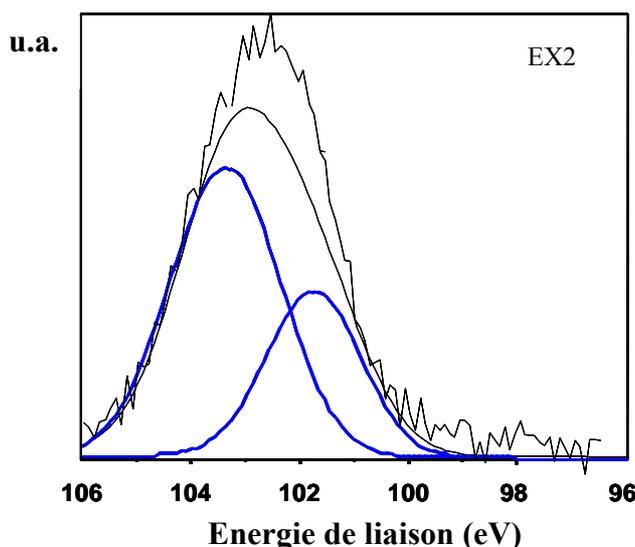


Figure 25. Propositions de décomposition du pic de photoélectrons Si_{2p} en deux pics attribués aux phases SiO_2 et Si_3N_4 .

Tous les pics de photoélectrons Si 2p ont donc été décomposés en cinq composantes gaussiennes correspondant aux environnements possibles du silicium. Le tableau 9 présente ces composantes définies à partir des hypothèses suivantes :

- la distance entre chaque composante est fixée à environ 0,4 eV,
- les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de chacune des composantes sont considérées comme constantes car les électronégativités des atomes N et O liés au silicium sont relativement proches, respectivement 3 et 3,5.

Tableau 9. Positions et largeurs à mi-hauteur moyennes associées aux composantes de décomposition des pics de photoélectrons Si_{2p} collectés sur les échantillons EX1 à EX5.

Composante	Si-O ₄	Si-O ₃ N	Si-O ₂ N ₂	Si-ON ₃	Si-N ₄
Energie de liaison (eV)	103,3	103	102,6	102,2	101,8
FWHM (eV)	2,2	2,2	2,2	2,2	2.3

Les décompositions obtenues suivant les critères annoncés ci-dessus, sont présentées dans la figure 26.

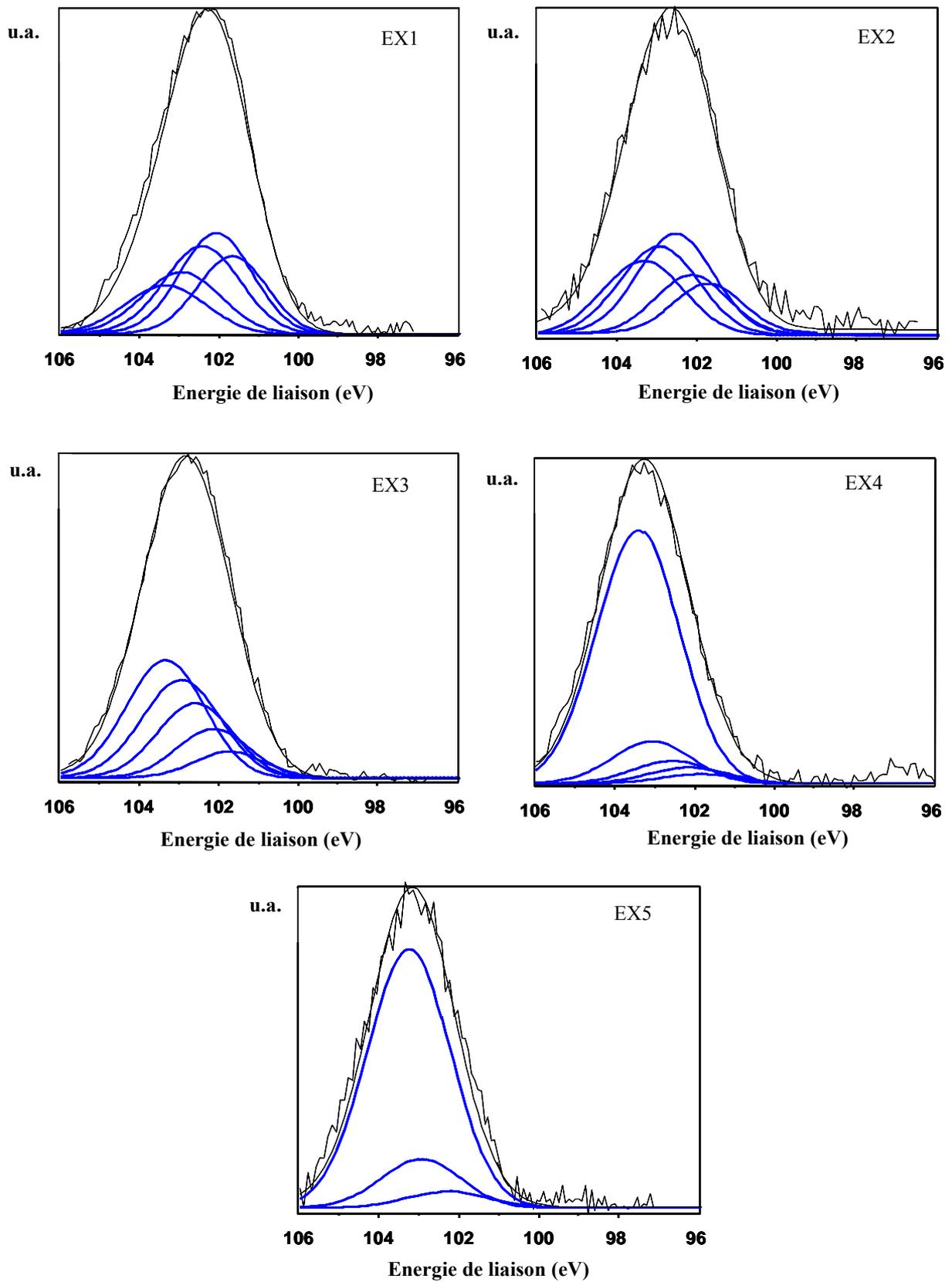


Figure 26. Décomposition des pics de photoélectrons Si 2p des échantillons EX1 à EX5.

Les échantillons EX1 à EX3 peuvent être considérés comme faisant partie du système $\text{SiO}_{1-y}\text{N}_y$. Les différents tétraèdres polysubstitués (SiN_4 , SiON_3 , SiO_2N_2 , SiO_3N , SiO_4) décrivent ces composés [36, 38, 39, 62]. La composante localisée à $101,8 \pm 0,1$ eV caractérise des environnements Si- N_4 dans un composé nitrure de silicium [85]. La composante localisée à $103,3 \pm 0,1$ eV caractérise des environnements Si- O_4 dans un composé silice. Les composantes intermédiaires caractérisent les environnements mixtes Si- O_xN_y [36, 38, 39, 62]. Lorsque le taux d'azote diminue, les contributions des composantes SiON_3 , SiN_4 diminuent au détriment des composantes SiO_4 , SiO_3N , SiO_2N_2 . Des liaisons Si-Si n'ont pas été détectées car le silicium n'est pas en excès.

Les échantillons EX4 et EX5 contiennent peu d'azote (environ 7 %). La composante localisée à $103,3 \pm 0,1$ eV, associée à des environnements Si- O_4 dans un composé silice [85, 87] reste majoritaire (80 à 85 %). Cependant, l'excès de la phase SiO_2 est à pondérer du fait de la présence d'une couche de silice en surface ; le taux d'oxygène y est donc majoré [88]. Les autres composantes, représentant 20 à 25% du pic Si 2p, peuvent être associées à des environnements Si- O_xN_y mais également à des environnements Si- Si_xO_y du système SiO_2 -Si car ces échantillons sont riches en oxygène [85, 89].

2.4.6.2. Transitions Auger Si KLL

Les maximums des transitions Si KLL sont présentés dans figure 27. Ils se déplacent vers les basses énergies cinétiques lorsque la concentration en oxygène augmente.

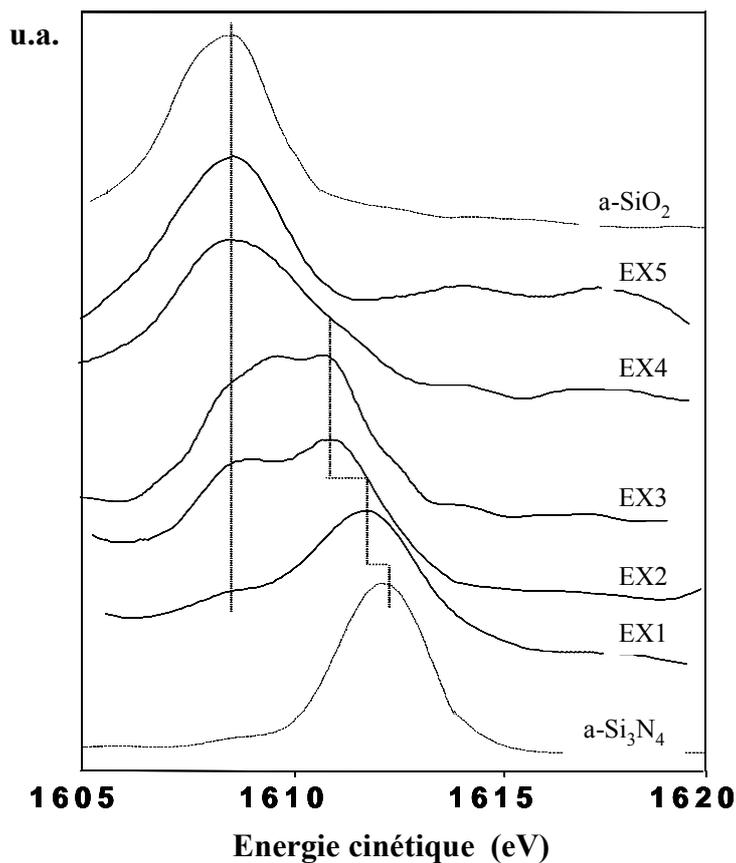


Figure 27. Transitions Auger Si KLL des échantillons E1 à E5 et des références $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $a\text{-SiO}_2$.

L'écart entre les transitions des échantillons de référence $a\text{-SiO}_2$ et $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ est proche de 3,5 eV. Lorsque la concentration en oxygène augmente, la transition principale se déplace du côté des basses énergies cinétiques (de 1611,6 à 1610,9 eV). Il y a donc des arrangements atomiques variés dans des solides SiO_xN_y [37, 48]. La position de la transition principale Auger Si KLL de l'échantillon EX5 et des épaulements des échantillons EX1 à EX4 reste constante (1608,5 eV). Ce résultat révèle la présence d'environnements atomiques Si-O_4 dont le taux diminue quand la concentration d'azote augmente. Les transitions Auger des échantillons EX2 et EX3 sont élargies par rapport à celle de l'échantillon de référence $a\text{-Si}_3\text{N}_4$. En définitive, les transitions observées possèdent des épaulements d'intensités variées caractéristiques de la présence de phases séparées SiO_2 et Si_3N_4 . Lozzi et al. [37] ont montré que les transitions Si KLL dans les films $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ décrivant le RBM ne possèdent aucun épaulement. Seuls, des déplacements des pics principaux, Si KLL et Si 2p entre les valeurs théoriques attribuées à des environnements Si-N_4 et Si-O_4 ont été mis en évidence.

2.4.6.3. Pic de photoélectron O 1s

Les principaux pics de photoélectrons O 1s, localisés à environ $532,8 \pm 0,1$ eV, sont caractéristiques des liaisons $\underline{\text{O}}\text{-Si}$ [87, 90]. Cette énergie est supérieure à la valeur observée pour $\alpha\text{-SiO}_2$. L'élargissement des pics pourrait traduire le caractère amorphe du pseudo réseau [85].

2.4.6.4. Pic de photoélectron N 1s

Les pics de photoélectrons N 1s localisés à environ $398 \pm 0,1$ eV, sont caractéristiques de liaisons $\underline{\text{N}}\text{-Si}$ [39, 42-45, 47, 91]. Ces pics sont élargis par rapport au pic N 1s collecté sur l'échantillon $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et leurs largeurs à mi-hauteur varient de 2,3 eV à 2,5 eV. L'élargissement pourrait caractériser le caractère amorphe du pseudo réseau (distorsion des angles, tension des liaisons chimiques N-Si ou présence de liaisons pendantes) [41]. Lorsque le taux d'azote est inférieur ou égal à environ 10 %, ces pics d'émission se déplacent vers les hautes énergies de liaison (+ 0,2 eV). Les pics de photoélectrons N 1s collectés sur nos échantillons ne possèdent pas d'épaulements (côté hautes énergies de liaison) dus à la présence de seconds voisins autres que Si (remplacement de liaison N-Si par N-O donc la présence d'environnements N-OSi₂ et N-O₂Si) [39, 41-46]. Des liaisons de type N-N et/ou N-O n'ont pas été détectées.

2.4.6.5. Spectres des bandes de valence

Les pics de photoélectrons de bandes de valence (0-30 eV) collectés sur les échantillons EX1 à EX5 et ceux de référence sont représentés dans la figure 28. Les positions associées aux pics d'émission et aux épaulements sont contenues dans le tableau 10.

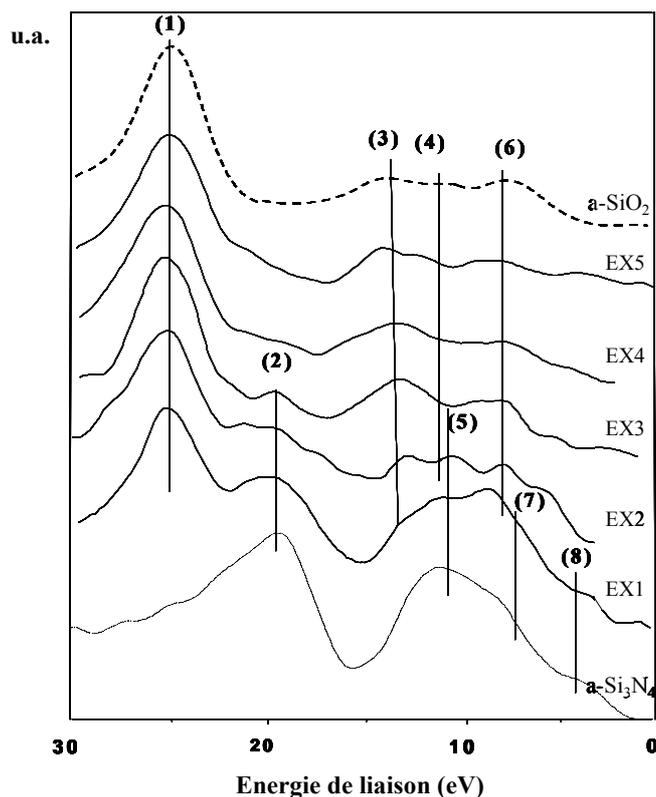


Figure 28. Spectres des bandes de valence collectés sur les échantillons EX1 à EX5, $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ et a-SiO_2 .

Tableau 10. Positions des différents pics d'émission mesurés sur les spectres des bandes de valence des échantillons EX1 à EX5, a-SiO_2 (ST1) et $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (ST2).

Echantillon	Pics de bande de valence (eV)							
	O 2s	N 2s	O 2p-Si 3s	O 2p-Si 3p	Si 3s-N 2p	O 2p	Si 3p-N 2p	N 2p
	(1)	(2)	(3)	(4)	(x,y) (5)	(6)	(x,y) (7)	(z) (8)
$\text{a-Si}_3\text{N}_4$	/	19,5	/	/	10,7	/	7,5	4
EX1	/	19,5	14,3	11,0	10,7	8,3	7,5	4
EX2	25,5	19,5	14,3	11,1	10,7	8	/	/
EX3	25,5	19,5	14,3	11,1	/	8	/	/
EX4	25,5	/	14,5	11,5	/	8	/	/
EX5	25,5	/	14,5	11,5	/	8	/	/
a-SiO_2	25,5	/	14,5	11,5	/	8	/	/

- le pic (1) situé à 25,5 eV représente essentiellement le caractère O 2s ; ce pic d'émission est élargi sur les échantillons $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$ [85].
- le pic (2) localisé à 19,5 eV correspond exclusivement au caractère N 2s [48, 90] ; son importance augmente avec la concentration en azote.
- le pic (3) localisé à environ 14,5 eV caractérise la présence du caractère mixte O 2p liant-Si 3s [75].
- la structure (4) située à 11,5 eV est attribuée au caractère O 2p liant-Si 3p.
- le pic (5) situé à 10,7 eV correspond au caractère mixte Si 3s-N 2p_{xy} [81].
- le pic (6) localisé à 8 eV représente la paire d'électrons libres non liés O 2p [75].
- le pic (7) représente les états Si 3p-N 2p_{xy}.
- le pic (8) situé vers 4 eV caractérise le caractère N 2p_z (paire d'électrons non appariés) [84].

Les spectres des échantillons EX5 et EX4 présentent des structures très voisines de celles observées pour a-SiO_2 . Les spectres des échantillons EX1 à EX3 caractérisent la bande de valence d'un échantillon $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$ d'après, d'une part, les résultats de calculs de densité d'états [92] et d'autre part, les observations d'autres chercheurs [48, 90]. Dans ces spectres, on trouve les pics d'émission présents dans les spectres des échantillons de références a-SiO_2 et $\text{a-Si}_3\text{N}_4$. Les spectres des bandes de valence reflètent des densités des états électroniques occupés. Ils correspondent à la somme des densités d'états partielles de chaque élément Si, O et N, et de chaque orbitale associée, le tout pondéré par les sections efficaces d'ionisation.

2.4.6.6. Discussion sur les modèles structuraux

Pour préciser ce qu'il en est de la présence ou de l'absence de phases distinctes SiO_2 et Si_3N_4 , les résultats des décompositions des pics de photoélectrons Si 2p sont comparés au modèle structural d'arrangements aléatoires (RBM). Les différents tétraèdres polysubstitués (SiO_4 , SiO_3N , SiO_2N_2 , SiON_3 , SiN_4) décrivant des composés oxynitrides peuvent être écrits sous la forme $(\text{SiO}_2)_{1-z}(\text{SiN}_{4/3})_z$. La figure 29 montre les probabilités théoriques de présence des différents tétraèdres polysubstitués selon le RBM en fonction de z (index stœchiométrique). La figure 30 présente les proportions de ces différents tétraèdres calculées à partir des décompositions des pics de photoélectrons.

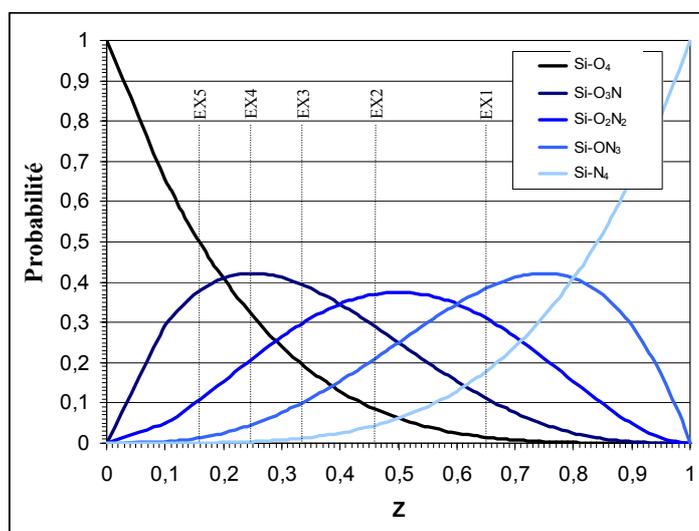


Figure 29. Probabilités théoriques de présence des différents tétraèdres polysubstitués en fonction de l'index stœchiométrique z selon le modèle RBM.

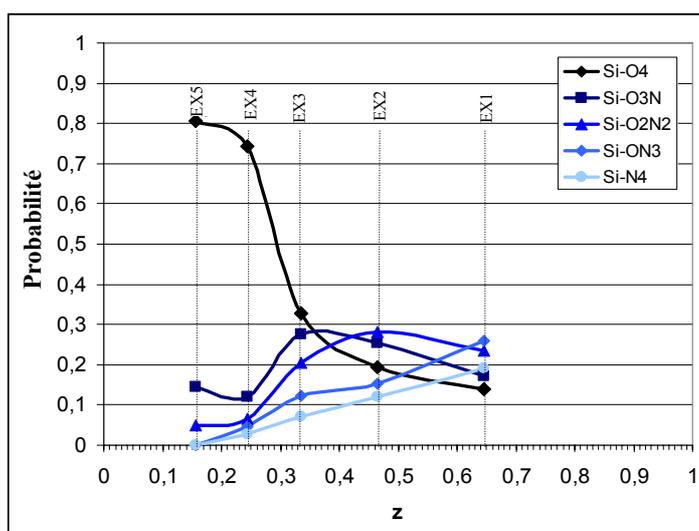


Figure 30. Proportions expérimentales des différents tétraèdres polysubstitués calculées à partir des décompositions des pics de photoélectrons Si 2p en fonction de l'index stœchiométrique z pour les échantillons EX1 à EX5, $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $a\text{-SiO}_2$.

En ce qui concerne les échantillons riches en oxygène (EX4 et EX5), les environnements Si-O₄ sont très majoritaires ; le composé SiO₂ est présent principalement. Les autres échantillons (EX1 à EX3) révèlent aussi un excès des environnements Si-O₄ mais également des environnements Si-N₄ ; les environnements mixtes sont minorés par rapport aux résultats du modèle RBM.

Ces observations sont confirmées par l'étude des variations des paramètres Auger modifiés, α' , en fonction de l'évolution de l'index stoechiométrique en oxygène et en azote comme indiqué dans la figure 31.

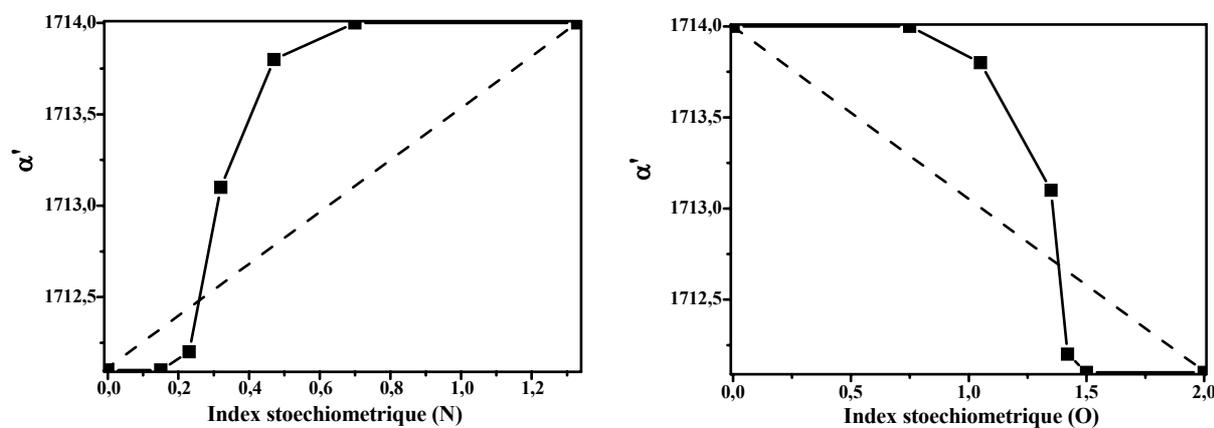


Figure 31. Evolution des paramètres Auger modifiés en fonction des index stoechiométriques d'azote (à gauche) et d'oxygène (à droite). La droite en pointillé représente les évolutions attendues lors d'une validation du modèle RBM.

Dans les travaux de Lozzi et al. [37] concernant des films a-SiO_xN_y, la variation des paramètres Auger modifiés en fonction d'une part de l'index stoechiométrique en oxygène (0 à 2) et de l'index stoechiométrique en azote (0 à 4/3) est linéaire. Dans ce cas, ce résultat valide le modèle d'arrangements aléatoires des liaisons (RBM) : Les atomes d'azote se substituent de manière continue aux atomes d'oxygène quand la stoechiométrie change de SiO₂ à Si₃N₄, dans les films SiO_xN_y.

Au contraire, la figure 31 montre une non-linéarité des courbes relatives à nos échantillons. Ceci indique que nos couches minces d'oxynitride de silicium possèdent un certain ordre chimique, avec la présence des phases SiO₂ et Si₃N₄ en excès par rapport aux prédictions du modèle RBM.

2.4.7. Bilan de l'étude XPS

Nos couches d'oxynitride de silicium contenant beaucoup d'oxygène sont majoritairement composées de la phase SiO_2 . Les environnements mixtes mis en évidence pourraient correspondre principalement à ceux du système SiO_2 -Si notamment pour l'échantillon EX5.

Les résultats montrent un certain ordre chimique avec deux phases stables, SiO_2 et Si_3N_4 , dont les proportions sont excédentaires par rapport aux valeurs théoriques données par le modèle RBM. Cependant, l'excès de la phase SiO_2 est à pondérer du fait de la présence d'une couche de silice en extrême surface ; le taux d'oxygène est majoré par rapport au volume de la couche. Cette couche de surface se formerait soit en fin de dépôt soit lors de la remise à l'air des échantillons.

Les échantillons plus riches en azote, notamment EX1 à EX3, ne peuvent être décrits uniquement par la présence des deux phases SiO_2 et Si_3N_4 (modèle RMM). Des arrangements atomiques variés sont mis en évidence. Une matrice désordonnée composée d'environnements mixtes $\text{Si-O}_x\text{N}_y$ ($x + y = 4$ avec $x = 1, 2$ ou 3) contiendrait les phases SiO_2 et Si_3N_4 .

La formation d'une couche d'oxyde à l'extrême surface indiquerait la présence de liaisons pendantes de silicium en surface. Pour vérifier cette supposition, nous avons analysé les films d'oxynitride de silicium par résonance paramagnétique électronique (RPE). Nous allons maintenant présenter les résultats de ces autres investigations sur la structure.

2.5. Etude des défauts structuraux par résonance paramagnétique électronique

Après avoir précisé les défauts qui peuvent être caractérisés par résonance paramagnétique électronique, nous présenterons les éléments essentiels de cette technique d'analyse. Ensuite, nous examinerons plus particulièrement ce qui se rapporte aux défauts dans les composés du silicium. Enfin, nous présenterons nos résultats et ouvrirons la discussion qui complète l'étude de la structure développée dans ce chapitre.

2.5.1. Défauts structuraux et paramagnétisme

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode spectroscopique qui permet de sonder localement la structure des matériaux. Cette technique d'analyse fine de tous les matériaux contenant des moments magnétiques électroniques non-compensés, permet d'obtenir des informations sur la nature des porteurs de ces moments ainsi que sur leur environnement. Ce type de caractérisation des défauts ponctuels s'avère très utile. En effet, ces derniers généralement associés à des pièges électroniques, ont une grande importance pour la compréhension des mécanismes de piégeage des porteurs, des effets de recombinaison et des mécanismes de conduction dans les isolants et les semi-conducteurs.

Dans les matériaux amorphes, l'ordre à courte distance est préservé. La présence de défauts de structure provoque une perte de symétrie et introduit, de ce fait, des niveaux d'énergie électroniques supplémentaires pour les électrons. Les niveaux situés dans la bande interdite affectent considérablement les propriétés du matériau puisqu'ils peuvent constituer, selon leur position par rapport aux bandes de valence et de conduction, des pièges à trous ou à électrons. Si le niveau d'énergie associé à un défaut est situé près d'une bande, le porteur sera faiblement lié au défaut ; il s'agira d'un piège peu profond à électron (respectivement à trou) près de la bande de conduction (respectivement de la bande de valence). Loin des bords de bandes, le défaut sera fortement lié au défaut et se comportera comme piège profond à électron ou à trou.

La liaison pendante (ou non satisfaite) du silicium constitue un exemple simple permettant d'illustrer le paramagnétisme. Les trois états de charge de l'orbitale formant cette liaison pendante sont montrés dans la figure 32. Ils sont notés Si^+ , Si° et Si^- pour un centre chargé positivement, un défaut neutre et un centre chargé négativement respectivement.

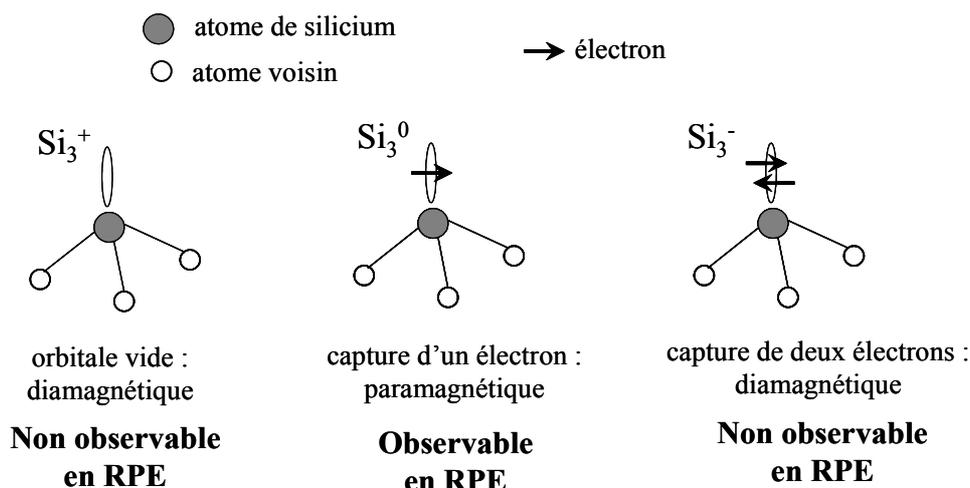


Figure 32. États de charge d'une liaison pendante sur un atome de silicium.

Le moment magnétique de l'électron unique dans l'orbitale de la liaison pendante peut s'aligner avec l'orientation du champ magnétique extérieur et on observe le paramagnétisme. Par contre si l'orbitale est occupée par deux électrons, selon les règles de Pauli, leurs spins sont antiparallèles et par conséquent leurs moments s'annulent mutuellement et générant un comportement diamagnétique, comme dans le cas où l'orbitale est vide.

Un changement de l'état de charge d'un défaut, peut se produire par capture d'un électron ou d'un trou. La méthode la plus commode pour créer de nombreuses paires électron-trou sera d'éclairer le matériau avec des photons d'énergie supérieure au gap de la bande interdite. Les électrons et les trous en excès ainsi créés et capturés par les centres pièges diamagnétiques, les transformeront en centres neutres paramagnétiques qui pourront alors être observés par RPE.

2.5.2. La résonance paramagnétique électronique

2.5.2.1. Principe

L'électron libre est seulement pourvu d'un moment angulaire de spin $\hbar \cdot \vec{S}$ avec $\hbar = h/2\pi$ et $S = 1/2$. La mécanique quantique permet d'associer à une particule chargée et en rotation un moment magnétique $\vec{\mu}$; le moment magnétique de spin correspondant est :

$$\vec{\mu} = -g \cdot \beta \cdot \vec{S} \quad \text{où}$$

g est le facteur de Landé de valeur de 2,0023 pour un électron libre

β représente le magnéton de Bohr : $\beta = \frac{eh}{2m_e c} = 4,66877 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} / \text{gauss}$; où e et m_e

sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

En l'absence de tout champ magnétique externe, le spin de l'électron est orienté au hasard dans l'espace. Si on applique un champ magnétique statique \vec{H}_0 , l'électron libre acquiert une énergie dite de Zeeman qui engendre une levée de dégénérescence du niveau énergétique de l'électron comme le montre la figure 33. Ce niveau se dédouble en deux sous niveaux, l'un correspondant à un moment parallèle au champ magnétique et l'autre qui lui est antiparallèle. Le nombre quantique m_s associé à μ prend alors respectivement les valeurs (+1/2) (spin « up ») et (-1/2) (spin « down »). L'écart entre les deux états d'énergie est donné par : $\Delta E = g \cdot \beta \cdot H_0$

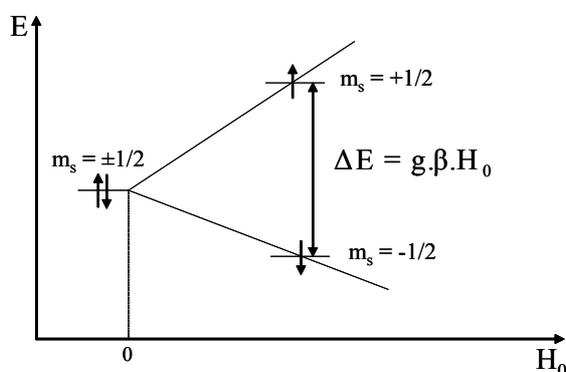


Figure 33. Niveaux d'énergie des spins électroniques dans un champ magnétique statique.

Si, en plus du champ statique \vec{H}_0 , on applique un second champ magnétique \vec{H}_1 perpendiculaire au premier et oscillant à la fréquence ν avec $H_1 \ll H_0$ tel que : $h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0 = \Delta E$; on induit une transition entre les niveaux ($\pm 1/2$) : c'est la résonance paramagnétique électronique.

2.5.2.2. Facteur de décomposition spectroscopique ou facteur de Landé g

Comme nous l'avons vu, la condition de résonance s'écrit : $h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$. Le facteur g est lié à la valeur du champ magnétique appliqué pour laquelle le signal RPE s'annule en mode dérivée d'absorption (figure 34).

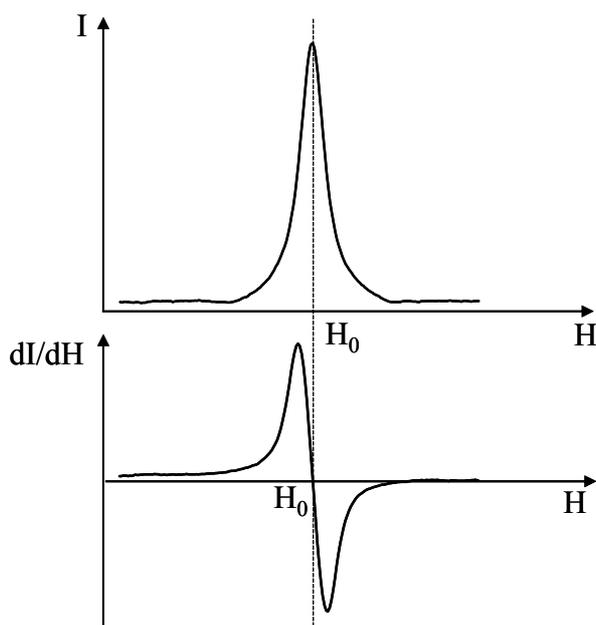


Figure 34. Spectre d'absorption RPE et sa première dérivée.

Ce facteur fournit des renseignements sur l'apport du moment magnétique de spin et du moment magnétique orbital au moment magnétique total de l'électron. Le facteur g permet d'apprécier le degré de localisation des électrons non couplés qui provoquent l'absorption en RPE. Pour un électron libre, la valeur de g est de 2,0023. Quand l'électron est dans un environnement chimique particulier, avec notamment des hétéroatomes, la valeur de g augmente du fait que le moment magnétique de spin propre de l'électron interagit avec le moment magnétique associé au moment cinétique orbital : couplage spin-orbite. Ainsi, plus le noyau atomique est chargé, plus l'interaction spin-orbite est élevée est plus g est grand.

2.5.2.3. Forme et largeur du signal RPE

La forme des raies RPE peut être de type gaussien ou lorentzien ou approximée par une combinaison linéaire de ces deux types [93]. Les deux types de raies RPE caractéristiques sont représentés en mode dérivé dans la figure 35. Par rapport au cristal, où le pic d'absorption a la forme gaussienne, les pics des matériaux amorphes apparaissent généralement de type lorentzien [94, 95].

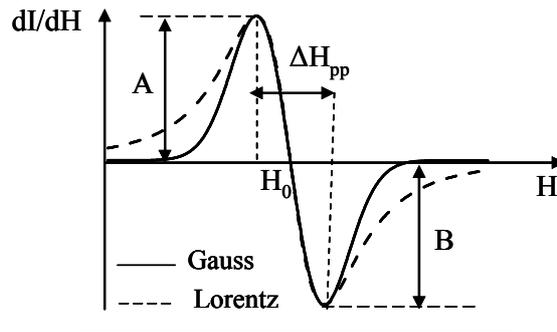


Figure 35. Forme de la raie RPE en mode dérivé.

Plusieurs paramètres influencent la forme du signal RPE, dont les plus importants sont :

L'interaction hyperfine se produit quand le noyau paramagnétique possède un moment magnétique nucléaire non nul I . L'interaction entre les moments magnétiques électronique et nucléaire conduit à l'éclatement du signal RPE. Comme le moment nucléaire peut prendre $(2I+1)$ orientations, chaque niveau Zeeman est séparé en $(2I+1)$ composantes qui sont à l'origine de la structure hyperfine de la raie de résonance magnétique.

L'interaction super-hyperfine traduit l'effet des interactions du spin électronique \vec{S} avec le spin nucléaire \vec{I}' des atomes premiers voisins de l'atome porteur du spin électronique. Comme l'interaction hyperfine, la structure super-hyperfine n'existe qu'avec des atomes de spin nucléaire non nul. Elle induit un découplage de chaque niveau Zeeman électronique en $(2I'+1)$ niveaux d'énergie pour un noyau voisin et $(2NI'+1)$ pour N noyaux voisins. Pour voir l'influence des premiers voisins sur le signal RPE, il est nécessaire que les écarts d'énergie entre les sous-niveaux super-hyperfins soient suffisants pour donner naissance à plusieurs raies de RPE bien distinctes, autrement dit que les constantes de couplage hyperfin ou super-hyperfin sont largement supérieures à la largeur des signaux individuels.

La largeur du signal RPE (ΔH_{pp}) donne des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, donc leur localisation. Les principaux facteurs qui influencent la largeur du spectre RPE sont :

- la largeur naturelle de la raie sur laquelle on ne peut agir,
- les interactions spin-réseau : elles font intervenir un temps de relaxation T_1 dépendant de la température (T_1 augmente avec la température). T_1 est liée à ΔH_{pp} par la relation :

$\Delta H_{pp} = \hbar/g \cdot \beta \cdot T_1$. La largeur observée expérimentalement est définie par un temps de

relaxation T' tel que : $\frac{1}{T'} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$, T_2 étant le temps de relaxation de spin, généralement

plus court que T_1 . ΔH_{pp} est donc imposé par T_2 ,

- les interactions dipolaires magnétiques : un champ local se crée entre deux ions paramagnétiques séparés par une distance r (de quelques dixième de nm). Cette interaction est proportionnelle à $\beta.r^{-3}$ et est connue sous le nom de couplage dipôle-dipôle,
- les interactions d'échange ou interactions spin-spin : quand la concentration des spins est importante, ils sont proches les uns des autres. Dans ce cas, il faut tenir compte des interactions d'échange : deux spins de même état quantique ne peuvent pas rester proches à moins qu'ils soient de signe opposé.

Van Vleck [96] a montré que l'interaction dipolaire élargit la raie de résonance tandis que l'interaction d'échange la rétrécit. La mobilité des spins peut également réduire la largeur ; on parle alors de rétrécissement par la mobilité.

La symétrie du signal, exprimée par le rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base de la courbe dérivée (figure 35), peut être liée à la conductivité de l'échantillon ou à une distribution du facteur g mal résolue dans le type de bande de l'appareil de mesure [97, 98].

2.5.2.4. Aire de la courbe de résonance et concentration des spins

La surface du spectre RPE est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. Expérimentalement, le nombre de spins N_s se calcule à partir de l'intégrale du signal d'absorption, et est calibrée par comparaison avec un échantillon standard dont la concentration de spins est connue.

La densité des défauts peut être estimée à partir de l'expression suivante [99] :

$$N_s = \frac{S}{S_0} \times \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \times \frac{G_0}{G} \times N_0$$

où S est la surface de l'intégrale du signal, SW est la largeur spectrale (sweep width) et G le gain. L'indice « 0 » est réservé à l'échantillon standard. Il est important de préciser que cette méthode comparative exige l'acquisition des spectres RPE des échantillons standard et étudiés dans les mêmes conditions de puissance et de modulation d'amplitude. La densité de spins D_s est le nombre de spins rapporté au volume de la couche (en spins.cm⁻³) ou à sa masse (spins g⁻¹).

2.5.3. RPE des composés du silicium

Les défauts structuraux dans les composés du silicium sont principalement dus à la présence de liaisons pendantes, le plus souvent portées par un atome de silicium dont l'environnement proche varie. Parmi les nombreuses configurations possibles autour du silicium porteur de la liaison pendante, trois sont bien caractérisées car elles existent dans des matériaux particulièrement étudiés:

- la configuration $\cdot\text{SiO}_3$ correspond au centre E' dans la silice SiO_2 . C'est une liaison pendante sur un atome de silicium avec trois atomes d'oxygène comme premiers voisins. Ce défaut est caractérisé par un pic fin ($\Delta H_{pp} \approx 2,8 \text{ G}$) centré sur un facteur g de $2,001 \pm 0,0002$. Couramment observé dans la silice, ce centre paramagnétique a également été identifié dans les oxynitrides de silicium riches en oxygène [100, 101]
- la configuration $\cdot\text{SiN}_3$ (centre K dans Si_3N_4). Un atome de silicium paramagnétique a trois atomes d'azote comme premiers voisins. La raie correspondant à ce défaut est plus large que celle du centre E' : $\Delta H_{pp} \approx 13 \text{ G}$ et $g = 2,0028 \pm 0,0004$ [102]. Les caractéristiques de ce porteur de spin ont été observées expérimentalement dans les nitrures de silicium [103, 104] et dans les oxynitrides riches en azote [100, 101]. Les calculs théoriques de Ishii et al. [105] aboutissent aux mêmes valeurs de ΔH_{pp} et g .
- la configuration $\cdot\text{SiSi}_3$ correspond au centre D dans le silicium amorphe a-Si, où trois autres atomes de silicium entourent le porteur de spin. Les caractéristiques de ce défaut sont $g = 2,0052 \pm 0,0005$ et $\Delta H_{pp} \approx 7,5 \text{ G}$ [104]. Ce type de porteur de spin a été identifié dans divers matériaux du silicium (silicium amorphe, oxyde, nitrure et oxynitrure) [58, 100, 104, 106].

Dans les oxynitrides de silicium, l'environnement local des atomes de silicium est plus varié puisqu'il peut à la fois inclure des atomes d'azote, d'oxygène et éventuellement d'autres atomes de silicium. La figure 37 regroupe les configurations probables des liaisons pendantes sur les atomes de silicium [107].

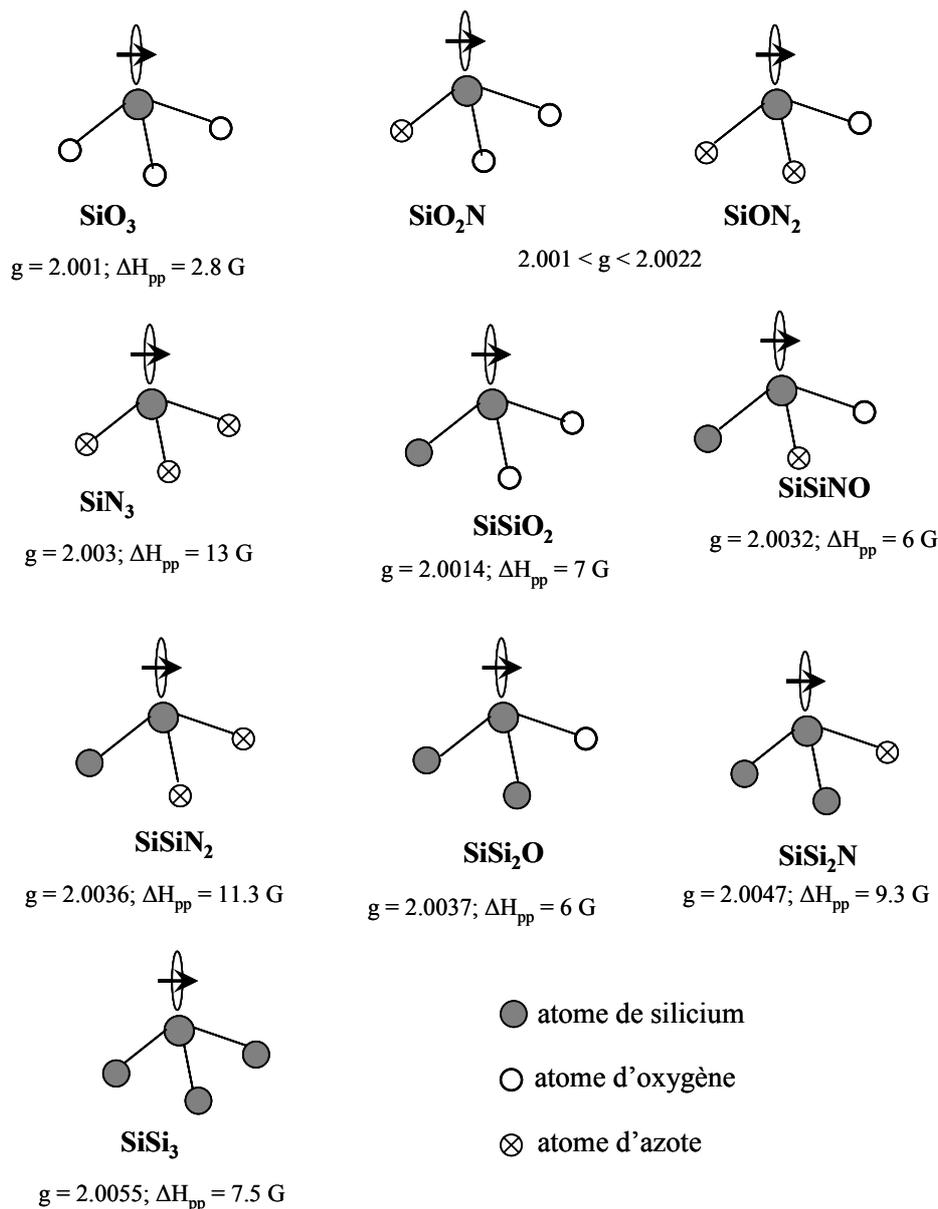


Figure 37. Les différentes configurations de l'atome de silicium porteur d'une liaison pendante dans un oxynitride ; caractéristiques g et ΔH_{pp} des raies RPE associées.

D'autres porteurs de spins ont été mis en évidence dans les matériaux à base de silicium. En effet, l'oxygène peut perdre son caractère pontant et former ce qu'est communément appelé NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole centre : $\text{Si} \equiv \text{O}^{\cdot}$) [108]. Ce défaut, caractérisé par un facteur g de 2,0095 et une largeur $\Delta H_{pp} = 16 \text{ G}$, est observé dans la silice irradiée [102]. L'atome d'azote peut aussi être porteur de spin. La littérature rapporte différents types de défauts associés à l'azote et leurs caractéristiques changent selon les matériaux. Les deux principaux porteurs sont :

- le centre N^* ($\text{Si}_2 \equiv N^*$: $g = 2,007$, $\Delta H_{pp} = 13,5$ G et écart hyperfin de 72 G) qui présente une raie triple à forte anisotropie due à l'interaction hyperfine ($I=1$ pour l'azote) [109, 110].
- l'azote sur-coordonné : la raie à $g = 2,004$, de largeur $\Delta H_{pp} = 4,5$ G présentant un écart hyperfin de 35 G qui apparaît après irradiation de certains matériaux, est attribué à un atome d'azote dit « sur-coordonné », c'est-à-dire qu'il forme quatre liaisons avec le silicium au lieu de trois [111, 112].

2.5.4. Résultats expérimentaux et discussion sur les couches minces de SiO_xN_y

2.5.4.1. Détails expérimentaux

Les spectres RPE des couches minces d'oxynitride de silicium ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker EMX à bande X opérant à 9,653 GHz. Les couches étant déposées sur la face polie d'une plaquette de silicium, le spectre de cette dernière a toujours été enregistré dans les conditions de l'expérimentation. Un échantillon de diphenyl-picryl-hydrazyl (DPPH) (figure 36) a été utilisé pour calibrer l'appareillage ($g_{\text{DPPH}} = 2,0036 \pm 0,0002$) et pour déterminer la fréquence de résonance et la densité des défauts structuraux dans les oxynitrides de silicium.

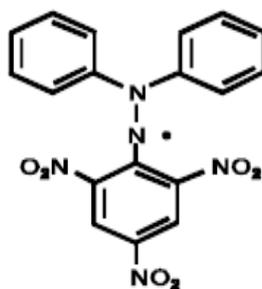


Figure 36. Radical libre de diphenyl-picryl-hydrazyl.

Les spectres ont été enregistrés avec une puissance micro-onde de 6,35 mW, une modulation de fréquence de 100 kHz et une largeur spectrale de 100 G. Pour éviter toute déformation des spectres, la modulation d'amplitude a été maintenue au maximum à un tiers des largeurs pic à pic des signaux et la puissance a été choisie de façon à éviter la saturation. La linéarité de la courbe liant l'intensité en fonction de la racine de la puissance pour nos conditions d'enregistrement a donc été vérifiée. Toutes les acquisitions ont été réalisées à température ambiante. Les données ont été enregistrées puis simulées à l'aide des logiciels Bruker WIN-EPR et SIMFONIA, respectivement.

Avant d'enregistrer les spectres des matériaux déposés, nous avons analysé le signal obtenu avec un porte échantillon (tube de quartz) vide, puis contenant le substrat de silicium vierge. Hormis un fort bruit de fond, aucun signal n'a été détecté. Toutefois, compte tenu de la faible intensité du signal provenant des échantillons, le bruit de fond a été pris en compte et soustrait lors du calcul des nombres et densités de spins.

2.5.4.2. Aspect et intensité des signaux

La figure 38 représente les signaux enregistrés pour les films de SiO_xN_y déposés sous différents débits de gaz totaux. Pour chaque série, les raies sont isotropes et de forme lorentzienne et possèdent une intensité qui diminue lorsque le rapport atomique $O/(O + N)$ augmente. Aucun signal n'a été détecté pour les couches de stoechiométrie type oxyde ($O/(O + N) = 1$). Il faut noter aussi que les signaux correspondant aux couches déposées sous flux gazeux total de 5,5 sccm, sont très bruités.

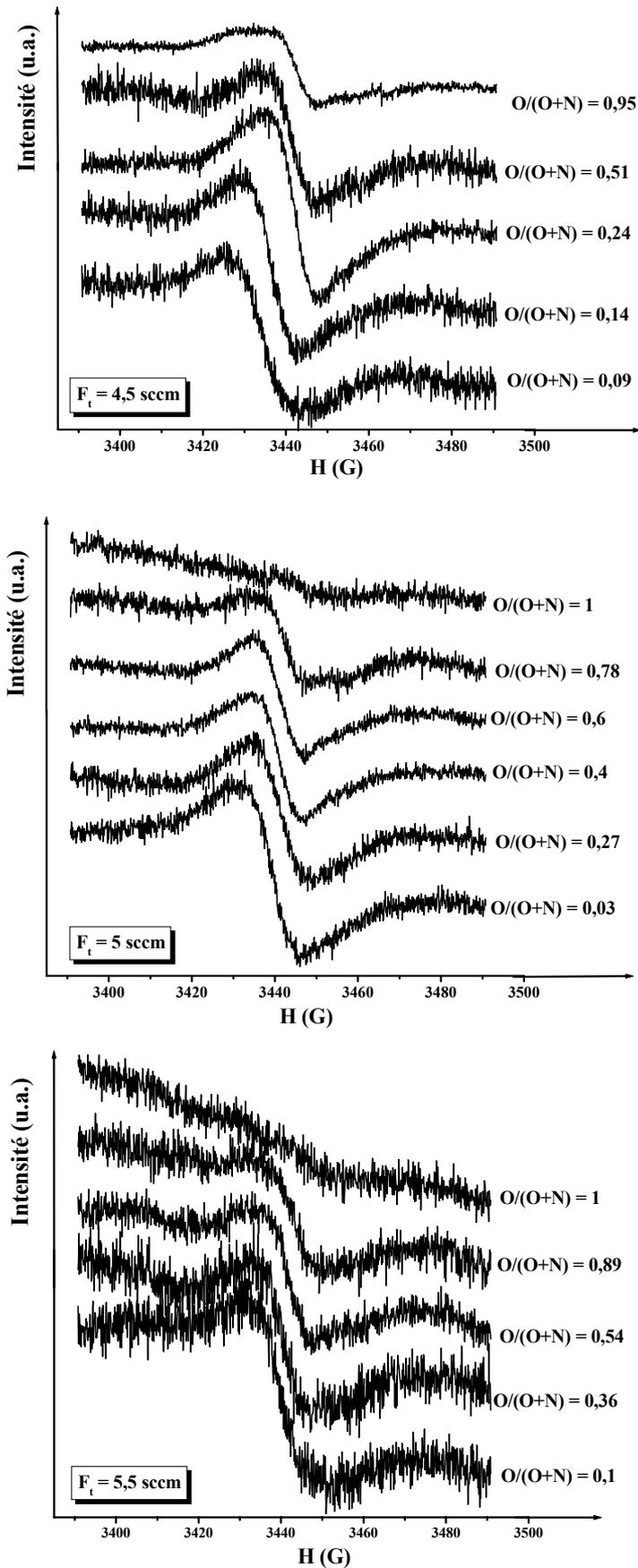


Figure 38. Forme et intensité des signaux RPE pour les couches minces SiO_xN_y de composition variable et déposées sous différents débits gazeux totaux.

Nous avons simulé les spectres expérimentaux de la manière suivante :

- les signaux des films déposés à $F_t = 4,5$ sccm ont été simulés par une superposition de deux signaux, l'un fin et gaussien et l'autre large et lorentzien comme le montre la figure 39 a.
- pour les deux autres séries déposées à $F_t = 5$ et $5,5$ sccm, nous avons constaté que tous les signaux étaient correctement simulés avec un seul signal, purement lorentzien et isotrope, comme indiqué dans la figure 39b.

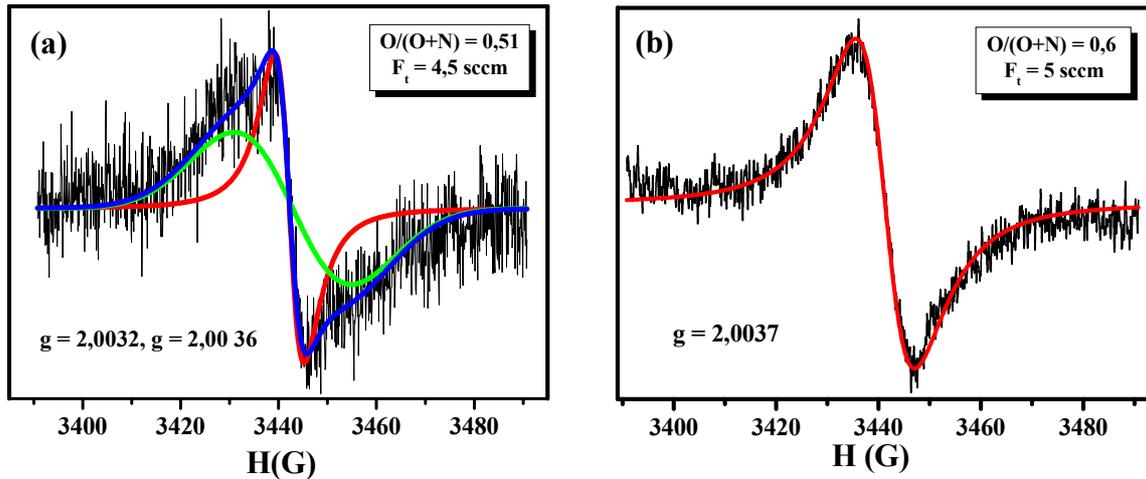


Figure 39. Simulation des spectres RPE de films de SiO_xN_y de composition proche et déposés sous différents débits gazeux totaux.

Les signaux simulés présentés sur la figure 39 correspondent à deux films de composition proche mais dont la pression (ou le débit de gaz) d'élaboration est différente. Ce résultat confirme que les conditions d'élaboration influencent la structure du matériau.

Les résultats qualitatifs (valeurs du facteur g , largeurs pic à pic ΔH_{pp}) et quantitatifs (densités de spin D_s) des trois séries d'échantillons SiO_xN_y sont résumées dans le tableau 11. Pour les raies simulées avec deux signaux, une valeur moyenne de chaque caractéristique est rapportée.

Tableau 11. Résultats des mesures RPE des films SiO_xN_y

$F_t = 4,5 \text{ sccm}$					
$O/(O+N)$	0,09	0,14	0,24	0,51	0,95
facteur g moyen	2,004	2,0041	2,0038	2,0036	2,0032
ΔH_{pp} (G)	21	16	13,5	16	16
D_s (10^{20} spin cm^{-3})	1,7	1,55	1,52	1,05	1,2
$F_t = 5 \text{ sccm}$					
$O/(O+N)$	0,03	0,26	0,49	0,6	0,78
facteur g moyen	2,004	2,0038	2,0038	2,0037	2,0037
ΔH_{pp} (G)	14	15	13	13	20
D_s (10^{20} spin cm^{-3})	1,07	0,86	0,76	0,71	0,64
$F_t = 5,5 \text{ sccm}$					
$O/(O+N)$	0,1	0,36	0,54	0,89	1
facteur g moyen	2,0044	2,0044	2,0037	2,0037	/
ΔH_{pp} (G)	20	18	15	20	/
D_s (10^{20} spin cm^{-3})	0,95	0,84	0,8	0,73	0

En moyenne, le facteur g se situe entre 2,0032 et 2,0044 et croît pour les films riches en azote. La largeur des raies varie, de façon assez aléatoire, entre 13 et 20 G. La densité de ces défauts diminue, généralement lorsque le rapport atomique $O/(O+N)$ ou la pression totale initiale d'élaboration augmente. Les quelques exceptions notées sont certainement dues à une surestimation résultant d'un mauvais rapport signal/bruit qui est plus marquée pour la dernière série de dépôt. Ce genre de problème a été observé par S. Viscaino [107] et J. Krautwurm [113].

2.5.4.3. Localisation des raies

Les valeurs du facteur g et de ΔH_{pp} pour les défauts apparaissant dans le tableau 11 excluent la présence de spins libres sur des atomes d'oxygène. Si les liaisons pendantes étaient localisées sur des atomes d'azote, de spin nucléaire non nul ($I_N = 1$), nous devrions observer une raie triple due aux interactions hyperfines ou élargissement notable si la structure hyperfine n'est pas résolue ; nous ne constatons aucun de ces deux cas. Donc, on peut conclure que nos

échantillons ne semblent pas contenir de centres paramagnétiques portés par des atomes d'azote ou d'oxygène ou alors que leur nombre se situe sous le seuil de détection.

Nous pouvons dire que les liaisons pendantes observées en RPE sont localisées sur des atomes de silicium.

2.5.4.4. Environnement des liaisons pendantes de silicium

Comme il a été mentionné précédemment, l'environnement local des atomes de silicium, dans les oxynitrides, peut à la fois inclure des atomes d'azote, d'oxygène et de silicium. Pour les matériaux riches en azote, l'environnement le plus probable de la liaison pendante est de type $\cdot\text{SiN}_3$. Pour les matériaux riches en oxygène, la configuration la plus attendue est $\cdot\text{SiO}_3$. En supposant d'une part que les liaisons Si-Si ne se forment pas et d'autre part que les liaisons pendantes sont créées de manière aléatoire sur des atomes de silicium dont l'environnement serait aussi aléatoire, une évolution régulière des caractéristiques des raies RPE entre celles des centres K et E' devrait être observée. Le facteur g diminuerait alors de 2,003 à 2,001 et la largeur de raie passerait de 13 G à 2,8 G quand le rapport $O/(O+N)$ augmente de 0 à 1.

Les variations mesurées expérimentalement sont loin de correspondre à ce schéma « idéal ». En effet, l'augmentation du rapport de composition ne correspond pas à une simple substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène ; comme nous l'avons conclu suite aux analyses IRTF et XPS, un certain ordre serait conservé dans la structure des oxynitrides puisque leur description implique une combinaison des modèles RBM et RMM. De plus, les liaisons pendantes possèdent une forte tendance à être localisées sur des atomes de silicium en situation particulière [107].

Pour les films riches en azote, c'est-à-dire pour $O/(O+N)$ compris entre 0,07 et 0,6, les valeurs du facteur g et ΔH_{pp} sont supérieures à celles attendues pour un centre K . Les valeurs plus élevées du facteur g peuvent s'expliquer en considérant des liaisons pendantes sur des atomes de silicium liés à un ou deux atomes de silicium. De plus, les largeurs des raies peuvent correspondre à un mélange de plusieurs configurations. Les configurations autour du silicium porteur de l'électron non apparié qui pourraient convenir sont les suivantes [107] :

$\cdot\text{Si-N}_2\text{Si}$,	$g = 2,0036$,	$\Delta H_{pp} = 11,3 \text{ G}$;
$\cdot\text{Si-Si}_2\text{O}$,	$g = 2,0037$,	$\Delta H_{pp} = 6 \text{ G}$;
$\cdot\text{Si-Si}_2\text{N}$,	$g = 2,0047$,	$\Delta H_{pp} = 9,3 \text{ G}$.

Pour des compositions les plus riches en oxygène ($O/(O+N) > 0,6$), le facteur g diminue sensiblement et se rapproche de celui correspondant au centre K . Toutefois, les raies restant larges, plusieurs environnements du silicium sont possibles.

Au moyen des analyses par IRTF et XPS, nous n'avons pas détecté la présence éventuelle de liaisons Si-Si. Ceci ne signifie pas forcément que ce type de liaisons n'existe pas mais leur concentration se situe en dessous du seuil de sensibilité des appareils (10^{20} liaisons par cm^3). En RPE, les mesures restent sensibles à des densités de défauts inférieures à 10^{18} liaisons par cm^3 .

Nous pouvons donc conclure que les signaux RPE détectés pour nos oxynitrides sont des liaisons pendantes, créées préférentiellement sur des atomes de silicium formant une ou plusieurs liaisons Si-Si. En effet, pour une structure oxynitride, un environnement impliquant des liaisons Si-Si est défavorisé car la position trop rapprochée de deux atomes tétraédriques entraîne des contraintes topologiques telles que des atomes de nature différente (oxygène et azote) s'accommodent mal de cette situation. Dans ce cas, la structure se libère des contraintes en ne satisfaisant pas la tétravalence des atomes de silicium.

De plus, l'atome d'oxygène étant bivalent, la flexibilité de la liaison Si-O-Si permet la formation de toutes les liaisons nécessaires, alors que les atomes d'azote, de valence triple, ont tendance à former un réseau rigide favorisant la création de liaisons pendantes. Ces comportements expliquent la diminution de la densité des porteurs de spins avec l'augmentation du rapport atomique $O/(O+N)$. Ceci coïncide aussi avec la légère baisse du pourcentage de silicium (de 38 à 33 % at.) lors du passage du nitrure à l'oxyde.

2.5.4.5. Effet d'une irradiation U.V.

Comme nous l'avons déjà mentionné, parmi les défauts existant dans les matériaux juste après leur dépôt, ceux présents dans un état diamagnétique demeurent invisibles et ne peuvent donc être dénombrés par RPE. En outre, la liaison pendante sur silicium possède un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'elle peut se présenter sous trois états de charge différents : $^+\text{Si}_3$, $^\circ\text{Si}_3$ et $^-\text{Si}_3$, comme schématisé dans la figure 40, parmi lesquels seul l'état Si_3° est paramagnétique et visible par RPE. Pour pouvoir observer les défauts qui sont initialement dans les états diamagnétiques $^+\text{Si}_3$ et $^-\text{Si}_3$, il faut modifier leur état de charge et les transformer en état Si_3° . Ceci est rendu possible en soumettant l'échantillon à une irradiation lumineuse, d'énergie suffisante. La figure 40 montre deux exemples de transitions susceptibles de se produire quand le matériau absorbe l'énergie sous forme de photons.

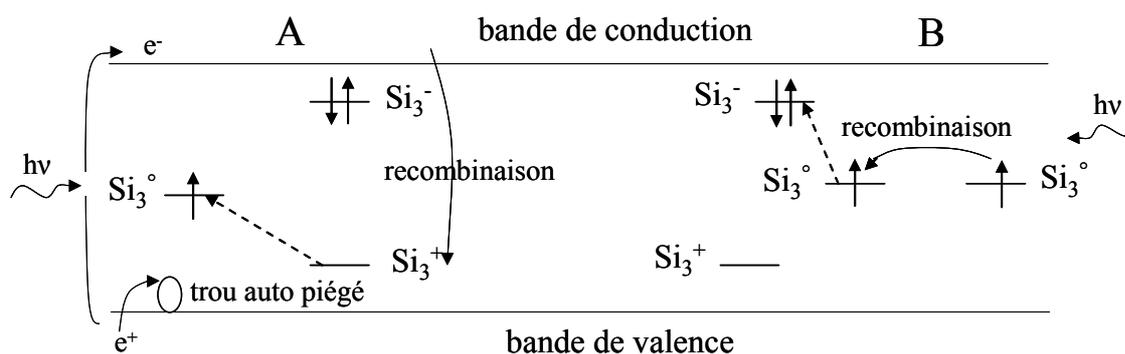


Figure 40. Transitions électroniques induites par une onde lumineuse : (A) transition à forte probabilité, (B) transition à faible probabilité.

Il existe deux principaux types de transitions électroniques notées A et B dans la figure 40 :

- le type A correspond à des transitions électroniques probables : si l'énergie du photon est suffisante pour créer une paire électron-trou ($h\nu = \text{gap}$), l'électron se combine sur un site initialement positif (centre attractif pour un électron) et le trou se recombine sur un site initialement négatif (centre attractif pour un trou),
- le type B correspond à des transitions électroniques peu probables : il y a interaction d'un photon avec un électron situé sur un niveau localisé (expulsion difficile de l'électron hors du site) puis recombinaison de cet électron sur un site voisin déjà porteur d'un électron (de section de capture très faible).

Plusieurs investigations par RPE sous irradiation lumineuse, dans la gamme d'énergie UV et UV-Visible, ont été menées sur des nitrures de silicium [104, 109, 110], des oxydes de silicium [114-116] et très récemment sur des oxynitrures de silicium [107, 113, 117]. Les auteurs montrent que la quantité de défauts observables par RPE augmente lorsque les matériaux sont soumis à une irradiation dont l'énergie est du même ordre que celle de leur gap.

Les centres paramagnétiques mis en évidence sous irradiation sont plus stables dans leur état diamagnétique. Par exemple, les centres K sont connus pour être plus stables dans leurs états chargés K^+ et K^- (N_3Si^+ et N_3Si^-) et la densité des centres neutres paramagnétiques K° peut être considérablement accrue par irradiation dans l'ultraviolet (UV) à des énergies supérieures à 3,5 eV [100].

Dans son étude des défauts structuraux dans les oxynitrures de silicium faiblement hydrogénés déposés par PECVD, J. Krautwurm [113] a démontré que l'illumination UV-Visible ne modifie pas la forme des signaux RPE mais affecte leur amplitude, le facteur multiplicatif de

photo-croissance des centres paramagnétiques évolue de 2 à 12 en fonction de la composition et de la couche mince. Pour le même type de matériaux et en utilisant deux sources lumineuses différentes et des traitements de recuits, S. Viscaïno [107] a montré, en plus de l'augmentation de la densité des défauts sous illumination, la création de nouveaux centres paramagnétiques portés par l'azote.

Ainsi, les échantillons présentés figure 39 ont été soumis à une irradiation UV. Ces expériences avaient pour but :

- de vérifier la présence de défauts de configuration N_3Si (centres K),
- d'étudier par les modifications de la forme et de l'intensité des raies les changements de l'état de charge de défauts déjà présents et/ou la création de nouveaux centres paramagnétiques.

L'irradiation a été réalisée à l'aide d'une lampe de Xénon Osram LZ 98-XBO-110 de forte puissance et présentant un spectre large dont l'énergie atteint au maximum une énergie de 6 eV environ.

Quarante minutes d'irradiation ne suffisent pas à induire des changements nets pour les deux échantillons. Après une irradiation prolongée (14 heures), l'échantillon dont le spectre RPE initial est simulé avec une raie simple (fig. 39b) ne montre aucun changement ni de forme ni d'intensité contrairement à l'échantillon ayant un spectre composé (fig. 39a) qui lui montre une légère baisse de la densité de spin (figure 41).

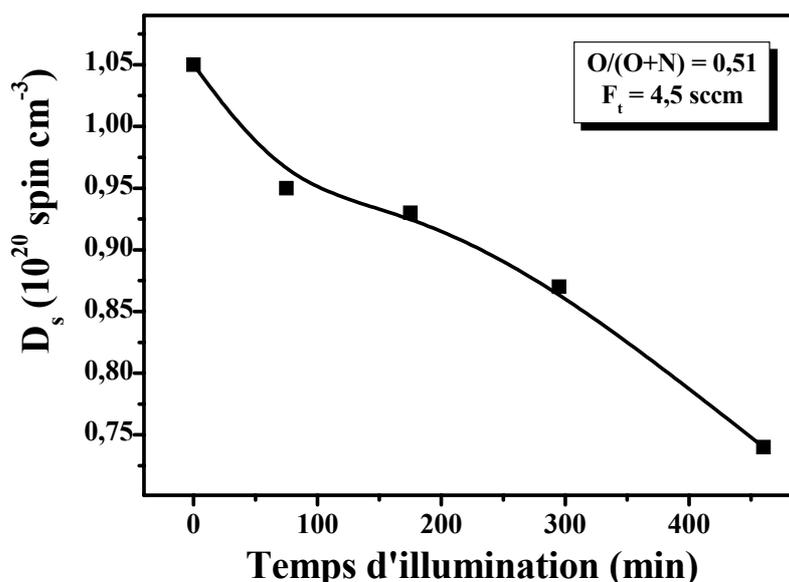


Figure 41. Evolution de la densité de spin d'un oxy-nitrure en fonction du temps de l'irradiation VUV.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- la configuration des liaisons pendantes sur les atomes de silicium est différente de celle du centre K ,
- aucun changement de l'état de charge des porteurs de spins déjà existant n'a été effectué et aucun nouveau centre paramagnétique n'a été créé ; la diminution de la densité de spin pour le deuxième échantillon peut être due à un effet de recuit, induit thermiquement par l'irradiation [107].

Malgré l'apparente contradiction avec les données de la littérature, l'interprétation de ces résultats peut être discutée en terme des propriétés de nos matériaux et/ou de la procédure expérimentale. En effet, d'une part, si le gap de nos films est supérieur à 6 eV, l'éclairement avec une lampe Xénon peut ne pas être efficace. Dans l'étude de l'effet de l'illumination UV sur les nitrures de silicium dont le gap peut atteindre 5,5 eV, Crowder et al. [118] n'obtiennent pas d'augmentation du signal tant que l'énergie du faisceau n'atteint pas au moins 3,6 eV. Par ailleurs, si l'onde couvre une gamme de longueurs d'onde étendue, l'effet généré par les photons de la lampe UV peut être plus au moins compensé par l'action des photons d'énergie inférieure au gap des matériaux [118, 119]. Ce phénomène d'effacement (en anglais « bleaching ») des centres paramagnétiques et le phénomène de création peuvent se produire simultanément. Ces hypothèses demandent confirmation par exemple en appliquant un protocole d'irradiation sélectif en longueur d'onde.

2.5.5. Conclusion sur les mesures RPE

Les mesures RPE révèlent la présence de liaisons pendantes portées par des atomes de silicium, leur densité diminue lorsque le rapport atomique $O/(O+N)$ augmente. L'environnement de ces défauts semble complexe avec un mélange de configurations plutôt riches en silicium et en azote. D'une manière générale, les défauts structuraux se forment dans les régions où la microstructure interne des oxynitrures est contrainte, c'est-à-dire lorsque l'environnement local n'est pas favorable au respect de la valence des atomes. Pour nos films, ce cas de figure se réalise pour les environnements riches en azote et en silicium.

La simulation des spectres montre l'existence d'une ou deux contributions qui sont, pour tous les films, relatives aux liaisons pendantes sur les atomes de silicium. L'irradiation par une lampe au Xénon de forte énergie s'est révélée inactive tant sur la densité des défauts que sur la nature des centres paramagnétiques présents dans les films.

2.6. Conclusion sur la composition et la structure

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de faire varier la composition des couches minces d'oxynitrides de silicium, entre celle du nitrure et celle de l'oxyde, ceci étant réalisé en modifiant uniquement le rapport des débits des gaz réactifs. La corrélation entre les concentrations des espèces Si, O et N dans le plasma, par spectroscopie d'émission optique, et dans la couche mince, par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, s'est avérée une méthode efficace pouvant assurer le contrôle de la composition des films et la reproductibilité des manipulations.

La variation de la composition des dépôts a pour conséquence d'importantes modifications de la structure. En combinant les résultats des spectroscopies infrarouge et de photoélectrons X, nous avons mis en évidence que nos matériaux présentent des arrangements atomiques variés. En effet, leur description par un seul modèle, RBM et RMM, s'est avérée inefficace car ils présentent à la fois des caractéristiques d'un milieu complètement aléatoire (RBM) et celles d'un composé comportant des phases nitrure et oxyde distinctes.

Les contraintes de coordination des atomes de silicium ont conduit à la création de défauts structuraux sous forme de liaisons pendantes sur ces atomes. Le nombre de possibilités de l'environnement des porteurs de spin a rendu délicate la détermination de leur configuration. Toutefois, les résultats montrent que les atomes d'azote peuvent aussi engendrer d'autres défauts, donc à augmenter leur densité pour les films riches en azote.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Tomasella, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté **1999**.
- [2] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Thin Solid Films* **1973**, *17*, 1.
- [3] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Thin Solid Films* **2006**, acceptée pour publication.
- [4] M. Villa, D. Càceres, C. Prieto, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 7868.
- [5] M. F. Lambrinos, R. Valizadeh, J. S. Colligon, *NIMB* **1997**, *127-128*, 369.
- [6] L. Pinard, Thèse de doctorat, Université de Paris XI, Orsay **1993**.
- [7] F. Rebib, E. Tomasella, L. Thomas, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5611.
- [8] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Surf. Coat. Tec.* **2005**, *200*, 330.
- [9] W. Bohne, J. Röhrich, A. Schöpke, B. Selle, I. Sieber, W. Fuhs, A. D. Prado, E. S. Andrés, I. Màrtil, G. González-Díaz, *NIMB* **2004**, *217*, 237.
- [10] A. Szekeres, T. Nikolova, S. Simeonov, A. Gushterov, F. Hamelmann, U. Heinzmann, *Microelec. J* **2006**, *37*, 64.
- [11] F. J. H. V. Assche, W. M. M. Kessels, R. Vanghluwe, W. S. Mischke, M. Evers, M. C. M. d. Sanden, *Thin Solid Films* **2005**, *484*, 46.
- [12] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3225.
- [13] J. Viard, thèse de doctorat, Université de Montpellier II **1996**.
- [14] F. Ordway, *Science* **1964**, *143*, 800.
- [15] R. J. Bell, P. Dean, *Philos. Mag.* **1972**, *25*, 1381.
- [16] D. E. Plok, *J. Non Cryst. Sol.* **1971**, *5*, 365.
- [17] W. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 162.
- [18] H. R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 295.
- [19] H. R. Philipp, *J. Non-Cryst. Sol.* **1972**, *8-10*, 627.
- [20] H. R. Philipp, *J. Phys. Chem.* **1971**, *32*, 1935.
- [21] Y. A. Yasaitis, R. Kaplow, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 995.
- [22] C. H. Lin, M. Joshi, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1740.
- [23] M. V. Coleman, D. J. D. Thomas, *Phys. Stat. Sol.* **1967**, *22*, 593.
- [24] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser, G. D. Pettit, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 2632.
- [25] R. J. Temkin, *J. Non-Cryst. Sol.* **1975**, *17*, 215.

- [26] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 4928.
- [27] D. A. G. Bruggemann, *Ann. Phy.* **1935**, *24*, 636.
- [28] J. A. V. Vechten, *Phys. Rev.* **1969**, *182*, 891.
- [29] B. F. Levine, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1463.
- [30] W. Y. Ching, C. C. Lin, L. Guttman, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 6610.
- [31] D. Henderson, *J. Non-Cryst.Sol.* **1974**, *16*, 317.
- [32] C. T. White, W. Y. Ching, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1981**, *26*, 248.
- [33] M. H. Cohen, G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1271.
- [34] A. Uhlherr, S. R. Elliott, *Phil. Mag. B* **1995**, *71*, 611.
- [35] S. R. Elliott, *J. Non-Cryst.Sol.* **1995**, *182*, 40.
- [36] T. S. Eriksson, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 2081.
- [37] L. Lozzi, M. Passacantado, P. Picozzi, S. Santucci, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *72*, 97.
- [38] J. Viard, E. Beche, J. Durand, R. Berjoan, *J. European Ceramic Soc.* **1997**, *17*, 2029.
- [39] P. Cova, S. Poulin, R. A. Masut, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 094903.
- [40] J. Egg, I. A. Hubner, J. Barriocanal, R. L. Opila, D. J. Doren, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1963.
- [41] G. M. Rignanese, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 75307 1.
- [42] M. Bersani, L. Vanzetti, M. Sbeti, M. Anderle, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 301.
- [43] S. Shinagawa, H. Nohira, T. Ikuta, M. Hori, M. Kase, T. Hattori, *Microelec. Eng.* **2005**, *80*, 98.
- [44] L. Vanzetti, M. Bersani, M. Sbeti, M. Anderle, *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 255.
- [45] J. P. Holgado, A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe, *NIMB* **2002**, *187*, 465.
- [46] J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P. J. Silverman, B. Weir, H. C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4449.
- [47] M. C. Poon, C. W. Kok, H. Wong, P. J. Chan, *Thin Solid Films* **2004**, *462-463*, 42.
- [48] R. I. Hegde, P. J. Tobin, K. G. Reid, B. Maiti, S. A. Ajuria, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2882.
- [49] M. Bhat, J. Ahn, D. L. Kwong, M. Arendt, J. M. White, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1168.
- [50] G. Herzberg, D. V. Nostrand, *Company Inc. New-York* **1946**, 130.
- [51] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vacuum Sci. Tec. A 4* **1986**, 689.

- [52] F. Giorgis, F. Giuliani, C. F. Pirri, E. Tresso, C. Summonte, R. Rizzoli, R. Galloni, A. Desalvo, P. Rava, *Phil. Mag. B* **1998**, *77*, 925.
- [53] M. Molinari, Thèse de Doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I **2002**.
- [54] G. N. Parsons, J. H. Souk, J. Batey, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 1553.
- [55] S. Hasegawa, H. Anbutsu, Y. Kurata, *Phil. Mag. B* **1989**, *59*, 365.
- [56] J. P. Luongo, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1560.
- [57] D. D. Sala, C. Coluzza, G. Fortunato, F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Sol.* **1985**, *77-78*, 933.
- [58] A. R. Chauhan, G. Bhatt, A. D. Yadav, S. K. Dubey, T. K. G. Rao, *NIMB* **2003**, *212*, 451.
- [59] A. D. Prado, E. S. Andrés, F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, M. Fernández, *Vacuum* **2002**, *67*, 507.
- [60] J. A. Diniz, A. P. Sotero, G. S. Lujan, P. J. Tatsch, J. W. Swart, *NIMB* **2000**, *166-167*, 64.
- [61] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Sol.* **1995**, *185*, 249.
- [62] W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, M. I. Alayo, I. Pereyra, *Thin Solid Films* **2002**, *413*, 59.
- [63] C. Savall, J. C. Bruyère, J. P. Stoquert, *Thin Solid Films* **1995**, *260*, 174.
- [64] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 3556.
- [65] L.-N. He, D.-M. Wang, S. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Sol.* **2000**, *261*, 67.
- [66] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 8171.
- [67] T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, T. Ohmura, K. Wasa, T. Izumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L21.
- [68] V. S. Nguyen, S. Burton, P. Pan, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2348.
- [69] Y. M. Xiong, P. G. Snyder, J. A. Woollam, *Thin Solid Films* **1991**, *206*, 248.
- [70] A. E. T. Kuiper, S. W. Koo, F. H. P. M. Habraken, Y. Tamminga, *J. Vac. Sci. Tec. B* **1983**, *1*, 62.
- [71] T. Kanata, H. Takakura, Y. Hamakawa, *Appl. Phys.* **1989**, *A 49*, 305.
- [72] J. F. Watts, "Microscopy Handbooks 22", Royal Microscopy Society **1990**.
- [73] C. D. Wagner, *Analytical Chemistry* **1972**, *44*, 972.
- [74] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Tec.* **1982**, *21*, 933.
- [75] F. G. Bell, L. Ley, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 8383.

- [76] V. Serin, E. Beche, R. Berjoan, O. Abidate, D. Dorignac, D. Rats, J. Fontaine, L. Vandenbulke, C. Germain, A. Catherinot, *Electrochem. Soc., Diamond materials* **1998**, *97*, 126.
- [77] J. H. Scofield, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129.
- [78] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B.* **1972**, *5*, 4709.
- [79] M. M. Guraya, H. Ascolani, G. Zampieri, J. H. D. D. Silva, M. P. Cantao, J. I. Cisneros, *Phys. Rev. B.* **1994**, *49*, 13446.
- [80] L. Martin-Moreno, E. Martinez, J. A. Verges, F. Yndurain, *Phys. Rev. B.* **1987**, *35*, 9683.
- [81] F. Bozco, P. Avouris, *Phys. Rev. B.* **1988**, *38*, 3937.
- [82] C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn, K. B. Kidd, K. L. Tsang, *Phys. Rev. B.* **1993**, *47*, 15622.
- [83] J. Robertson, *Phil. Mag. B.* **1991**, *63*, 47.
- [84] R. Karcher, L. Ley, R. L. Johnson, *Phys. Rev. B.* **1984**, *30*, 1896.
- [85] E. Bêche, R. Berjoan, J. A. Roger, C. H. S. Dupuy, *High Temp. Chem. Processes* **1994**, *3*, 55.
- [86] C. Senemaud, A. Gheorghiu, L. Amoura, R. Etemadi, H. Shiria, C. Godet, M. Fang, S. Gujrathi, *J. Non-Cryst. Sol.* **1993**, *164-166*, 1073.
- [87] R. Berjoan, E. Bêche, D. Perarnau, S. Roualdes, J. Durand, *J. Phys. IV* **1999**, *9*, 1059.
- [88] K. Okada, K. Fukuyama, Y. Kameshiman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2021.
- [89] S. Dreiner, M. Schurman, C. Westphal, *J. Elec. Spectr. Rel. Phenom.* **2004**, *137-140*, 79.
- [90] R. Saoudi, G. Hollinger, A. Straboni, *J. Phys. III* **1994**, *4*, 881.
- [91] E. Beche, R. Berjoan, J. Viard, B. Cros, J. Durand, *Thins Solid Films* **1995**, *258*, 143.
- [92] R. S. Yuan, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B.* **1981**, *23*, 5454.
- [93] C. P. J. Poole, "Electron Spin Resonance", Interscience Publisher, NY **1967**.
- [94] G. E. Pake, T. L. Eastle, "The physical principles of Electron Paramagnetic Resonance", W. A. Benjamin, INC **1973**.
- [95] P. C. Taylor, J. F. Baugher, H. M. Kriz, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 203.
- [96] J. H. V. Vleck, *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 1168.
- [97] T. Ehara, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *J. Non-Cryst. Sol.* **2000**, *266-269*, 540.
- [98] C. Gonçalves, A. Zeinert, S. Charvet, M. Lejeune, A. Grosman, H.-J. v. Bardeleben, K. Zellama, *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 370.
- [99] B. Demirboga, A. M. Onal, *J. Phys. Chem. Sol.* **2000**, *61*, 907.

- [100] L.-N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 1503.
- [101] L. Kubler, R. Haug, F. Ringeisen, A. Jaegle, *J. Non-Cryst. Sol.* **1982**, 54, 27.
- [102] D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Sol.* **1978**, 31, 241.
- [103] S. Fujita, A. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 398.
- [104] D. Jousse, J. Kanicki, J. H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 54, 1043.
- [105] N. Ishii, S. Oozora, M. Kumeda, T. Shimizu, *Phys. Stat. Sol.* **1982**, 114, K111.
- [106] O. Astakhov, F. Finger, R. Carius, A. Lambertz, Y. Petrusenko, V. Borysenko, D. Barankov, *J. Non-Cryst. Sol.* **2006**, 352, 1020.
- [107] S. Viscaïno, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 **1992**.
- [108] D. L. Griscom, E. J. Friebele, G. H. Sigel, *Sol. Stat. Commun.* **1974**, 15, 479.
- [109] W. L. Warren, P. M. Lenahan, S. E. Curry, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 207.
- [110] W. L. Warren, F. C. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 346.
- [111] K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 44, 1627.
- [112] T. E. Tsai, D. L. Griscom, E. J. Friebele, *Phys. Rev. B.* **1988**, 38, 2140.
- [113] J. Krautwurm, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 **1994**.
- [114] D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Sol.* **1983**, 73, 51.
- [115] J. H. Stathis, M. A. Kastner, *J. Non-Cryst. Sol.* **1985**, 77-78, 739.
- [116] H. S. Witham, P. M. Lenahan, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 1007.
- [117] J. T. Yount, G. T. Krau, P. M. Lenahan, D. T. Trick, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 4969.
- [118] M. S. Crowder, E. D. Tober, J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1995.
- [119] C. H. Seager, J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 14, 1378.

CHAPITRE IV

PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES COUCHES

MINCES DE SiO_xN_y

Au cours des trois chapitres précédents, nous avons montré la faisabilité des couches minces d'oxynitride de silicium par pulvérisation cathodique réactive. Nous avons aussi mis en évidence l'influence de la composition et des conditions d'élaboration des dépôts sur leur structure. Pour montrer les potentialités d'application de ces couches dans le domaine de l'optoélectronique, nous allons maintenant présenter leurs propriétés optiques et électriques.

1. CARACTERISATIONS OPTIQUES

Une partie importante de ces caractérisations est basée sur des mesures ellipsométriques. Tout d'abord, les mesures d'indice de réfraction à une longueur d'onde fixe seront utiles pour sélectionner les matériaux intéressants. Ensuite, les mesures en ellipsométrie spectroscopique sur quelques échantillons sélectionnés, donneront accès aux propriétés de dispersion et permettront une discussion en fonction de la structure du matériau. Dans une seconde partie, le gap optique et l'énergie d'Urbach seront estimés à partir des mesures spectroscopiques d'absorption en UV-visible.

1.1. Détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie

1.1.1. Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique basée sur la mesure de la modification de l'état de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur une surface plane. Le principe de la méthode est schématisé dans la figure 1.

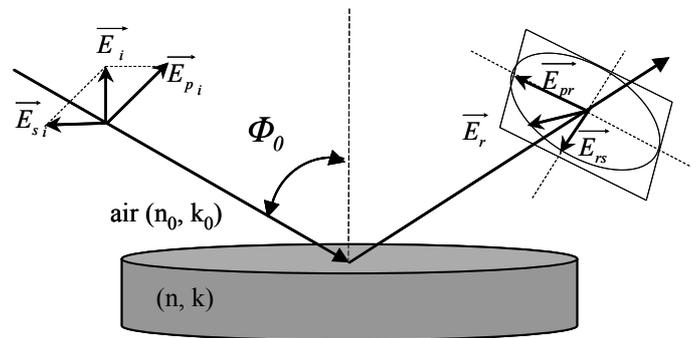


Figure 1. Principe de l'ellipsométrie.

Lorsqu'une onde plane polarisée arrive sur une surface plane avec un angle d'incidence Φ_0 , une partie est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut être considéré comme la somme de deux composantes définies par rapport au plan d'incidence : l'une \vec{E}_{pi} parallèle et l'autre \vec{E}_{si} perpendiculaire. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique peut être caractérisé par deux coefficients agissant sur chacune de ses composantes :

- le coefficient de réflexion pour la composante parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = E_{pr}/E_{pi} = |r_p| \exp(j \delta p),$$

- le coefficient de réflexion pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = E_{sr}/E_{si} = |r_s| \exp(j \delta s).$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$, $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ. Leurs phases δp et δs correspondent au retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients. Elle s'exprime sous la forme : $r_p/r_s = \tan \Psi \cdot \exp(j \Delta) = \rho$, avec $\tan \Psi = |r_p|/|r_s|$ rapport des modules, Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

L'indice complexe d'un matériau a pour expression $\tilde{n} = n + jk$ où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Il peut être déduit du rapport ρ en utilisant la formule suivante :

$$(n + jk)^2 = \varepsilon_0 \sin^2 \Phi_0 (1 + \tan^2 \Phi_0 (1 - \rho/1 + \rho)^2).$$

Pratiquement, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités Ψ et Δ (ou $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$). A partir de ces deux données, un ellipsomètre à une seule longueur d'onde ne permet de calculer que deux grandeurs. Ainsi, dans le cas où l'échantillon est constitué par un milieu semi infini (figure 1), on peut calculer son indice complexe ($n_1 + jk_1$). Si on a une couche transparente d'indice complexe ($n_1 + jk_1$) et d'épaisseur d_1 (figure 2a) sur un substrat d'indice complexe ($n_s + jk_s$) connu, on ne peut déterminer que deux des trois grandeurs d_1 , n_1 et k_1 ; il faut que l'une d'entre elles soit connue. Si la couche précédente est recouverte d'une couche d'indice complexe ($n_2 + jk_2$) et d'épaisseur d_2 (figure 2b), il faut connaître toutes les grandeurs n_s , k_s , d_1 , n_1 et k_1 avec précision pour calculer deux des trois grandeurs n_2 , k_2 , d_2 . La détermination devient plus fiable.

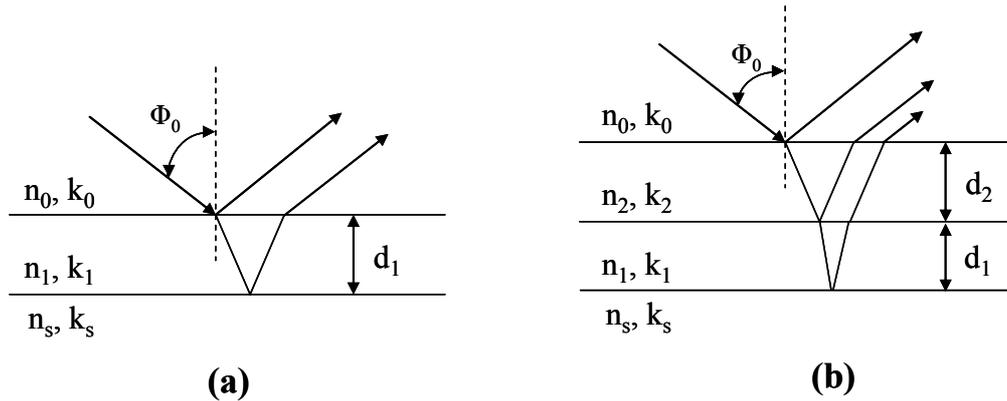


Figure 2. Caractérisation par ellipsométrie des couches transparentes sur substrat : (a) monocouche, (b) bicouche

Pour un ellipsomètre spectroscopique, les possibilités de caractérisation sont plus étendues parce qu'on dispose de couples de valeurs Ψ et Δ à un grand nombre de longueurs d'onde. Il faut cependant faire appel à des modèles incluant le nombre de couches pour exploiter les données enregistrées.

1.1.2. Procédure expérimentale

Toutes les mesures ellipsométriques ont été effectuées sur des couches de SiO_xN_y déposées sur un substrat de silicium poli et en utilisant un angle d'incidence fixé de 70° . Les mesures à longueur d'onde fixe ont été réalisées avec un ellipsomètre Jobin-Yvon Ellisel équipé d'une source laser He/Ne de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Les mesures en ellipsométrie spectroscopique ont été effectuées avec un ellipsomètre Jobin-Yvon Uvisel FUV à modulation de phase dont la gamme spectrale s'étend de 190 nm à 826 nm (6,5–1,5 eV). Le faisceau incident avait un diamètre de 1 mm et le temps d'intégration était de 200 ms. Dans ce cas, les angles ellipsométriques Ψ et Δ sont déterminés à partir des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c données par : $I_s = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta$ et $I_c = \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta$. Les acquisitions ainsi que l'analyse des spectres ont été effectuées à l'aide du logiciel Delta Psi. Ces mesures par ellipsométrie spectroscopique ont été effectuées au sein de la société Horiba Jobin-Yvon dans le cadre d'une collaboration.

1.1.3. Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie

Les spectres ($\psi - \Delta$) ou ($I_s - I_c$) ne permettent pas d'obtenir directement les grandeurs optiques d'un échantillon. On extrait les informations, fournies par les réflexions multiples dues au substrat, en utilisant une des méthodes suivantes [1] :

- par calcul direct à partir de la connaissance de la fonction diélectrique du substrat,
- par l'application de l'approximation des milieux effectifs, qui permet d'évaluer la composition du film à partir d'une base de données de spectres de référence,
- par l'utilisation de modèles de lois de dispersion de la lumière permettant la reproduction des spectres des paramètres optiques de l'échantillon.

Le calcul direct n'est utilisable que dans le cas où on étudie une couche unique dans un système où la fonction diélectrique complexe du substrat est parfaitement déterminée. Ce n'est pas notre cas. Nous ne décrivons donc que les deux dernières méthodes.

Approximation du milieu effectif

L'approximation du milieu effectif, (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggemann [2] et basée sur la relation de Clausius-Mossoti rapportée par Ritter et Heitmann [3, 4], suppose que la fonction diélectrique moyenne du matériau hétérogène sera la même que celle d'un matériau homogène dit milieu effectif. Il est possible de déduire l'indice du milieu composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = \sum_i V_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}$$

où ε_e est la fonction diélectrique du milieu effectif,

ε_m est la fonction diélectrique du milieu hôte sans les inclusions,

ε_i est la fonction diélectrique du constituant i ,

V_i est la fraction volumique occupée par le constituant i ,

Selon le type d'échantillon auquel on a affaire, plusieurs variantes de ce modèle se distinguant par le choix de ε_m ont été proposées :

- le modèle de Bruggemann [2, 5, 6] : Dans ce modèle, les différents constituants jouent le même rôle, ce qui suppose que c'est le mélange de tous les constituants i qui forment le milieu effectif ($\varepsilon_m = \varepsilon_e$). Ce modèle décrit bien un mélange de matériaux isotropes et homogènes.

- le modèle de Lorentz-Lorentz [6, 7] : Ce modèle considère que le vide est le milieu hôte ($\epsilon_m = 1$). Il est souvent appliqué aux milieux poreux.
- le modèle de Maxwell-Garnett [8] : Dans ce cas, on considère que le constituant j entoure complètement tous les autres ($\epsilon_m = \epsilon_j$).

Parmi les composants du film, on fait souvent intervenir le vide qui est alors représenté par un couple de valeurs $(\epsilon_0, 0)$ respectivement dans les parties réelle et imaginaire de sa fonction diélectrique. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs suppose certaines conditions dont la dimension des constituants qui doit être plus grande que la distance inter-atomique, mais plus petite que la longueur d'onde d'analyse (donc inférieure à 100 nm). L'utilisation d'un modèle de dispersion permet de s'affranchir de cette contrainte.

Modèles de dispersion

Cette approche, généralement utilisée pour la modélisation des échantillons, consiste à adopter des expressions analytiques décrivant l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du matériau déposé en évaluant directement sa loi de dispersion de la fonction diélectrique complexe, sans tenir compte de la composition du film. Un calcul itératif permet d'ajuster les paramètres des différents modèles et l'épaisseur de la ou des couches constituant le film afin de reproduire les spectres expérimentaux. Parmi les nombreuses expressions existantes (Cauchy, classique, Sellmeier, Forouhi-Bloomer...), nous avons privilégié celle décrite par Jellison et Modine [9, 10] et qui porte le nom de modèle de Tauc-Lorentz. Ce modèle a été développé pour paramétrer les fonctions optiques des semi-conducteurs et des isolants amorphes. Dans le domaine du proche infrarouge au proche ultraviolet, la fonction diélectrique d'un semi-conducteur amorphe peut être décrite par une loi de dispersion basée sur l'oscillateur classique de Lorentz [11] et la densité d'états jointe de Tauc [12].

1.1.4. Résultats et discussion

1.1.4.1. Caractérisations en ellipsométrie monolongueur d'onde

L'ellipsométrie à une seule longueur d'onde n'a permis de caractériser que les films déposés aux plus basses pressions ($F_t = 4,5$ et 5 sccm). Les autres dépôts ont fourni des résultats inexploitable, ceci étant certainement dû à la rugosité de leur surface.

Tous les échantillons dont nous avons fait l'étude en ellipsométrie monolongueur d'onde avaient un coefficient d'extinction k égal à zéro à la longueur d'onde de l'analyse ($\lambda = 632,8$ nm). Ceci nous a permis de calculer à la fois l'indice de réfraction et l'épaisseur du film analysé. La figure 3 montre que l'indice dépend de la composition de la couche d'oxynitride de silicium mais qu'il est indépendant de la pression sous les deux flux : $4,5$ et 5 sccm. Quand on passe d'une couche dont la composition est proche de celle du nitrure à une couche d'oxyde, l'indice passe d'une valeur de l'ordre de $1,97$ à une valeur proche de $1,43$. Cette décroissance est pratiquement linéaire en fonction du rapport atomique $O/(O+N)$. Elle satisfait à la relation : $n = 1,937 - 0,548 \times (O/(O+N))$ eq. (1).

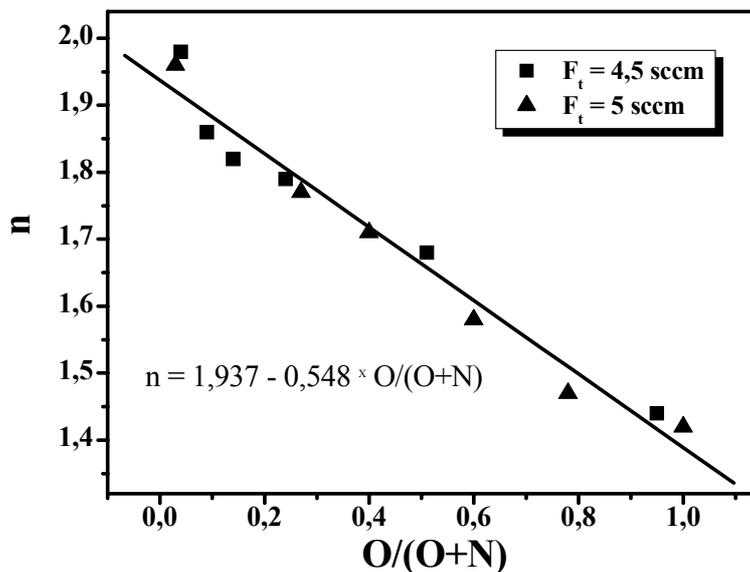


Figure 3. Variation de l'indice de réfraction à $632,8$ nm des oxynitrides de silicium en fonction de leur composition.

Si on considère les valeurs de l'indice de réfraction des matériaux stoechiométriques massifs, c'est-à-dire $n = 2,02$ pour le nitrure et $n = 1,46$ pour l'oxyde, l'équation reliant l'indice des oxynitrides à leur composition serait : $n = 2,02 - 0,56 \times (O/(O+N))$ eq. (2).

Dans le tableau 1, nous avons comparé nos résultats expérimentaux ajustés par l'équation 1 avec ceux que donnerait l'équation 2.

Tableau 1. Comparaison de l'indice de réfraction déterminé expérimentalement (eq. 1) avec celui donné par l'approximation de l'équation 2. La composition et la masse volumique des couches sont aussi présentées.

F_t = 4,5 sccm				F_t = 5 sccm			
O/(O+N)	ρ (g cm ⁻³)	Indice de réfraction		O/(O+N)	ρ (g cm ⁻³)	Indice de réfraction	
		eq. (1)	eq. (2)			eq. (1)	eq. (2)
0,04	3,16	1,918	1,997	0,03	2,31	1,923	2,003
0,09	3,34	1,890	1,969	0,27	2,23	1,791	1,868
0,14	3,22	1,863	1,941	0,4	2,22	1,72	1,796
0,24	3	1,808	1,885	0,6	2,15	1,61	1,684
0,51	3,06	1,659	1,734	0,78	2,14	1,511	1,583
0,95	2,61	1,417	1,488	1	2,08	1,39	1,46

Les valeurs expérimentales de l'indice sont légèrement inférieures à celles données par l'équation 2, de l'ordre de 0,1 en moyenne. Cet écart est plus prononcé pour les films riches en azote. Comme J. Viard [13] qui a préparé des oxynitrides de silicium par PECVD, nous expliquons l'écart d'indice par une différence de densité. Celle-ci est, pour la plupart des matériaux déposés en couches minces, inférieure à celle des matériaux massifs. Rappelons que la présence d'une phase amorphe, partielle ou totale, se caractérise par une densité et un indice de réfraction inférieur à ceux d'une phase cristallisée. Blain et al. [14] ainsi que Schoenholtz et Hess [15] attribuent l'écart constaté à ce que de la densité des oxynitrides de silicium n'est pas une simple moyenne linéaire des densités de SiO₂ et Si₃N₄.

1.1.4.2. Caractérisations en ellipsométrie spectroscopique

Pour étudier les variations des caractéristiques optiques de nos couches et celles du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique. Les échantillons choisis pour cette étude avaient été déposés sous un débit total de 5 sccm. Le tableau 2 en résume les caractéristiques.

Tableau 2. Echantillons d'oxynitride de silicium étudiés par ellipsométrie spectroscopique.

Référence	O/(O+N)	d (nm)
EE1	0,03	270
EE2	0,27	280
EE3	0,4	320
EE4	0,6	340

Si les couches ne sont pas parfaitement homogènes, il faut faire appel à des modèles pour interpréter les résultats expérimentaux. La qualité des conclusions tirées des mesures est fonction du soin apporté au choix du modèle. Celui-ci doit être d'autant plus sophistiqué que les couches sont variables en composition et structure suivant leur épaisseur. Nous allons examiner, dans les paragraphes qui suivent, les modèles utilisés pour nos échantillons parce que la modélisation à une seule couche n'était pas suffisante.

Les propriétés optiques des couches minces de SiO_xN_y analysées sont déterminées à l'aide de la formule de dispersion de Tauc-Lorentz. Dans le modèle à deux couches schématisé dans la figure 4, la couche homogène L1, d'épaisseur d_1 et de composition SiO_xN_y est recouverte d'une couches de surface L2, d'épaisseur d_2 et contenant 50 % de vide.

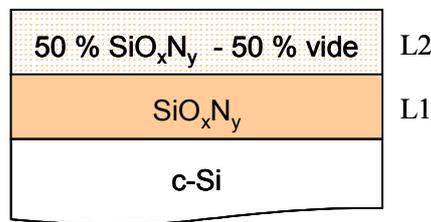


Figure 4. Modèle bicouche utilisé pour ajuster les données ellipsométriques expérimentales des films de SiO_xN_y .

La figure 5 montre que ce modèle conduit à d'excellents ajustements pour les échantillons EE1 et EE4, respectivement riches en azote et en oxygène. Par contre, la simulation des spectres expérimentaux d'un échantillon de composition intermédiaire, tel que EE3, présente quelques écarts.

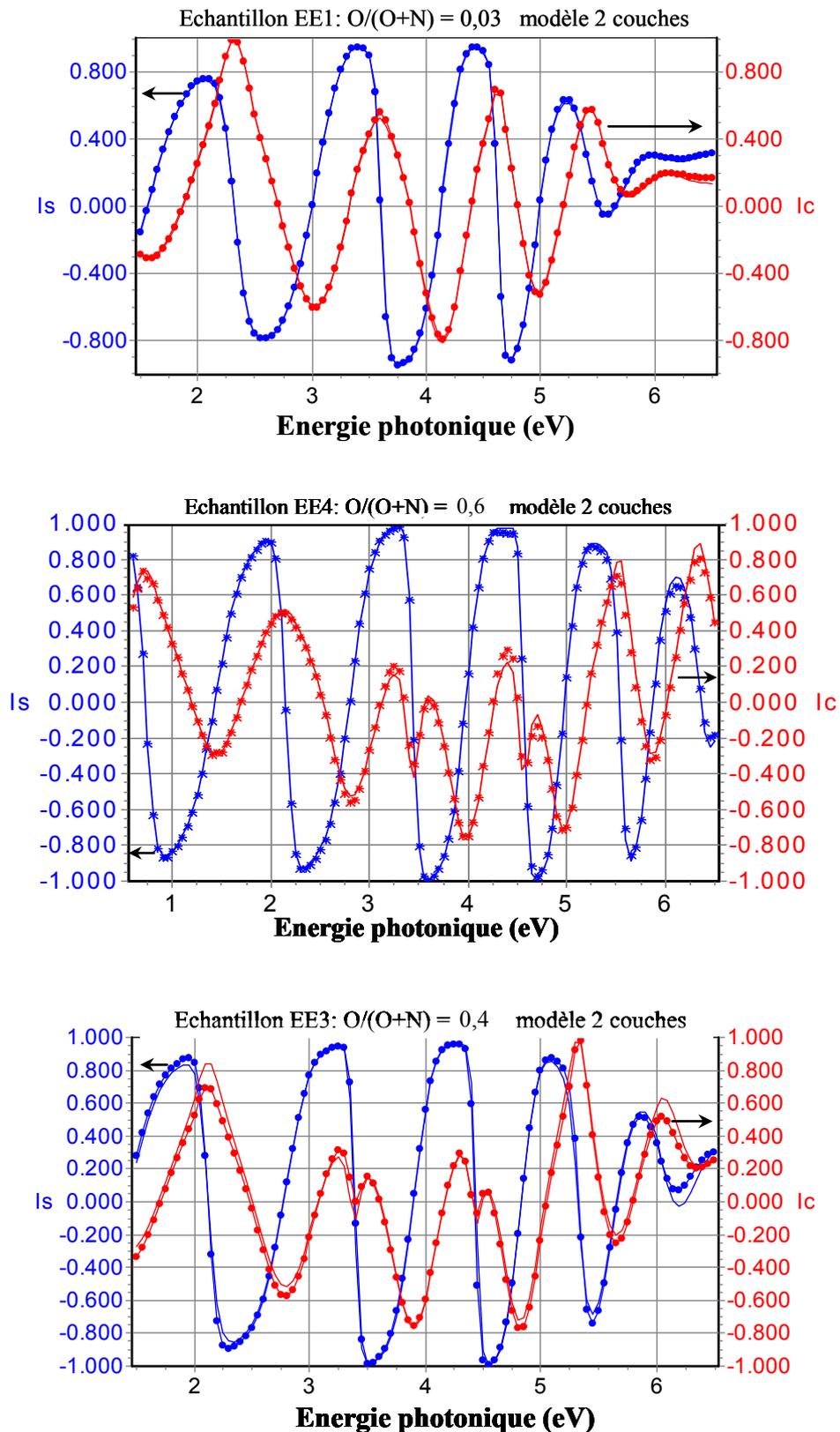


Figure 5. Modélisation des échantillons EE1, EE4 et EE3 à l'aide d'un modèle bicouche.

Suite à ces résultats, les échantillons EE2 et EE3ep ont été modélisés par le système à trois couches schématisé dans la figure 6. La troisième tranche, nommée L3 d'épaisseur d_3 , située entre le substrat et la couche homogène de SiO_xN_y , est composée de α % de SiO_xN_y et de $(1 - \alpha)$ % de vide. Le facteur α varie de façon à avoir le meilleur ajustement possible entre la modélisation et les spectres expérimentaux. Les résultats sont montrés dans la figure 7.

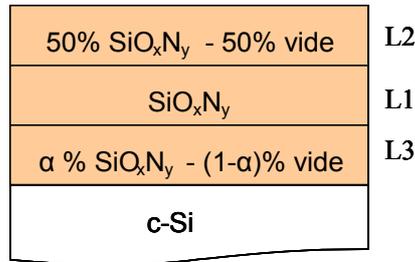


Figure 6. Modèle tricouche utilisé pour ajuster les données ellipsométriques expérimentales des films de SiO_xN_y de composition intermédiaire.

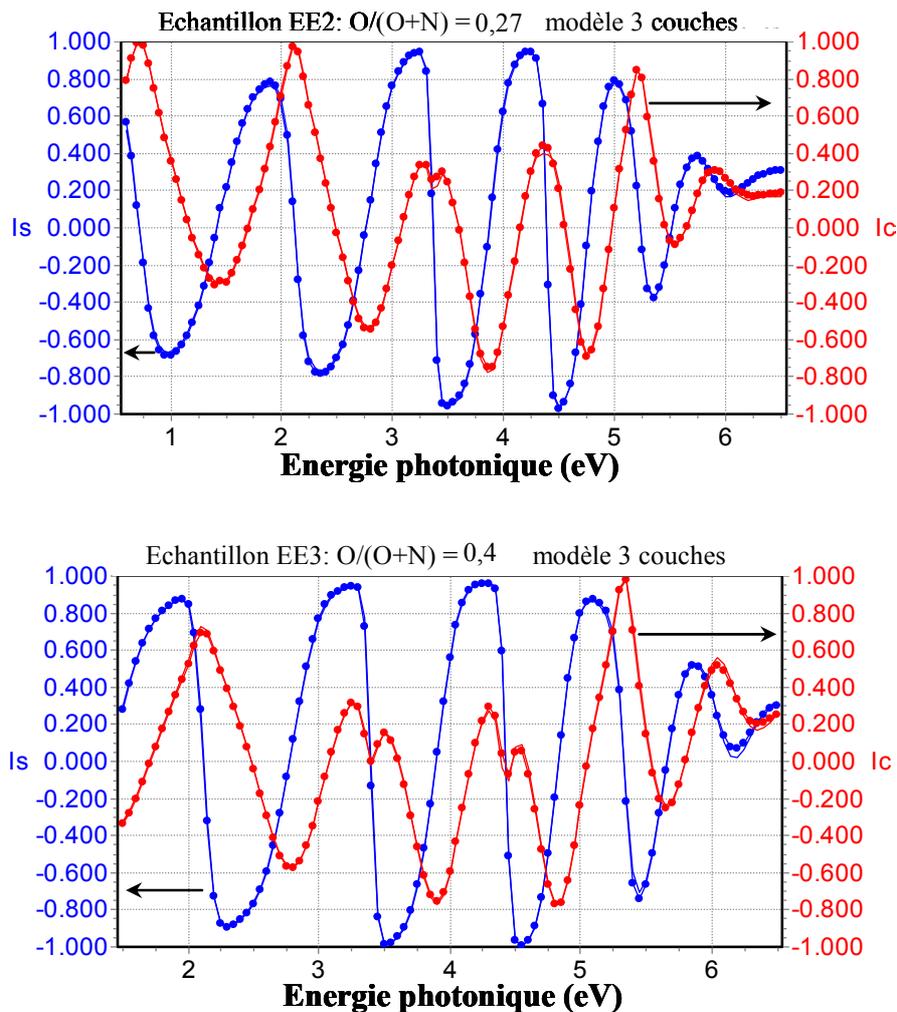


Figure 7. Modélisation des échantillons EE2 et EE3 à l'aide d'un modèle tricouche.

En passant d'un modèle bicouche au modèle à tricouche, le critère de qualité χ^2 qui mesure l'écart quadratique moyen entre les courbes expérimentales et celles calculées, a été divisé par plus de 7 ; par exemple, il est passé de 32 à 4,4 pour EE3. Les résultats détaillés des ajustements d'ellipsométrie spectroscopique sont reportés dans le tableau 3 du paragraphe 1.1.4.4. établi pour faire une comparaison des résultats d'indice et d'épaisseur.

Les résultats d'ellipsométrie spectroscopique montrent que les dépôts ont une meilleure homogénéité quand ils sont riches en azote ou en oxygène et qu'ils sont beaucoup plus désordonnés quand ils ont des compositions intermédiaires. La différence de structure des matériaux est, une fois encore, mise en évidence. En effet, les analyses XPS ont montré qu'il y avait plus d'inhomogénéités pour les films de composition intermédiaire et elles ont révélé la présence d'une couche d'oxyde à la surface. Les analyses par IRTF ont aussi montré un excès de liaisons Si-O. Ceci se traduit par la nécessité de considérer une couche de surface de composition différente.

En définitive, les ajustements des données d'ellipsométrie relatives à la couche principale de nos dépôts d'oxynitrides de silicium ont donné les valeurs d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction présentés dans la figure 8.

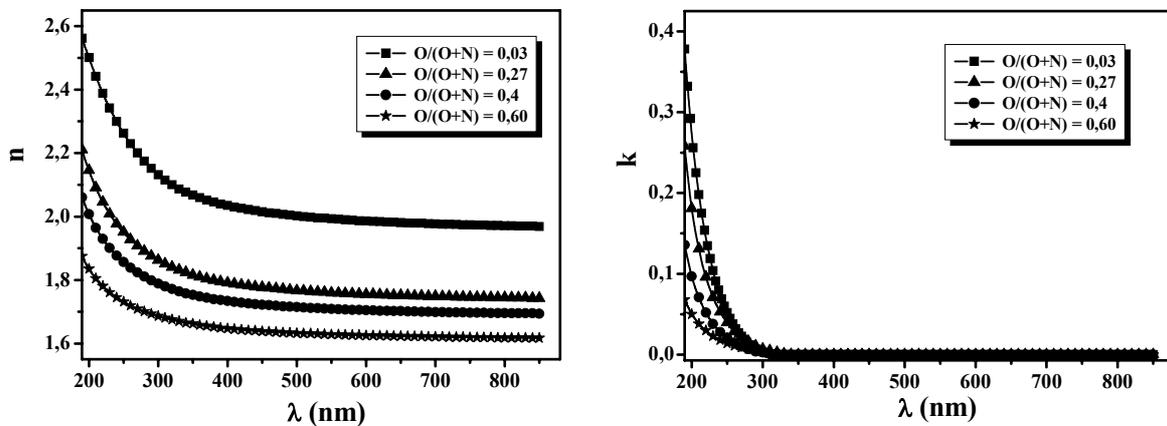


Figure 8. Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction des oxynitrides de silicium en fonction de la longueur d'onde.

On constate que k est négligeable dans tout le domaine du visible, c'est-à-dire que nos couches sont parfaitement transparentes dans ce domaine. En particulier, ceci justifie la valeur de k ayant servi aux ajustements d'ellipsométrie monolongueur d'onde.

1.1.4.3. Autres modélisations utilisées pour les couches minces de SiO_xN_y

Dans la littérature, les modèles les plus souvent utilisés pour décrire la variation de l'indice des oxynitrides en fonction de leur composition sont ceux de Bruggeman et de Lorentz-Lorentz ou encore celui de Maxwell-Garnett, précédemment décrits. Très peu d'études ont été rapportées sur la modélisation de la structure des SiO_xN_y par ellipsométrie spectroscopique. Knolle [16] a montré que l'indice calculé avec la relation de Lorentz-Lorentz, qui tient compte du vide contenu dans le matériau, est plus bas que celui calculé par le modèle de Bruggeman.

Pour tenir compte à la fois de la composition et de la compacité des couches minces de SiO_xN_y élaborés par PECVD, J. Viard [13] a utilisé un modèle basé sur la relation de Bruggeman en faisant intervenir la densité de la couche mince par l'intermédiaire de la formule de Clausius-Mossoti. Les indices calculés étaient légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales. En faisant intervenir à la fois la densité et l'excès du silicium, la variation de l'indice avait été mieux modélisée.

Pour des films d'oxynitride de silicium obtenus par pulvérisation à double faisceau d'ions, J. Rivory [17] a obtenu des résultats très satisfaisant en utilisant l'approximation des milieux effectifs.

Pour modéliser les propriétés optiques de couches minces de SiO_xN_y déposées par pulvérisation à double faisceau d'ions (DIBS pour Dual Ion-Beam Sputtering), Luttmann [18] a utilisé le modèle des milieux effectifs de Bruggeman et a modélisé les couches qu'il considère « faiblement inhomogènes » en dix tranches homogènes et les films « fortement inhomogènes » en vingt sous couches homogènes. Il a aussi conclu que les valeurs initiales des paramètres de la fonction polynomiale joue un rôle très important dans l'ajustement des modélisations.

A partir des résultats de Luttmann, Rivory [17] a fait une comparaison entre les ajustements utilisant une et plusieurs couches. Il a conclu que la modélisation du profil de l'indice de réfraction des films SiO_xN_y déposés par DIBS par un système multicouche est presque identique à celui utilisant une seule couche et un polynôme d'ordre quatre.

1.1.4.4. Comparaison des résultats d'indice et d'épaisseur

Les valeurs d'épaisseur et d'indice des films analysés par ellipsométrie spectroscopique sont rapportées dans le tableau 3 et comparées aux résultats d'ellipsométrie monolongueur d'onde. Les mesures d'épaisseur obtenues par profilométrie figurent aussi dans ce tableau.

Tableau 3. Résultats de mesure par profilométrie, ellipsométrie monolongueur d'onde et ellipsométrie spectroscopique pour différentes couches de SiO_xN_y .

Ref.	Talystep	Ellipsométrie mono. λ .		Ellipsométrie spectroscopique					
		d (nm)	n	d_1 (nm)	d_2 (nm)	d_3 (nm)	n_{L1} à 632,8 nm	n_{L3} à 632,8 nm	χ^2
EE1	260	233	1,92	225,9	4,6	/	1,983	/	2,7
EE2	280	269	1,79	237	4,9	17,8	1,948	1,753 ($\alpha = 80\%$)	3
EE3	320	311	1,72	181,5	6	103,4	1,841	1,702 ($\alpha = 84\%$)	4,4
EE4	350	340	1,61	322,4	10	/	1,623	/	4

Les valeurs des épaisseurs sont en assez bon accord pour toutes les mesures. Concernant les indices, les valeurs obtenues par ellipsométrie spectroscopique sont plus proches de celles calculées à partir de l'équation 2 qui prend en compte les indices des matériaux oxyde et nitrure massifs. Ce résultat vient, une nouvelle fois, confirmer la présence de phases SiO_2 et Si_3N_4 dans la structure de nos films de SiO_xN_y .

1.2. Détermination du gap optique par UV-Visible

Le gap optique E_g , correspond à l'énergie qui sépare les bandes de valence et de conduction. Plus ce paramètre est élevé, plus le matériau est isolant. D'un point de vue optique, la valeur du gap régit l'absorption du matériau. La détermination de cette quantité est importante car elle permet de prévoir si certaines applications, dans le domaine de longueur d'onde étudié, sont possibles. La détermination de E_g par spectroscopie d'absorption UV-visible, a pour principal intérêt la détermination des états localisés susceptibles d'être présents dans la bande d'énergie interdite des matériaux semi-conducteurs amorphes ou cristallins.

1.2.1. Rappels concernant les bandes d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins

Les fonctions de distribution des états d'énergie dans les matériaux amorphes et cristallins ont été décrites par de nombreux auteurs [19, 20]. La figure 9 montre la différence de distribution de densité d'état entre une structure cristalline et une structure amorphe.

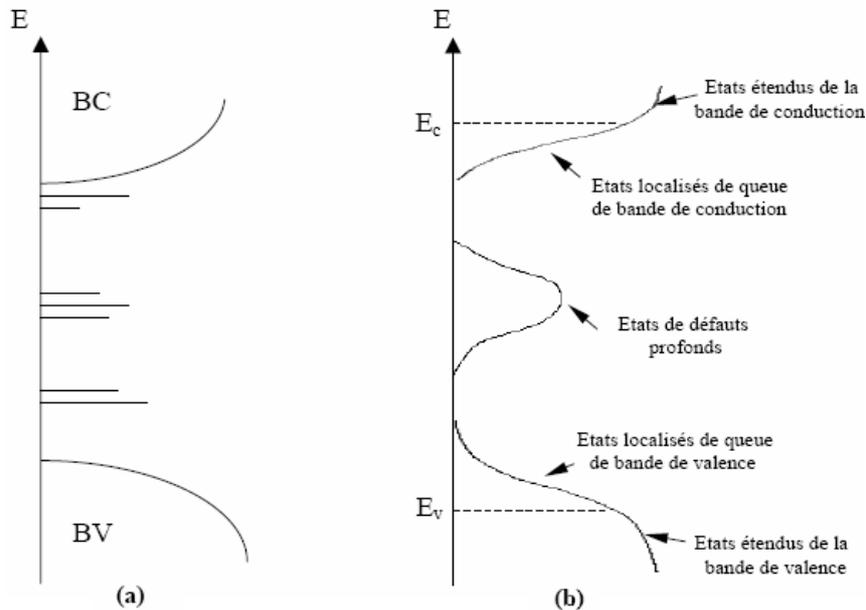


Figure 9. Distribution de densité d'état dans : (a) la structure cristalline et (b) la structure amorphe [21].

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes peut être prévue grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts qu'on peut rencontrer dans ce type de structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites (figure 9a). Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non

périodique. L'ordre atomique à grande distance disparaît mais un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. Comme le schématise la figure 9b, la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau.

1.2.2. Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible Perkin Elmer, à double faisceau, dans la gamme 200-1100 nm. La figure 10 montre les spectres, en transmission, des oxynitrides étudiées.

La transmission des couches diminue légèrement avec le débit gazeux total utilisé lors du dépôt. On peut aussi aisément noter une nette et brusque augmentation de l'absorption dans le domaine de l'ultraviolet quand les films deviennent riches en azote, la longueur d'onde de coupure λ_c augmente. Cette longueur d'onde est liée au gap optique E_g par la relation :

$$E_g = h.c/\lambda_c$$

Avec h la constante de Boltzmann et c la célérité de la lumière

Pour déterminer E_g à partir des spectres précédents, nous avons utilisé la loi de Tauc [12] qui est la plus communément employée [22-25]. Cette loi est définie par la relation :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$$

où B est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe et α le coefficient d'absorption.

L'énergie de queue d'Urbach E_μ est un autre paramètre, caractéristique du désordre dans le matériau amorphe, peut être déterminé à partir des spectres UV-Visible. Cette énergie est liée aux largeurs des queues de bandes de valence et de conduction et dépend de l'absorption du matériau par la loi suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_\mu)$$

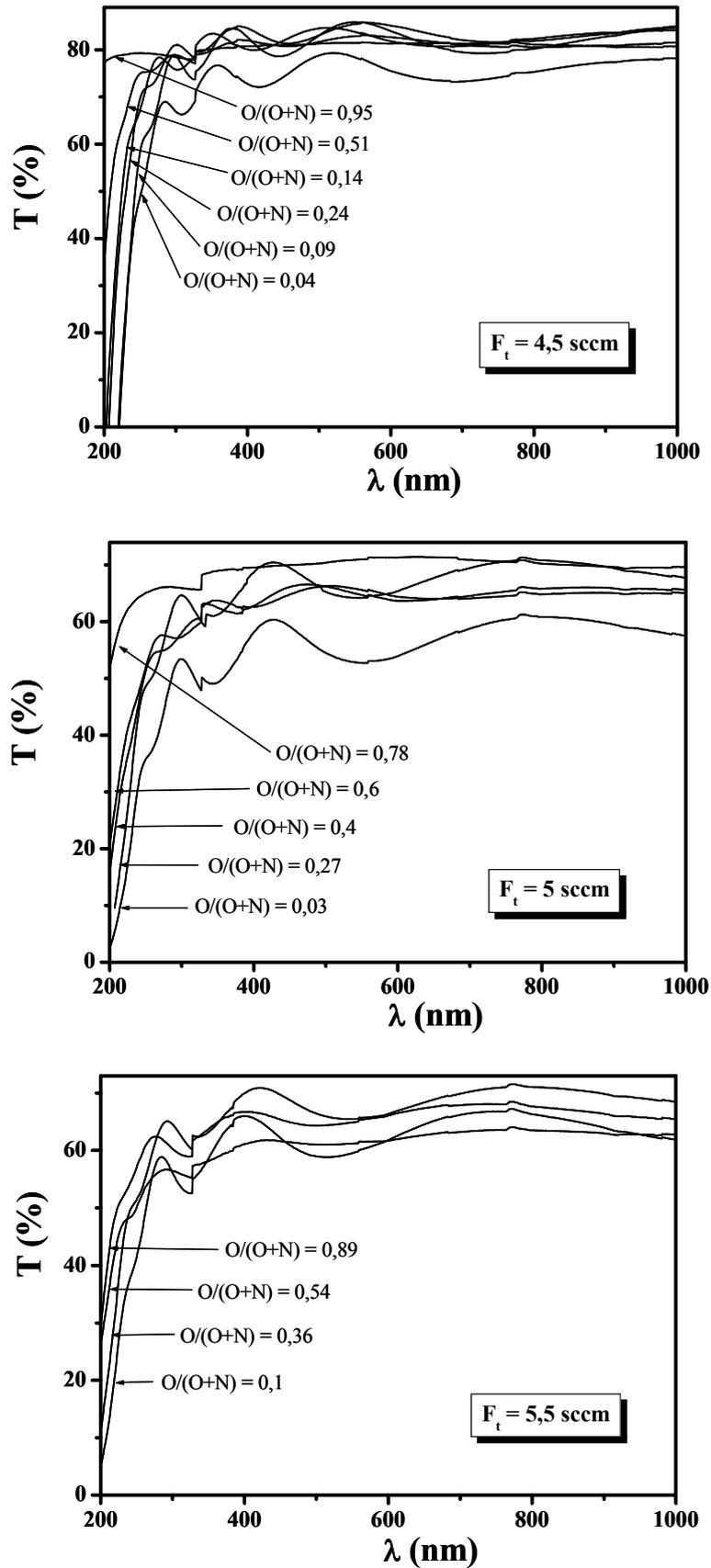


Figure 10. Spectres UV-visible en transmission de couches minces d'oxynitride de silicium déposées sous différents débits de gaz totaux.

Comme le montre la figure 10, les films de composition proche ou égale à celle de SiO_2 sont transparents dans presque toute la gamme de longueur d'onde du spectromètre. Les courbes d'absorption dans l'ultraviolet étant tronquées, la détermination de leur gap est difficile. Les valeurs de E_g et E_μ obtenues pour les spectres présentant une longueur d'onde de coupure sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4. Gap optique et paramètre d'Urbach pour les SiO_xN_y déposés sous différents débits totaux de gaz.

$F_t = 4,5 \text{ sccm}$			$F_t = 5 \text{ sccm}$			$F_t = 5,5 \text{ sccm}$		
O/(O+N)	E_g (eV)	E_μ (eV)	O/(O+N)	E_g (eV)	E_μ (eV)	O/(O+N)	E_g (eV)	E_μ (eV)
0,04	5,47	0,38	0,03	5,86	0,6	0,1	5,99	0,68
0,09	5,75	0,64	0,27	6,22	0,63	0,36	6,25	0,71
0,14	5,38	0,7	0,4	6,33	0,9	0,54	> 6,3	
0,24	6,19	0,75	0,6	> 6,4		0,89		
0,51	>6,2		0,78			1		
0,95			1					

Le gap optique présente des valeurs importantes, variant de 5,4 eV pour les films riches en azote à plus de 6,3 eV pour ceux riches en oxygène. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature. En effet, le nitrure de silicium amorphe est connu pour avoir des gaps, généralement inférieurs à 5 eV tandis que l'oxyde présente des valeurs de gap plus importantes (7,5 à 9 eV) [24-26]. Il a aussi été rapporté que l'énergie du gap est un indicateur très sensible de la présence d'oxygène dans le matériau [25]. Ceci est en accord avec l'augmentation de E_g avec la concentration d'oxygène dans les films.

Les films élaborés à faible débit gazeux (4,5 sccm) présentent de plus faibles valeurs de l'énergie d'Urbach E_μ . Ceci est lié à leur faible vitesse de dépôt et à leur importante compacité comparées à celles déposées sous un débit de 5 et de 5,5 sccm. E_μ augmente aussi avec le rapport atomique O/(O+N). Néanmoins, cette constatation ne peut être généralisée à l'ensemble de nos matériaux car nous n'avons pas pu accéder à toutes les valeurs en raison du seuil de détection de notre spectromètre dans l'UV.

En raison de la valeur de leur gap optique, nos matériaux doivent être considérés comme des isolants. Nous allons présenter leurs propriétés diélectriques dans la deuxième partie de ce chapitre.

2. PROPRIETES ELECTRIQUES DES FILMS DE SiO_xN_y

Dans cette partie du chapitre, nous allons commencer par déterminer la permittivité relative de nos couches minces de SiO_xN_y à partir des mesures de Capacité-Tension ($C-V$). Ensuite, en utilisant les caractéristiques Courant-Tension ($I-V$), nous allons estimer la conductivité des films et identifier les modes de conduction à bas, moyen et fort champ électrique. L'ensemble de ces propriétés sera bien évidemment discuté en fonction de la composition élémentaire et de la structure des couches minces.

2.1. Préparation du dispositif de mesure

Pour les deux types de mesures ($C-V$ et $I-V$), nous avons réalisé une structure sandwich de type Métal-Isolant-Métal (MIM) en utilisant le platine comme matériau de contact métallique. La figure 11 montre cette structure Pt- SiO_xN_y -Pt dont la réalisation passe par les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche de 100 nm de platine, sur toute la surface du substrat, en pulvérisant une cible métallique du matériau sous 1 Pa d'argon et une puissance surfacique de $1,91 \text{ W cm}^{-2}$.
- dépôt de film de SiO_xN_y (250-300 nm) en couvrant une partie de la couche de platine qui servira de contact inférieur.
- dépôt de quatre petits plots de platine circulaires, de 100 nm d'épaisseur et de $1,13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ de surface.

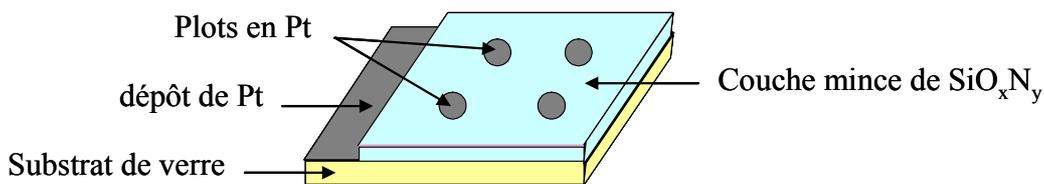


Figure 11. Structure MIM utilisée pour les caractérisations électriques des couches minces de SiO_xN_y .

Le schéma électrique équivalent à cette structure est un circuit RC parallèle schématisé dans la figure 12 [27]. Dans ce schéma, la partie résistive rend compte des phénomènes de conduction du matériau et la partie capacitive, de sa polarisabilité.

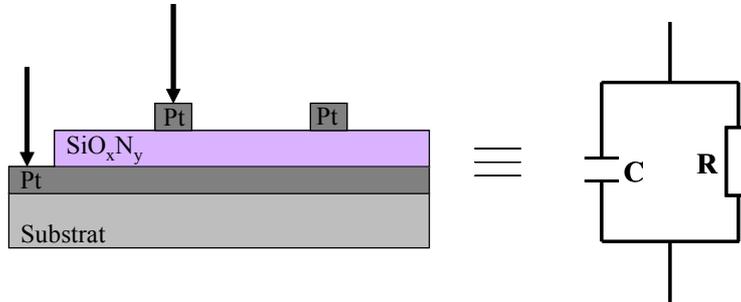


Figure 12. Schéma électrique équivalent de la structure MIM selon le modèle RC parallèle.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Mesures capacité-tension (C-V)

Les mesures ont été effectuées à la fréquence 1 MHz au moyen d'un capacimètre Bio Rad. Cet appareil comprend un générateur de rampe interne permettant de faire varier la polarisation continue de -5 à +5 Volts. Le système est connecté à un microordinateur muni de logiciels d'acquisition et de tracés sur table numérique. L'échantillon à analyser est placé dans une cage de Faraday et dans l'obscurité. L'acquisition est réalisée à température ambiante.

Les résultats obtenus pour les couches minces de SiO_xN_y sont rapportés dans la figure 13. Les fluctuations de C en fonction de V sont inférieures à 1 %. Ceci permet de calculer la permittivité relative du matériau ϵ_r à partir de la relation :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 (s/d)$$

où s est la surface des électrodes en regard, ϵ_0 la permittivité du vide et d l'épaisseur du film déterminée par ailleurs.

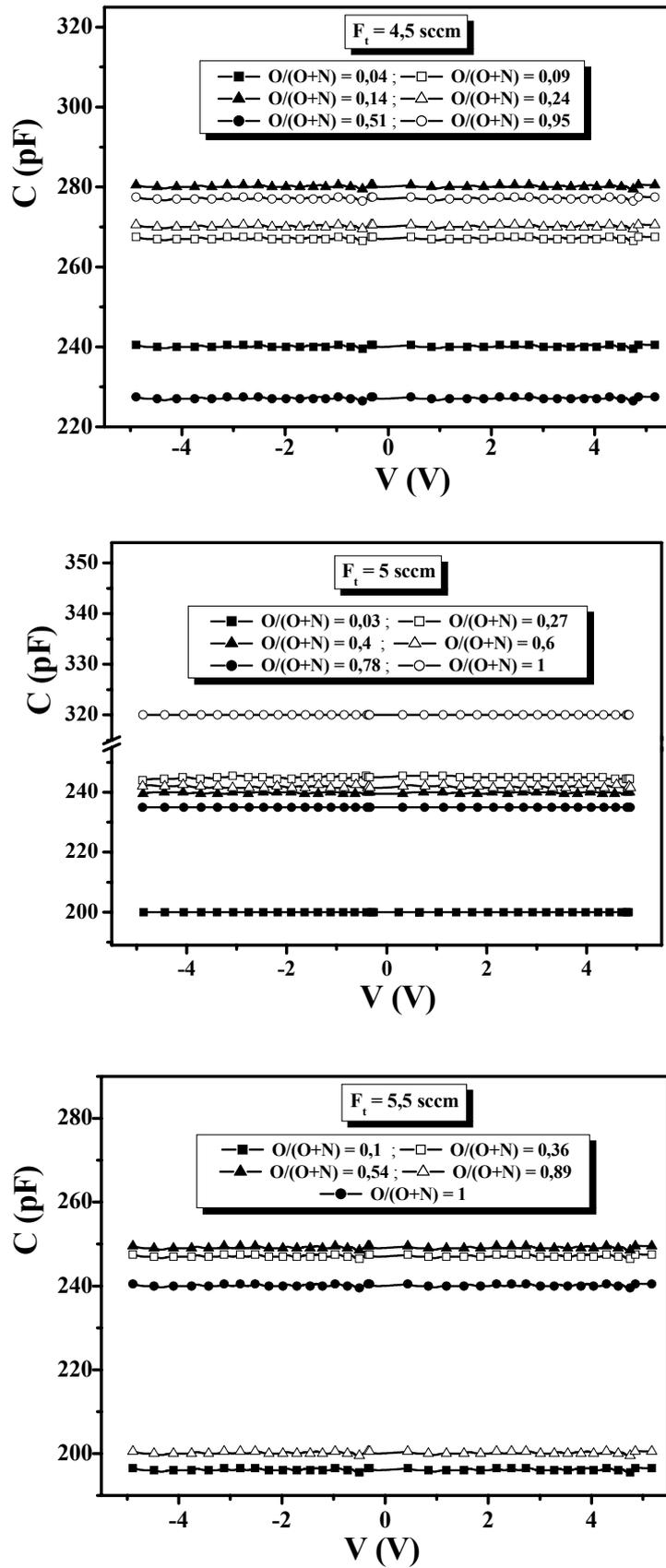


Figure 13. Caractéristiques capacité-tension des couches minces de SiO_xN_y élaborés à différents débits totaux de gaz.

Les résultats de calcul de la permittivité relative des films SiO_xN_y sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5. Permittivité relative des couches SiO_xN_y de différentes compositions et déposées sous différents flux totaux de gaz.

$F_t = 4,5 \text{ sccm}$		$F_t = 5 \text{ sccm}$		$F_t = 5,5 \text{ sccm}$	
O/(O+N)	ϵ_r	O/(O+N)	ϵ_r	O/(O+N)	ϵ_r
0,04	5,8	0,03	5,4	0,1	5,3
0,09	6,5	0,27	6,9	0,36	6,8
0,14	7,1	0,4	7,7	0,54	7,2
0,24	7,6	0,6	8,3	0,89	6,1
0,51	8,2	0,78	7,7	1	4,8
0,95	6,1	1	5,4		

Les valeurs de ϵ_r sont intermédiaires à celles rapportées dans la littérature pour SiO₂ et Si₃N₄, *i.e.* entre 3,3 et 4,2 pour l'oxyde [28, 29] et variable entre 6 et 10 pour le nitrure [28, 30]. La permittivité augmente légèrement avec la pression de dépôt ou le débit gazeux total. Elle est la plus élevée pour des compositions intermédiaires entre le nitrure et l'oxyde de silicium. Ceci indique clairement qu'elle ne dépend pas uniquement de la composition mais aussi de la structure du matériau. On peut effectivement noter que ce sont les couches les plus désordonnées (voir l'étude de la structure) qui présentent les plus hautes valeurs de permittivité.

Dans son étude des couches minces de SiO_xN_y élaborées par LPCVD, B. Hajji [31] a utilisé le modèle de Bruggemann des milieux effectifs pour relier la permittivité de ses matériaux à leur structure. En considérant les SiO_xN_y comme un mélange de phases de SiO₂ et Si₃N₄, il a pu établir, entre la permittivité relative et l'indice de réfraction, la relation suivante :

$$\epsilon_r = 4,19n^2 - 5,33n + 2,69 .$$

Cette formule lui a permis d'obtenir un bon accord entre la théorie et l'expérience pour les films riches en azote ($n > 1,85$). Les discordances des couches riches en oxygène ont été reliées à leur porosité qui engendre d'importants courants de fuites. Nous rappelons ici que la densité de nos matériaux diminue quand la pression de dépôt augmente.

La figure 14 montre que la variation de la permittivité en fonction de l'indice de réfraction peut être ajustée par un polynôme d'ordre deux. Les équations d'ajustement sont les suivantes :

$$F_t = 4,5 \text{ sccm} : \varepsilon_r = -36,35n^2 + 121,05n - 92,46,$$

$$F_t = 5 \text{ sccm} : \varepsilon_r = -37,89n^2 + 124,71n - 94,52,$$

$$F_t = 5,5 \text{ sccm} : \varepsilon_r = -34,39n^2 + 113,23n - 85,99.$$

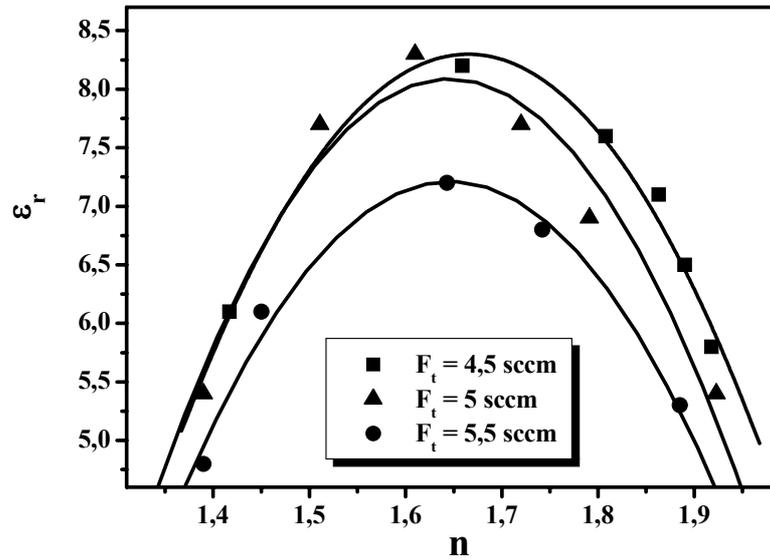


Figure 14. Relation permittivité-indice des films de SiO_xN_y déposés sous différents débits de gaz totaux.

2.2.2. Courbes courant-tension ($I-V$)

Mesurer la conduction dans un diélectrique peut, a priori, apparaître comme paradoxal ou inutile, puisque sa fonction principale est, en général, d'assurer une isolation. D'un point de vue des composants et des systèmes, deux aspects sont extrêmement importants [32] :

- le cas d'utilisation de matériaux à très faibles pertes (par exemple dans les condensateurs),
- le cas où l'évolution des très faibles courants de conduction est le signe avant-coureur d'une dégradation des propriétés du matériau et donc du dispositif.

Il est donc utile, voir indispensable dans certains cas, de pouvoir mesurer, analyser et comprendre l'origine des courants de conduction qui apparaissent dans les diélectriques. Les modes les plus connus seront résumés dans le paragraphe suivant.

2.2.2.1. Mécanismes de conduction dans les isolants

Les nombreux phénomènes susceptibles d'intervenir dans le processus de conduction dans une structure métal-isolant-métal se répartissent en deux groupes qui se distinguent par la zone qui limite le mouvement des charges :

- le transfert de charges au niveau du contact métal-isolant, limite la conduction,
- l'injection des charges aux électrodes ne pose pas de problème, c'est leur transport au cœur du diélectrique qui limite la conduction.

Nous allons présenter brièvement les modes les plus connus ainsi que leurs lois de conduction $J-E$ où J est la densité de courant : $J = I/s$ et E le champ électrique : $E = V/d$.

Mécanismes contrôlés par l'interface

La figure 15 représente le schéma de bande à l'interface métal-diélectrique. E_F est le niveau de Fermi du métal d'électrode. E_v et E_c sont respectivement les énergies de valence et de conduction du diélectrique.

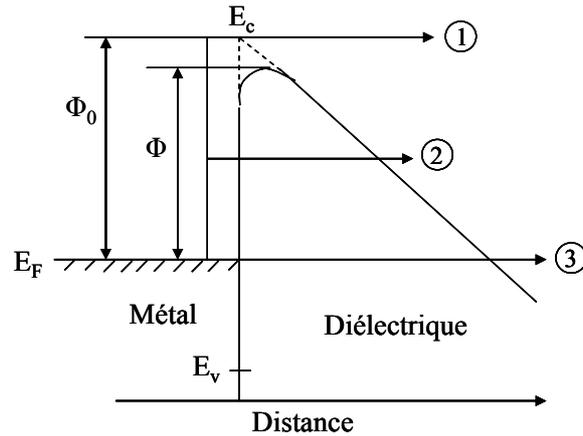


Figure 15. Diagramme de bande à l'interface métal-isolant [32].

Un électron situé au niveau E_F à la cathode (métal de gauche sur la figure 11) a trois possibilités pour pénétrer dans le diélectrique où il doit arriver jusqu'à la bande de conduction pour pouvoir participer au transport :

- voie 1 : passage par-dessus la barrière ; c'est un effet thermoélectronique, plus communément appelé effet Schottky,
- voie 2 : passage au travers de la barrière à énergie constante ;
- voie 3 : passage au travers de la barrière après un gain d'énergie (énergie thermique kT par exemple).

Les voies 2 et 3 correspondent à des effets tunnel.

L'émission Schottky [33] correspond à l'injection d'électrons depuis les électrodes dans le diélectrique. Cette émission est observée si la tension entre les électrodes est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel formée à l'interface. La densité de courant par émission Schottky en fonction du champ électrique appliqué et de la température s'écrit :

$$J_s = aT^2 \exp(-q\Phi/kT) \exp\left(\sqrt{q^3 E / 4\pi\epsilon} / kT\right) \quad \text{Eq. (3)}$$

où a est une constante, ϵ est la permittivité absolue de l'isolant, Φ le potentiel de la barrière métal-isolant et q la charge élémentaire.

L'émission tunnel est un effet quantique qui autorise un électron à franchir une barrière de potentiel supérieure à son énergie. La longueur d'onde de l'électron doit être petite devant les dimensions du dispositif [34]. Dans notre cas, les électrons devront passer d'une électrode métallique à l'autre à travers l'isolant. Il est donc nécessaire que la distance entre les électrodes soit suffisamment faible pour que cet effet soit significatif.

La densité de courant traversant une barrière triangulaire Φ (figure 15) à 0 K a été calculée analytiquement par Fowler et Nordheim [35] :

$$J_{FN} = AE^2 \exp(-\beta/E) \quad \text{Eq. (4), avec } A = q^3/8\pi h\Phi \text{ et } B = 4\sqrt{2m\Phi^3}$$

Mécanismes contrôlés par le volume du diélectrique

Plusieurs modes de conduction peuvent avoir lieu dans le volume de l'isolant.

La conduction de Poole-Frenkel correspond à l'émission thermoïonique d'électrons à partir de pièges situés dans le volume du diélectrique. L'effet Poole-Frenkel résulte de l'abaissement de l'énergie d'ionisation de ces centres avec l'application d'un champ électrique comme le montre la figure 16 [36]. Les électrons sont successivement capturés puis relâchés par les pièges [37].

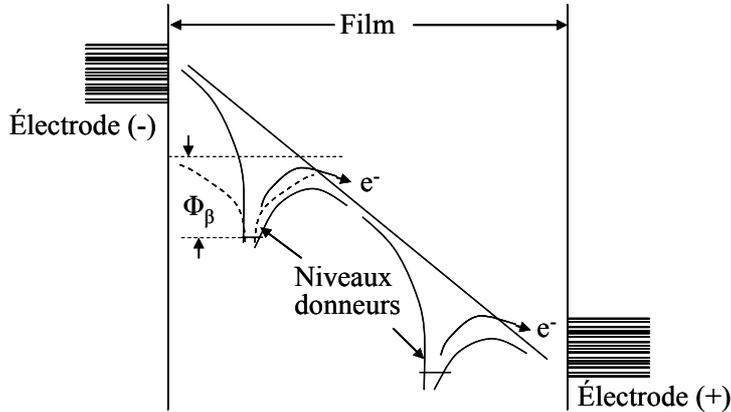


Figure 16. Schéma du principe de la conduction Poole-Frenkel [36].

La densité de courant par conduction Poole-Frenkel en fonction du champ électrique appliqué s'écrit :

$$J_{PF} = C_{tr} E \exp(-q\Phi_{\beta}/kT) \exp(q\sqrt{qE/\pi\epsilon}/kT) \quad \text{Eq. (5)}$$

où C_{tr} est une constante qui dépend de la concentration des défauts dans le matériau, Φ_{β} est la profondeur du piège.

La limitation par charge d'espace (SCLC pour « Space Charge Limited Current ») [38] intervient lorsque le taux d'injection des porteurs au niveau du contact électrode - isolant est supérieur au taux maximum de transfert de ces charges dans le matériau isolant. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui s'oppose à l'injection de nouveaux porteurs. La conduction limitée par ce phénomène s'exprime en fonction du champ appliqué :

$$J_{SCLC} = 9\mu\epsilon E^2/8d \quad \text{Eq. (6), } \mu \text{ est la mobilité des porteurs de charge.}$$

Conduction par saut ou Hopping [37] : Si dans le cas d'un processus Poole-Frenkel les porteurs de charge ont assez d'énergie pour passer d'un piège à l'autre, dans le cas du Hopping, les charges se déplacent uniquement par effet tunnel comme montré sur la figure 17.

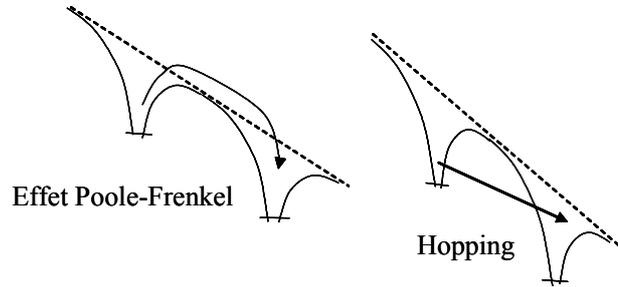


Figure 17. Illustration des effets Poole-Frenkel et Hopping [37].

Ce mode de conduction est mis en évidence à basses températures et est régi par l'équation suivante :

$$J_H = A_H E \exp(l \times E / 2kT) \quad \text{Eq. (7), } l \text{ est la distance entre les pièges et } A_H \text{ une constante.}$$

Nous n'aborderons pas le type de conduction par ions étant donné la nature des matériaux sur lesquels est basé notre travail.

Les dépendances du courant en fonction du potentiel appliqué pour les différents modes de conduction électrique, et qui seront utilisées pour ajuster nos courbes expérimentales, sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6. Lois de conduction utilisées pour ajuster nos valeurs expérimentales (*a* et *b* sont deux constantes).

Mécanisme de conduction	Dépendance I-V
Emission Schottky	$I \propto \exp(aV^{1/2})$
Limitation par charge d'espace	$I \propto V^2$
Conduction Poole-Frenkel	$I \propto \exp(aV^{1/2})$
Loi de Fowler-Nordheim	$I \propto V^2 \exp(-b/V)$

2.2.2.2 Dispositif expérimental

Le banc de mesures utilisé pour les caractéristiques I - V a été réalisé au laboratoire durant ma thèse. L'échantillon en configuration Pt- SiO_xN_y -Pt est placé, à température ambiante, dans une cage de Faraday et dans le noir. Le potentiel appliqué variable de 0 à 5 volts est mesuré par un multimètre placé en parallèle. Les courants de conduction sont relevés, après stabilisation de la valeur, à l'aide d'un électromètre Keithley Digital 616. Pour nous affranchir de l'effet mémoire du diélectrique, les électrodes supérieure et inférieure sont court-circuitées après chaque polarisation.

2.2.2.3. Résultats

La figure 18 donne un exemple d'enregistrement du courant au cours du temps lorsqu'on applique (figure 18 a) puis on supprime (figure 18 b) une polarisation.

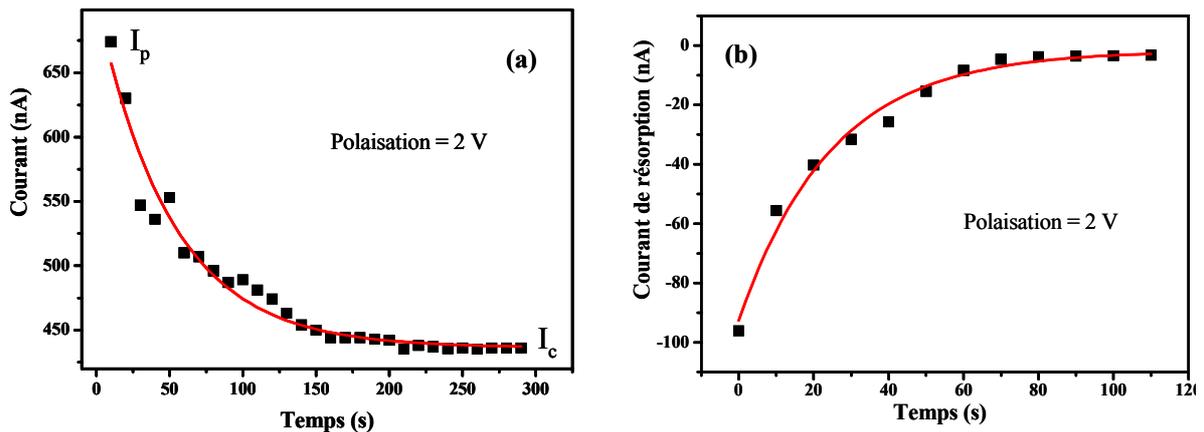


Figure 18. Allure des courants transitoires lors de l'application puis du retrait d'un champ électrique sur une structure Pt- SiO_xN_y -Pt.

Lors de la polarisation, I_c est le courant de conduction ou courant permanent qui, soustrait au courant de polarisation I_p donne le courant d'absorption. Quand la polarisation est arrêtée et que les électrodes sont court-circuitées, un courant négatif, dont la valeur absolue diminue dans le temps, est enregistré. C'est le courant de dépolarisation ou de résorption.

La figure 19 montre les variations du courant de conduction I des films de SiO_xN_y en fonction du champ électrique appliqué E .

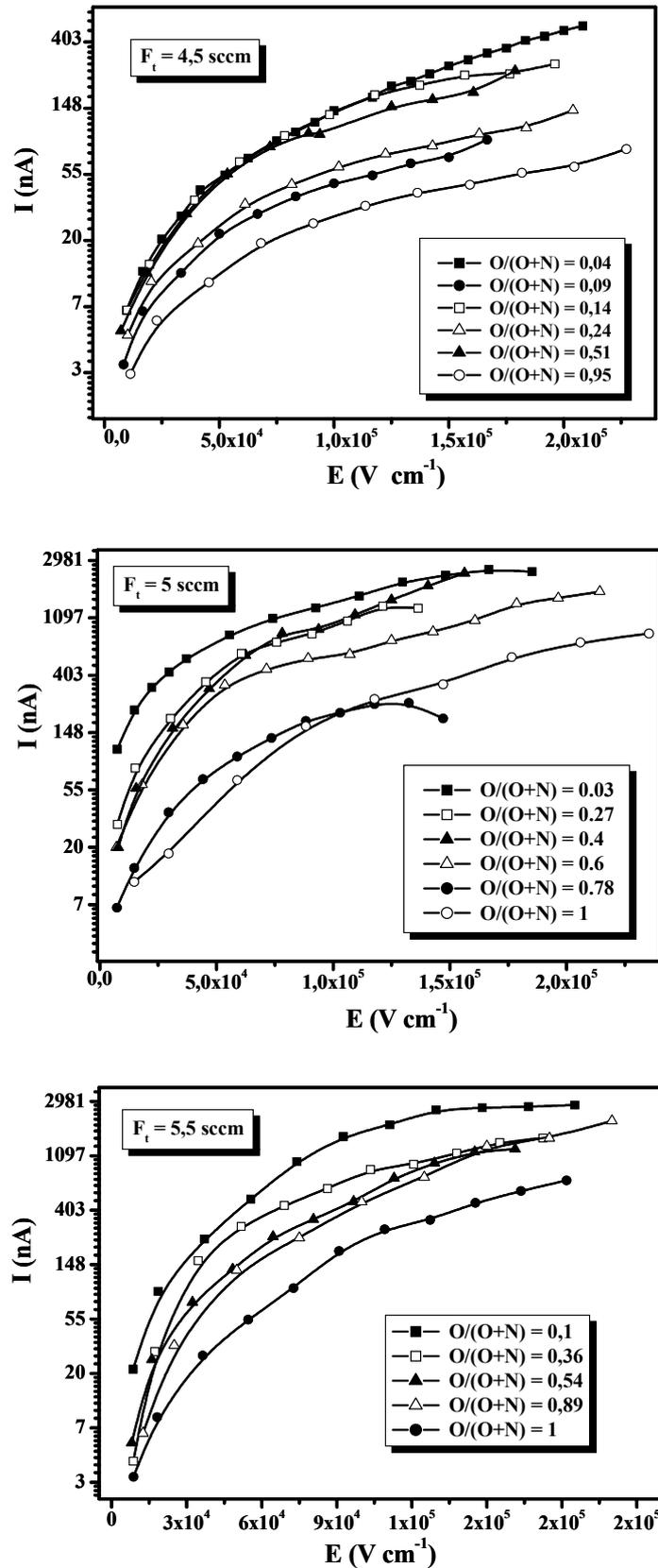


Figure 19. Evolution du courant de conduction I (échelle logarithmique) en fonction du champ électrique appliqué E pour les films de SiO_xN_y de différentes compositions et déposés à des pressions totales variées.

L'allure des courbes $I-E$ semble similaire pour tous les échantillons étudiés. D'une part, la conduction est plus importante pour les compositions riches en azote que pour celles riches en oxygène, d'autre part, elle augmente avec le débit total ou la pression de dépôt.

Aux faibles champs de polarisation ($E \leq 5 \times 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$), toutes les courbes $I-E$ présentent un comportement ohmique. La densité de courant J peut donc être liée au champ électrique par la relation : $J = \sigma \times E$, σ étant la conductivité.

Les valeurs de σ calculées à partir de cette équation, sont rapportées dans le tableau 7.

Tableau 7. Valeurs de la conductivité des différents films de SiO_xN_y déterminées à partir de la partie ohmique des courbes $I-E$.

$F_t = 4,5 \text{ sccm}$		$F_t = 5 \text{ sccm}$		$F_t = 5,5 \text{ sccm}$	
O/(O+N)	$\sigma (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	O/(O+N)	$\sigma (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	O/(O+N)	$\sigma (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$
0,04	$0,78 \times 10^{-10}$	0,03	$9,5 \times 10^{-10}$	0,1	$7,8 \times 10^{-10}$
0,09	$0,7 \times 10^{-10}$	0,27	$6,4 \times 10^{-10}$	0,36	$5,2 \times 10^{-10}$
0,14	$0,6 \times 10^{-10}$	0,4	$5,2 \times 10^{-10}$	0,54	$4,5 \times 10^{-10}$
0,24	$0,37 \times 10^{-10}$	0,6	$3,2 \times 10^{-10}$	0,89	$2,2 \times 10^{-10}$
0,51	$0,33 \times 10^{-10}$	0,78	$1,4 \times 10^{-10}$	1	2×10^{-10}
0,95	$0,21 \times 10^{-10}$	1	$1,2 \times 10^{-10}$		

Tous les films présentent une très faible conductivité, ce qui traduit leur bonne qualité diélectrique. Les variations de σ correspondent à celles du courant : σ augmente avec la concentration d'azote et la pression totale de dépôt. Cette tendance est similaire à celle obtenue par B. Hajji [31]. En effet, cet auteur rapporte que les films de SiO_xN_y à plus fort indice (donc riches en azote) présentent des conductivités plus importantes que ceux à fort indice (donc riches en oxygène) et que la diminution de la densité des films engendre une augmentation des courants de fuite. On note aussi que la diminution de la conductivité lorsque le taux d'oxygène augmente coïncide parfaitement avec l'élargissement de la bande interdite mise en évidence précédemment.

La conductivité des films minces est aussi dépendante de leur structure [28, 29, 39, 40]. La faible conductivité des couches élaborées à 4,5 sccm est en parfait accord avec les faibles valeurs de l'énergie d'Urbach. Une faible queue d'Urbach est synonyme d'une faible densité de défauts près des bandes, en l'occurrence de la bande de conduction. Ceci limite la conduction en régime ohmique. Pour nos couches minces d'oxynitride de silicium, la figure 20 représente l'évolution de la conductivité et de la densité de défauts en fonction de la composition.

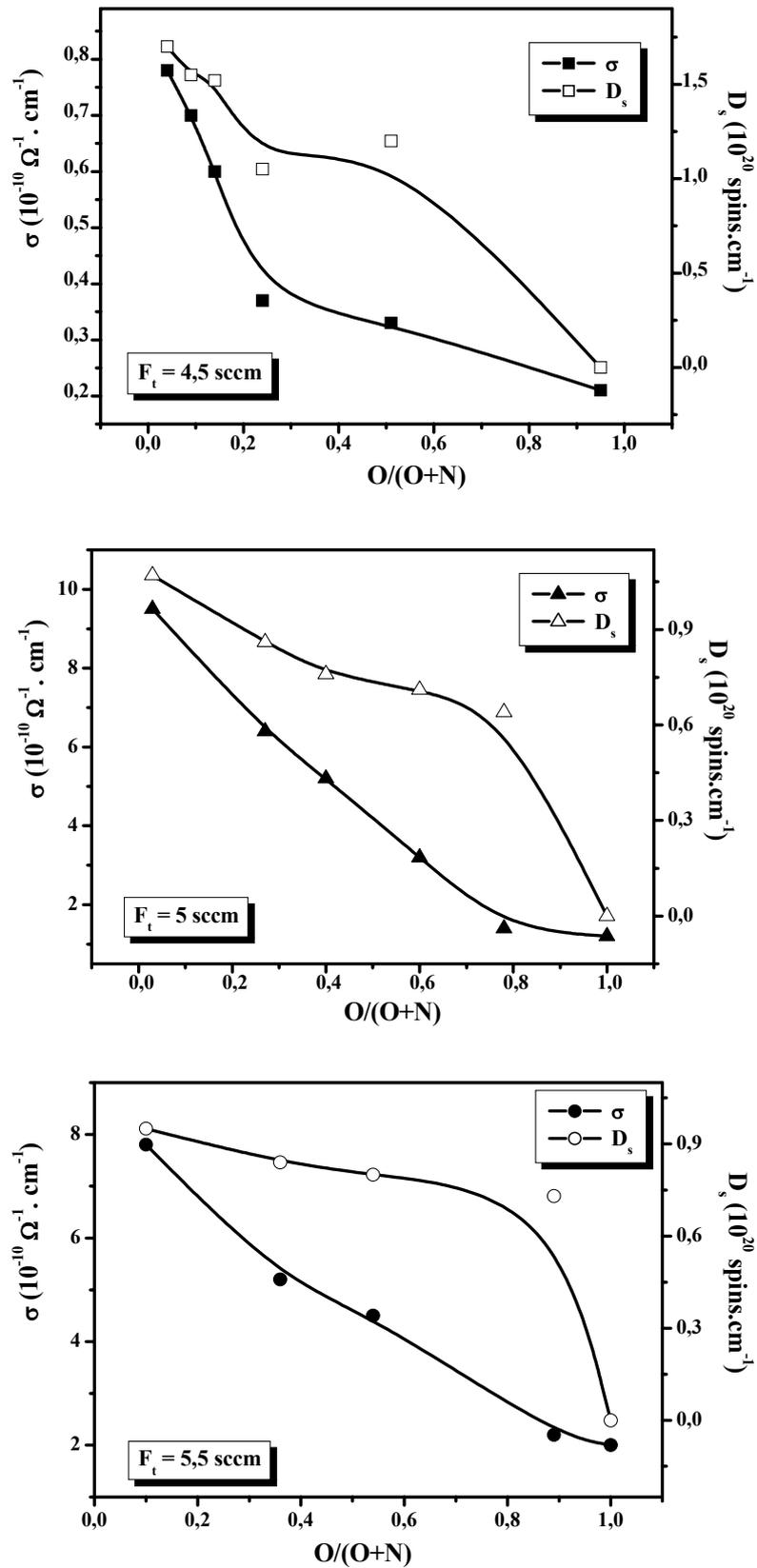


Figure 20. Variation de la conductivité et de la densité de spin des films SiO_xN_y déposés sous différents débits totaux, en fonction de leur composition.

Pour chacune des séries de dépôts, la conductivité varie dans le même sens que la densité de défauts. Ceci indique bien que les liaisons pendantes sur les atomes du silicium participent au phénomène de conduction dans nos matériaux. En effet, ces centres peuvent se comporter comme des pièges à électron ou des trous selon leur position dans la bande interdite [41]. Par ailleurs, l'environnement des liaisons pendantes du silicium influence leur niveau énergétique et donc la conduction du matériau [42].

La présence de défauts dans le gap influence aussi le mode de conduction. Pour déterminer les mécanismes à des champs plus forts que la région ohmique, nous avons essayé d'ajuster nos données expérimentales au moyen des différentes lois de conduction précédemment décrites et rappelées dans le tableau 6. Les résultats de cet affinement sont représentés dans la figure 21.

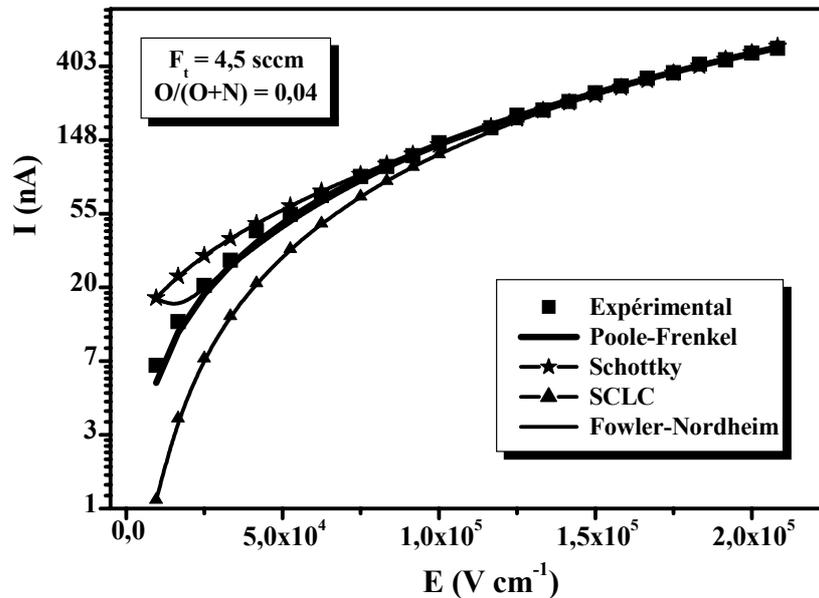


Figure 21. Ajustement des courbes I - E expérimentales avec les principales lois de conduction dans les diélectriques.

L'équation correspondant à l'effet Poole-Frenkel présente le meilleur accord avec nos mesures. La conduction limitée par charge d'espace et le mode Fowler-Nordheim ne sont pas adéquats pour l'ajustement des valeurs expérimentales. L'effet Schottky présente un écart considérable et de plus, certains auteurs [30, 43] rapportent que ce mode de conduction est exclu quand la capacité est indépendante du potentiel appliqué, ce qui est le cas pour nos échantillons.

L'effet Poole-Frenkel a été rapporté pour des couches minces de SiO_xN_y élaborées par oxydation thermique du silicium dans N_2O [40]. Par contre, pour ce même matériau, mais élaboré par oxydation thermique de nitrure de silicium [44] et par pulvérisation réactive [45], la conduction est respectivement régie par les mécanismes Fowler-Nordheim et SCLC.

Pour confirmer le mécanisme de conduction, nous avons réalisé les tracés des différentes lois de conduction. Les deux équations qui présentent une linéarité sont celles de Poole-Frenkel et celle décrivant le courant limité par charge d'espace comme le montre la figure 22.

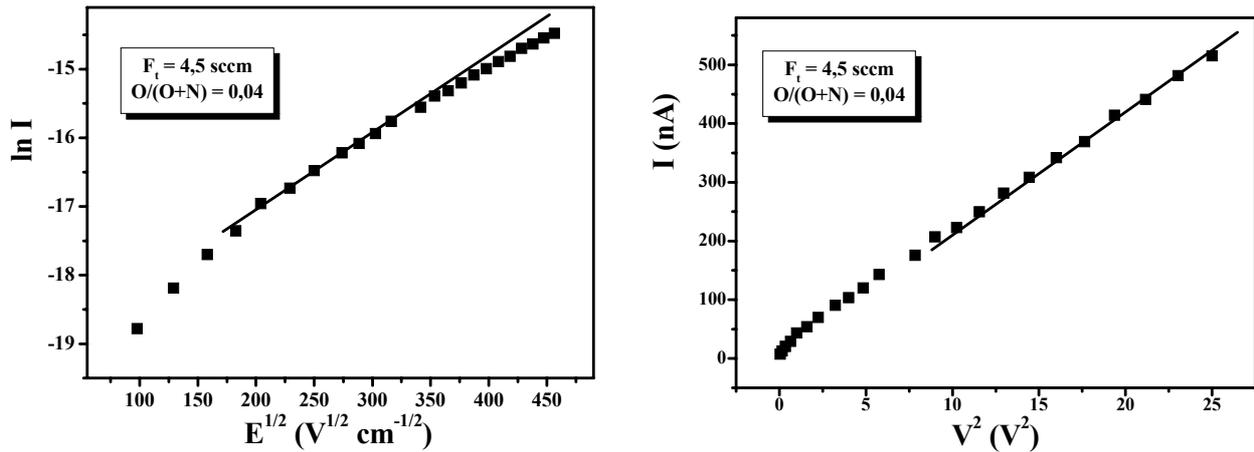


Figure 22. Linéarité du courant de conduction en utilisant l'équation de Poole-Frenkel et celle régissant le mode SCLC.

Aux champs appliqués de valeur moyenne, la fonction $\ln I = f(E^{1/2})$ est linéaire, ce qui correspond à l'effet Poole-Frenkel. Cette relation n'est plus valable quand les champs appliqués deviennent plus importants. C'est alors l'équation $I = f(V^2)$, relative au mode SCLC, qui satisfait à la linéarité.

En conclusion, à champs modérés, l'effet Poole-Frenkel est responsable de la conduction. Pour des champs électriques les plus intenses, la conduction est limitée par une charge d'espace.

En accord avec la théorie Poole-Frenkel, nous pouvons écrire l'équation 5 exprimant la densité de courant J , en fonction du champ électrique E comme suit [27]:

$$J_{PF} = \sigma \times E \times \exp(\beta_{PF} \times \sqrt{E}) \text{ avec } \beta_{PF} = \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_d}}$$

σ étant la conductivité à température ambiante. Les valeurs de β_{PF} et σ ont été optimisées et les résultats pour tous les échantillons sont rapportés dans le tableau 8.

Tableau 8. Valeurs des paramètres β_{PF} et σ d'ajustement Poole-Frenkel.

$F_t = 4,5 \text{ sccm}$			$F_t = 5 \text{ sccm}$			$F_t = 5,5 \text{ sccm}$		
O/(O+N)	$\sigma (10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\beta_{PF} (\times 10^{-3})$	O/(O+N)	$\sigma (10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\beta_{PF} (\times 10^{-3})$	O/(O+N)	$\sigma (10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\beta_{PF} (\times 10^{-3})$
0,04	0,34	4,1	0,03	11,5	4	0,1	2,8	5
0,09	0,5	1,9	0,27	5,9	3,2	0,36	3,4	2,1
0,14	0,56	1,8	0,4	2,3	3	0,54	1,1	4,7
0,24	0,35	1,1	0,6	2,4	2,3	0,89	0,77	5,6
0,51	0,28	1,2	0,78	2	8,6	1	0,36	5,3
0,95	0,17	1	1	0,56	3,6			

Les valeurs de σ obtenues par les ajustements Poole-Frenkel sont très proches de celles déterminées en utilisant la loi d'Ohm. Leur tendance de variation en fonction de la composition et la pression d'élaboration des films, est aussi similaire à celle déduite de la loi d'Ohm.

La constante β_{PF} permet de déterminer la permittivité dynamique ϵ_d du matériau. Comme elle est fonction de la température, nous avons réalisé des courbes $I-V$ à différentes températures pour les échantillons déposés à 4,5 sccm de flux de gaz total car ce sont eux qui présentent les propriétés diélectriques les plus intéressantes. La figure 23 montre les variations du courant de conduction, en fonction du potentiel appliqué, à des températures variant de l'ambiante à 120 °C.

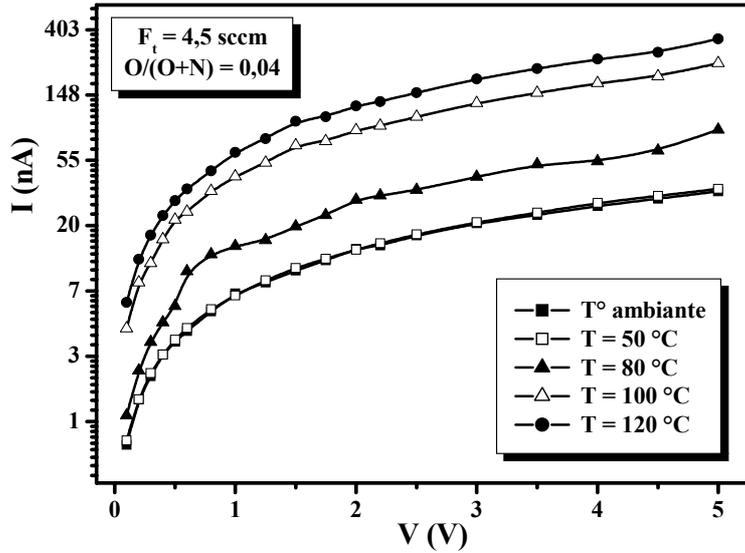


Figure 23. Courbes I-V à différentes températures.

L'équation caractéristique de l'effet Poole-Frenkel permet d'écrire :

$$\ln J_{PF} = \ln(C_{tr} \times E) - \frac{q}{kT} \times \left(\Phi_{\beta} - (qE/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2} \right) \quad \text{Eq. (8)}$$

Quand les courants sont pris à champ constant (choisi dans le régime de conduction Poole-Frenkel), les seules inconnues de l'équation précédente sont Φ_{β} et la permittivité dynamique ϵ_d .

Détermination de la permittivité dynamique

La figure 24 montre la barrière énergétique d'un porteur de charge sans ou à faible polarisation et son abaissement avec un apport d'énergie important.

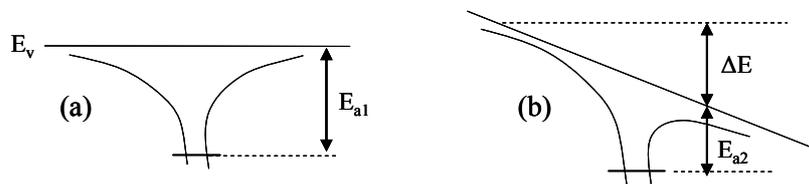


Figure 24. Influence du champ électrique sur la barrière du potentiel au niveau d'un piège : (a) sans ou à faible polarisation, (b) abaissement de la barrière énergétique à forte polarisation.

A faible polarisation, la barrière énergétique reste inchangée. La conductivité peut être exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{a1}/kT), \quad \sigma_0 \text{ étant la conductivité à température ambiante.}$$

Donc le tracé de $\ln \sigma$ en fonction de $(1/T)$ permet d'estimer la barrière énergétique ou la profondeur du piège E_{a1} .

A un champ E_{PF} induisant l'effet Poole-Frenkel, l'équation (8) devient :

$$\ln J_{PF}(E_{PF}) = A - \frac{q}{kT} \times \left(\Phi_{\beta} - (qE/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2} \right)$$

où le terme $\left(\Phi_{\beta} - (qE/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2} \right)$ correspond à l'énergie E_{a2} sur la figure 24.

La pente de la droite $\ln J(E_{PF}) = f(1/T)$ permet d'accéder à la valeur de cette dernière énergie.

D'après la relation courant-tension, on peut écrire :

$$E_{a2} = \Phi_{\beta} - (qE_{PF}/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2} = E_{a1} - (qE_{PF}/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2}, \text{ donc } \frac{qE_{PF}}{\pi\epsilon_0\epsilon_d} = (E_{a1} - E_{a2})^2.$$

Enfin, la permittivité dynamique peut donc être déduite de la relation suivante :

$$\epsilon_d = \frac{\pi\epsilon_0}{qE_{PF}} \times (E_{a1} - E_{a2})^2.$$

Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau 9 où la permittivité dynamique est comparée à la permittivité en basse fréquence et à la permittivité optique.

Tableau 9. Permittivités dynamique (ϵ_d), basse fréquence (ϵ_r) et optique (ϵ_{op}) des couches minces de SiO_xN_y déposées à $F_t = 4,5$ sccm.

O/(O+N)	Ea ₁ (eV)	Ea ₂ (eV)	ε _d	ε _r	ε _{op}
0,04	0,34	0,25	7,1	5,8	3,7
0,09	0,37	0,27	7	6,5	3,6
0,14	0,36	0,25	7,4	7,1	3,5
0,24	0,4	0,31	7,4	7,6	3,3
0,51	0,39	0,29	8,8	8,2	2,8
0,95	0,42	0,31	6	6,1	2,0

La barrière énergétique E_{a1} est inférieure à l'énergie d'Urbach. Ceci indique qu'une partie des pièges, qui participent à la conduction, est localisée dans les queues de bandes.

En général, la permittivité diminue avec la fréquence de mesure suivant la variation théorique présentée dans la figure 25 [46].

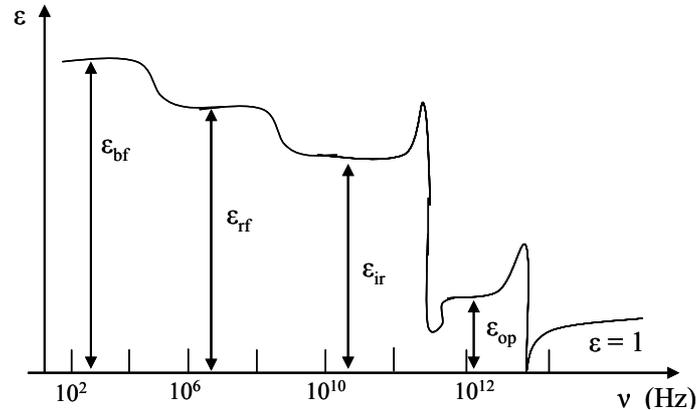


Figure 25. Relation entre la permittivité et la fréquence.

Si un diélectrique est placé dans un champ électrique permanent, toutes les formes de polarisation (électronique, ionique, dipolaires...etc.) ont le temps de se stabiliser. Dans ce cas, tous les mécanismes de polarisation, aussi bien rapides que lents, contribuent à ϵ . Dans un champ électrique alternatif, l'augmentation de la fréquence fait retarder les polarisations les plus lentes, puis les formes rapides. Dans les fréquences optiques (10^{15} à 10^{17} Hz), la permittivité du diélectrique ϵ_{op} est due uniquement à la polarisation élastique électronique. Pour des fréquences supérieures à 10^{17} ou 10^{18} Hz, la polarisation est impossible et $\epsilon = 1$.

Les résultats rapportés dans le tableau 9 ($\epsilon_d > \epsilon_r \gg \epsilon_{op}$) sont en accord avec la théorie.

2.2.2.4. Champ de claquage

Le champ de claquage est une caractéristique essentielle des isolants. Il est généralement défini par la valeur du champ électrique pour laquelle on observe une brusque augmentation du courant lorsqu'on augmente la tension appliquée aux bornes du diélectrique ou, à défaut, par le dépassement d'une valeur du courant fixée a priori [39, 47, 48]. La valeur expérimentale du champ de claquage dépend du mode de mesure, de la nature des électrodes et de l'épaisseur de l'isolant [49-51]. Le claquage peut être réversible si l'électrode métallique est mince (inférieure à 100 nm pour SiO_2 comme diélectrique) [51]. Il dépend aussi de l'épaisseur de l'isolant, des défauts structuraux, de la nature des électrodes et de la température [52, 53].

Un autre type de claquage est rapporté dans la littérature [30, 54-56]. Contrairement au premier cas où le courant augmente brutalement avec le champ électrique, ce deuxième cas se manifeste par une brusque diminution du courant avec le champ appliqué. Cette chute dans la conduction est due à l'apparition d'une résistance différentielle négative contrôlée par le potentiel

aux électrodes (VCNR pour voltage-controlled differential negative resistance). Ce phénomène peut être réversible [30, 56] ou non [55] et est susceptible d'engendrer une diffusion, assistée par champ, d'atomes de l'électrode métallique dans le diélectrique. Ceci conduit à des zones de conductivité relativement hautes. L'effet VCNR résulte d'une conduction non-uniforme entre les régions à basse résistivité dans le volume du diélectrique. Progressivement, la conductivité cesse lorsque le champ électrique augmente et un échauffement par effet Joule apparaît.

Pour nos matériaux, aucune augmentation brusque du courant n'a été enregistrée dans le domaine du potentiel appliqué. Par contre, et pour quelques échantillons élaborés sous un débit de gaz total de 5 sccm, une légère diminution du courant a été observée pour les valeurs de potentiel les plus importantes (4,5 et 5 V).

3. CONCLUSION

Les couches minces de SiO_xN_y analysées dans cette partie présentent des propriétés optiques intéressantes. En effet, la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition des films suit une loi quasi linéaire et le coefficient d'extinction est négligeable sur tout le domaine du visible. Nous avons aussi montré que la composition élémentaire n'est pas le seul facteur influençant la valeur de l'indice. La structure du matériau joue un rôle très important dans la modélisation des variations de ce paramètre.

Les oxynitrides de silicium présentent des valeurs importantes de gap optique. Cette grandeur physique est étroitement liée à la composition ainsi qu'à la pression d'élaboration. Nous avons aussi constaté que la substitution de l'azote par l'oxygène affecte les bandes de conduction et de valence en entraînant une augmentation de l'énergie d'Urbach.

Nos matériaux, spécialement ceux élaborés à la plus basse pression, présentent des propriétés diélectriques intéressantes. En effet, leur permittivité est élevée et leur conductivité faible. Comme les autres caractéristiques, les propriétés électriques de nos couches dépendent de la composition (taux d'oxygène et d'azote) et la structure (densité, gap optique, liaisons pendantes,...etc.). L'étude électrique a aussi mis en évidence que l'effet Poole-Frenkel est le mécanisme de conduction prédominant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Charvet, *Thèse de Doctorat, Université de Caen* **1999**.
- [2] A. G. Bruggemann, *Ann. Phys.* **1935**, *24*, 636.
- [3] E. Ritter, *Appl. Optics* **1976**, *15*, 2318.
- [4] W. Heitmann, *Appl. Optics* **1971**, *10*, 2685.
- [5] D.S.McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 2187.
- [6] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, *App. Optics* **1981**, *20*, 26.
- [7] O. S. Heavens, "Optical properties of thin solid films", Dover Publications **1965**.
- [8] Born, Wolf, "Principles of optics", Pergamon, London **1964**.
- [9] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett* **1996**, *69*, 2137.
- [10] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett* **1996**, *69*, 371.
- [11] F. Wooton, "Optical Properties of Solids", Academic, New York **1972**.
- [12] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627.
- [13] J. Viard, *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier* **1996**.
- [14] S. Blain, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer, S. C. Gujrathi, *Can. J. Phys.* **1989**, *67*, 190.
- [15] J. E. Schoenholtz, D. W. Hess, *Thin Solid Films* **1987**, *148*, 285.
- [16] W. R. Knoll, *Thin Solid Films* **1989**, *168*, 123.
- [17] J. Rivory, *Thin Solid Films* **1998**, *313-314*, 333.
- [18] M. Luttmann, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble 1* **1994**.
- [19] N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic Process in Non-cristalline Materials", Bristol **1979**.
- [20] W. E. Spear, P. G. L. Comber, *Solid. St. Comm.* **1975**, *17*.
- [21] K. Kerbal, *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique* **2004**.
- [22] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *200*, 330.
- [23] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 154.
- [24] M. Modreanu, M. Tomozeiu, P. Cosmin, M. Gartner, *Thin Solid Films* **1999**, *337*, 82.
- [25] L. Pinard, *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay* **1993**.

- [26] D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 311.
- [27] J.-C. Orlianges, Thèse de Doctorat, Université de Limoges **2003**.
- [28] F. Rebib, E. Tomasella, S. Aida, M. Dubois, J. Cellier, M. Jacquet, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5607.
- [29] H. M. A. El-Oyoun, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 3570.
- [30] R. D. Gould, S. A. Awan, *Thin Solid Films* **2001**, *398-399*, 454.
- [31] B. Hajji, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse **1999**.
- [32] Y. Segui, "Techniques de l'ingénieur: traité de Génie électrique", D2 301.
- [33] P. Hesto, "The nature of electronic conduction in thin insulating layers in G. Barbottin, A. Vapaille, Instabilities in silicon devices", Amsterdam: elsevier Science publisher **1986**, 56.
- [34] L. Landau, E. Lifchitz, "Physique théorique Tome III: Mécanique quantique", ed. MIR, Moscou **1967**.
- [35] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London* **1928**, *A119*, 173.
- [36] M. Ohring, "The materials Science of Thin Films", ed. Academic Press **1992**.
- [37] C. Busseret, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon **2001**.
- [38] M. A. Lampert, P. Mark, "Current injection in solids", Academic Press. 111 Fifth Avenue, New York **1979**, 351.
- [39] A. Attaf, M. L. Benkhedir, M. S. Aida, *Physica B* **2005**, *335*, 270.
- [40] A. Morales-Acevedo, G. Santana, E. Morales-Tzompa, *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 277.
- [41] H. M. A. El-Oyoun, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegaxa, *Solid. St. Elec.* **2003**, *47*, 1669.
- [42] D. Jousse, J. Kanicki, J. H. Stathis, *Appl. Phys. Lett* **1989**, *54*, 104.
- [43] S. A. Awan, R. D. Gould, S. Gravano, *Thin Solid Films* **1999**, *355-356*, 456.
- [44] G. P. Kennedy, O. Buiiu, S. Taylor, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 3319.
- [45] M. Vila, E. Roman, C. Prieto, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 113710.
- [46] P. Pavlov, A. Khokhlov, "Physique du solide", traduit du russe par V. Poloski, ed. Moscou. MIR **1989**.
- [47] A. Szekeres, T. Nikolova, S. Simeonov, A. Gushterov, F. Hamelmann, U. Heinzmann, *Microelec. J.* **2006**, *37*, 64.
- [48] R. Bensalem, A. Abid, B. J. Sealy, *Thin Solid Films* **1989**, *143*, 141.

- [49] S. K. Haywood, M. M. Heyns, R. F. D. Keersmaecker, *INFO 87. App. Surf. Sci.* **1987**, 30, 325.
- [50] S. Holland, I. C. Chen, J. Lee, Y. Fong, K. K. Young, C. Hu, "Proc. Symp. on silicon nitride and silicon dioxide films", San Diego, ed. V.G. Hankins. Electrochem. Soc. 1987 **1986**, 361.
- [51] C. M. Osburn, D. W. Ormond, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 591.
- [52] R. O'Connor, G. Hughes, R. Degraeve, B. Kaczer, *Semiconduct. Sci. Tec.* **2004**, 19, 1254.
- [53] A. Bosseboeuf, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay **1989**.
- [54] C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, *Thin Solid Films* **2006**, 495, 29.
- [55] S. Gravano, E. Amr, R. D. Gould, M. A. Samra, *Thin Solid Films* **2003**, 433, 321.
- [56] M. G. Lopez, R. D. Gould, *Thin Solid Films* **1995**, 291.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude a été consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces d'oxynitride de silicium. Les dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique réactive d'une cible silicium sous des atmosphères argon-oxygène-azotes variables. Nous avons tout d'abord étudié le procédé réactif pour établir les conditions d'élaboration adéquates. Nous avons, ensuite déterminé la composition et la morphologie des couches. Puis, comme celles-ci sont amorphes, nous avons porté notre attention sur l'étude de l'ordre local et des défauts de structure. Enfin, nous avons déterminé les propriétés optiques et électriques de nos couches et nous les avons corrélées à la composition et à la structure.

Le contrôle du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique nous a permis de suivre l'évolution de l'émission des éléments silicium, argon, oxygène et azote en fonction des conditions de la pulvérisation. Nous avons ainsi mis en évidence la présence d'une zone d'instabilité de notre procédé. Cette zone qui correspond à l'oxydation de la cible de silicium, se traduit par le changement du régime de pulvérisation ; celui-ci passe d'un mode élémentaire à un mode de composé. Plusieurs paramètres tels que la nature et la concentration du gaz réactif, la pression partielle d'argon et la puissance de décharge influent sur la zone d'instabilité du système silicium-argon-oxygène-azote. C'est ce que nous avons montré en suivant les variations de l'intensité d'émission du silicium, du potentiel d'autopolarisation de la cathode et de la pression totale dans l'enceinte.

Suite à cette étude, nous avons choisi de déposer les couches minces d'oxynitrides de silicium à puissance surfacique fixe ($P = 3,18 \text{ W cm}^{-2}$) et à des débits gazeux totaux F_t modérés ($\leq 5,5 \text{ sccm}$), dans lesquels les flux d'argon et de gaz réactifs étaient respectivement de 70 % et 30 % du flux total. Nous avons fait varier le rapport $R_F = F_{O_2} / (F_{O_2} + F_{N_2})$ caractérisant la composition en gaz réactifs de 0 à 0,5 par pas de 0,1. Ceci nous a permis de déposer des films de SiO_xN_y dans une large gamme de compositions, c'est-à-dire allant d'une valeur proche de Si_3N_4 jusqu'à SiO_2 . En établissant une corrélation entre les concentrations des éléments Si, O et N dans le plasma et dans la couche mince, nous avons amélioré la reproductibilité de notre méthode de dépôt.

Tous les films que nous avons déposés sont amorphes. Leur densité, légèrement inférieure à celles des matériaux massifs, diminue lorsque la pression de dépôt et la teneur en oxygène augmentent.

Concernant l'organisation de ces matériaux amorphes, le déplacement continu du maximum d'absorption des films dans l'infrarouge, nous a permis de constater que le passage du nitrure à l'oxyde est régi par un mécanisme de substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène au voisinage des atomes de silicium. Ce comportement nous a poussé à suspecter une distribution aléatoire des liaisons Si-N et Si-O en accord avec le modèle structural d'arrangement aléatoire (RBM). Ces analyses infrarouges ont aussi montré la présence de deux pics distincts correspondant aux liaisons Si-N et Si-O et ont mis en évidence de liaisons Si-O au détriment des liaisons Si-N. De tels résultats ont discrédité l'idée d'un mélange parfaitement homogène et nous ont fait penser à l'éventualité de la présence de phases de type SiO_2 et Si_3N_4 distinctes qui satisfont le modèle de phases aléatoires (RMM).

La décomposition du pic de photoélectrons Si 2p a révélé la présence d'environnements mixtes de type Si-N₄, Si-N₃O, Si-N₂O₂, Si-NO₃ et Si-O₄ en concentrations variables mais surtout un excès des environnements Si-N₄ et Si-O₄ dans les films respectivement riches en azote et en oxygène. Nous avons confirmé cette tendance en comparant les résultats de décomposition des pics Si 2p avec les prédictions théoriques du modèle RBM. De plus, l'étude de la transition Auger Si KLL a montré la présence d'épaulements d'intensités variées et caractéristiques de la présence de phases SiO_2 et Si_3N_4 séparées. Les variations du paramètre Auger modifié ont aussi montré un certain ordre chimique avec deux phases stables SiO_2 et Si_3N_4 dont les proportions sont excédentaires par rapport aux valeurs théoriques données par le modèle RBM.

En combinant tous les résultats d'analyse relatifs à la structure, nous avons mis en évidence que la description de nos couches amorphes d'oxynitrure de silicium par un seul modèle est insuffisante. Nos dépôts présentent à la fois des caractéristiques d'un milieu complètement aléatoire (RBM) et celle d'un composé comportant des phases nitrure et oxyde distinctes (RMM).

Nous avons aussi constaté que les contraintes de coordination des atomes de silicium ont conduit à la création de défauts structuraux sous forme de liaisons pendantes de différentes configurations. La densité des centres paramagnétiques diminue avec la pression de dépôt et la concentration en oxygène. En particulier, pour les composés de type SiO_2 , nous n'avons détecté aucun centre paramagnétique.

Nos couches d'oxynitrides de silicium ont des propriétés électriques et optiques qui varient en fonction de leur composition et de leur structure. Ce sont des matériaux qui présentent de bonnes qualités diélectriques : leur permittivité est élevée et leur conductivité très faibles. Ils constituent de bons candidats pour remplacer SiO_2 dans des structures de type MOS, CMOS... Nos couches sont parfaitement transparentes dans le visible. Leur indice de réfraction varie quasi linéairement de 2 à 1,46 quand on passe du nitrure à l'oxyde. Ceci doit permettre des applications très intéressantes comme l'élaboration de couches à gradient d'indice et la réalisation de multicouches optiques à propriétés spécifiques.

Enfin, notre étude ouvre aussi des voies complémentaires de recherche dans les domaines de l'élaboration et de caractérisation des couches minces d'oxynitrides de silicium.

En ce qui concerne le procédé d'élaboration, il serait intéressant :

- d'introduire les gaz réactifs en mode pulsé pour s'affranchir des mécanismes d'oxydation de la cible,
- de mesurer, par sonde électrostatique, la densité des électrons et leur énergie moyenne afin de comparer cette dernière aux résultats obtenus par spectroscopie d'émission optique.

En ce qui concerne les caractérisations et les applications potentielles couches d'oxynitrides de silicium, nous souhaiterions :

- compléter l'étude de la structure par microscopie électronique à transmission pour estimer la taille des phases SiO_2 et Si_3N_4 mises en évidence par les spectroscopies infra-rouge et de photoélectrons -X (ces analyses sont en cours de réalisation),
- élaborer des couches à gradient de composition et étudier la variation de leur indice de réfraction,
- étudier leurs propriétés de photoluminescence.

Résumé

Le but de ce travail de recherche est d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive.

L'élaboration de ce matériau ternaire par pulvérisation d'une cible de silicium au moyen d'un plasma contenant à la fois de l'argon, de l'oxygène et de l'azote est complexe en raison de la présence d'une zone d'instabilité du procédé réactif. L'analyse de la composition du plasma par spectroscopie d'émission optique et le suivi de l'évolution de certaines caractéristiques (pression totale, potentiel d'autopolarisation) en fonction des paramètres de pulvérisation (débit et composition du mélange gazeux, puissance de la décharge) nous ont permis de déterminer les conditions adéquates d'élaboration des couches minces de SiO_xN_y .

En faisant varier uniquement le rapport entre les débits des gaz réactifs, nous avons déposé des films d'oxynitride de silicium dont la composition varie, presque linéairement, entre celles du nitrure et de l'oxyde de silicium. On obtient des couches amorphes formées par un mélange de nanophases de type SiO_2 et Si_3N_4 incorporées dans une phase SiO_xN_y amorphe. Des liaisons pendantes ont aussi été détectées sur les atomes de silicium. Les couches minces présentent des propriétés optiques (indice de réfraction, gap optique) et des propriétés diélectriques (constante diélectrique, résistivité) très intéressantes qui varient en fonction de leur composition et de leur structure.

Mots clefs : pulvérisation r.f. réactive, instabilité, SEO, SiO_xN_y , couches minces, RBS, IRTF, XPS, RPE, ellipsométrie, UV-visible, mesures C-V et I-V.

Abstract

The aim of this work is to study the structural, optical and electrical properties of silicon oxynitride deposited by reactive radiofrequency sputtering.

The elaboration of this ternary compound by sputtering a silicon target in plasma containing at once argon, oxygen and nitrogen is complex because of the presence of an instability region of the reactive process. The analysis of the plasma by optical emission spectroscopy and monitoring of some characteristics (total pressure, bias voltage) as function of sputtering parameters (flow and composition of the gas mixture, discharge power) allowed us to determine the suitable conditions to deposit SiO_xN_y thin films.

By only varying the reactive gas flow rates ratio, we have deposited silicon oxynitride layers with composition varying, quite linearly, between those of silicon nitride and silicon oxide. We obtained amorphous layers whose structure is described by a mixture of SiO_2 and Si_3N_4 nanophases incorporated in an amorphous SiO_xN_y phase. Silicon dangling bonds were also detected. The films showed interesting optical properties (refractive index, optical gap) and dielectrical properties (permittivity, resistivity) which were found to vary with their composition and structure.

Keywords: reactive r.f. sputtering, instability, OES, SiO_xN_y , thin films, RBS, FTIR, XPS, EPR, ellipsometry, UV-visible, C-V and I-V measurements.