

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des Nouvelles Technologies de l'Information et de la Communication

Département d'Electronique et des Télécommunications



Mémoire

MASTER PROFESSIONNEL

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electronique

Spécialité : Instrumentation

Présenté par :

MOULAI Hadjer

OUAGGUINI Maroua

Thème:

**Caractérisation par ellipsométrie
spectroscopique (SE) des films
minces amorphes de $SiO_xN_y : H$**

Soutenu publiquement

Le : 23/05/2017

Devant le jury :

M ^F . Khaled BENATHMANE	MA (A)	Président	UKM Ouargla
M ^F . Mohammed BOULESBAA	MC (B)	Encadreur/rapporteur	UKM Ouargla
M ^F . Imad BENACER	MA (A)	Examineur	UKM Ouargla

Année universitaire 2016/2017



Remerciements

On remercie en premier lieu Dieu tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre encadreur Dr **Mohammed BOULESBAA**, qui nous a confié ce sujet, pour son aide, ses conseils, son encouragement et sa disponibilité et pour nous faire profiter de son expérience scientifique pour réaliser ce travail.*

*Nos plus vifs remerciements et reconnaissances à tous les membres de jurys **Mr BENATHMANE Khaled** et **Mr BENACER Imad**, qui ont acceptés par leurs collaborations à juger notre travail. Aussi nos remerciement à tous les enseignants du département d'Electronique et Electrotechnique, qui nous ont permis d'acquérir des connaissances et aussi grâce à eux que nous avons évolué et atteignis ce niveau*

Enfin, on remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.



On dédie ce travail :

A nos très chers parents

A nos frères et sœurs

*A nos familles **OUAGGUINI** et*

MOULAI

*A ma belle famille **BAGHDAD***

A nos amies et nos camarades.

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Présentation des films minces de SiO_xN_y et de la technique de dépôt

I.1. Introduction.....	4
I.2. Présentation des films minces de SiO_xN_y	4
I.2.1. Composition de type SiO_xN_y	5
I.2.2. Différents propriétés des films minces de SiO_xN_y	6
I.2.2.1. Propriétés optiques	6
I.2.2.2. Propriétés physicochimiques.....	8
I.3. Applications Des Films Minces De SiO_xN_y	10
I.3.1. Optoélectronique.....	10
I.3.2. Micro-électronique	11
I.4. Technique de dépôt chimique en phase vapeur.....	12
I.4.1. Technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD).....	13
I.4.2. Technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD)...	14
I.4.3. Principe de la technique PECVD.....	14
I.4.4. Paramètres du réacteur PECVD.....	15
I.5. Détails expérimentaux.....	16
I.5.1. Conditions d'élaboration des échantillons	16
I.5.1.1. Processus de dépôt des films de SiO_xN_y	16
I.5.1.2. Réaction chimique.....	16
I.5.1.3. Conditions de dépôt du film SiO_xN_y	16
I.5.2. Conditions De Recuit Des Echantillons.....	17
I.5.2.1. Traitement thermique des échantillons.....	17
I.5.2.2. Description du four carboulite MTF.....	17
I.5.2.3. Recuits des films de SiO_xN_y sous atmosphère neutre.....	18
I.5.2.4. Etude expérimentale du recuit.....	18
I.5.2.5. Conditions de recuit des échantillons.....	19
I.6. Conclusion.....	19
Référence.....	20

CHAPITRE II

Ellipsométrie spectroscopique et théorie des milieux effectifs

II.1. Introduction.....	22
II.2. Définition de l'ellipsométrie.....	22
II.3. Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie.....	23

II.3.1. Définition des quantités physique.....	23
II.3.2. Coefficients de réflexion.....	24
II.3.3. Equations d'ellipsometrie.....	25
II.3.4. Interprétation des angles Ψ et Δ	25
II.4. Différents types d'ellipsomètre.....	26
II.4.1. Ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant PRPSE.....	26
II.4.2. Ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL.....	27
II.4.3. Ellipsometre à annulation.....	27
II.4.4. Ellipsomètre à élément tournant.....	28
II.5. Théorie d'ellipsométrie.....	28
II.5.1. Cas substrat/air.....	28
II.5.2. Cas substrat-film-air.....	30
II.5.3. Cas d'un système multicouche.....	31
II.6. Théorie des milieux effectifs.....	32
II.6.1. Modèle de Maxwell-Garnett (MG).....	33
II.6.2. Modèle de Bruggeman.....	34
II.7. Méthode de régression.....	35
II.8. Conclusion.....	36
Référence.....	37

CHAPITRE III

Résultats de caractérisation des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuits par ellipsométrie

III.1. Introduction	39
III.2. Description des modèles utilisés.....	39
III.3. Application de la théorie de Maxwell Garnett au $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$	40
III.4. Application de la théorie de Bruggeman à la rugosité	40
III.5. Stœchiométrie des films	41
III.6. Organigramme	41
III.7. Résultats et discussion.....	43
III.7.1. Superposition des spectres.....	43
III.7.2. Effet de la température de recuit sur les fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4	46
III.7.3. Effet de la température de recuit sur la fraction volumique de H_2	47
III.7.4. Effet de la température de recuit sur l'épaisseur des films	47
III.7.5. Effet de la température sur l'indice de réfraction des films	48
III.7.6. Effet de la température de recuit sur la stœchiométrie des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$	50
III.8. Conclusion	50

Conclusion générale

Conclusion générale.....	52
--------------------------	----

Introduction générale

Introduction générale

Les films minces sont des matériaux importants du point de vue technologique, notamment du fait de leurs nombreuses applications en micro-électronique, ainsi que leurs propriétés optiques qui ont longtemps fait le concept. Le terme de film mince s'applique sur les matériaux dont leurs épaisseurs sont entre 1 et 10000 nm. De nombreuses applications utilisent ces films : couche de guide d'ondes pour dispositifs photoniques, source lumineuse en dispositifs électroluminescences ou encore dans les transistors à couche mince. Les dernières recherches sont largement consacrées à l'étude de ces films pour mieux connaître leurs natures et structures de base, ainsi que leurs comportements diélectriques.

Ce travail mettra en évidence l'étude des films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) à base de silicium, à cause de l'importance jouée par ces matériaux, car ils sont potentiels pour l'optique intégrée, et ont des propriétés optiques intéressantes, telles que les faibles pertes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge.

Notre but est de contrôler les caractéristiques optiques et physico-chimiques, aussi, l'élaboration, la structure et les propriétés optiques qui doivent être bien maîtrisées. De nombreuses études ont été déjà réalisées sur les aspects physico-chimiques des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Dans la littérature [2], nous avons trouvé que la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, ou FTIR est la technique la plus utilisée pour estimer l'hydrogène incorporé dans le film à cause de sa grande sensibilité à la présence de toutes les espèces chimiques. Cependant, l'hydrogène sous sa forme atomique et moléculaire, peut être présent dans les films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, qui n'est pas détecté par la spectroscopie infrarouge [1], ce qui empêche l'estimation avec précision la teneur en hydrogène par cette méthode. Et c'est une preuve que cette technique contient des inconvénients. Pour régler ce problème, on a choisi d'utiliser dans notre travail une autre méthode complémentaire telle que l'ellipsométrie spectroscopique. Elle est émergée comme une technique potentielle pour caractériser les systèmes de couches minces et pour déterminer ses caractéristiques optiques car les paramètres fondamentaux des empilements sont les indices et les épaisseurs des couches.

Pour accéder à notre but qui est la détermination des propriétés optiques (l'indice de réfraction) des films minces de silicium ainsi que leurs épaisseurs par l'ellipsométrie, nous avons divisé notre travail en trois chapitres.

Un premier chapitre structuré sur la présentation des films minces SiO_xN_y , ces films se composent entre la silice (SiO_2) et le nitrure (Si_3N_4). Ensuite, on va voir l'élaboration des films minces par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma PECVD, cette technique permet l'obtention de couches minces en oxyde de silicium, en nitrure de silicium et en oxynitrure de silicium. Puis, on va présenter les différentes propriétés optiques et physicochimiques pour montrés l'étude des films minces SiO_xN_y . Les oxynitrure de silicium SiO_xN_y ont été utilisé particulièrement en microélectroniques (isolation métallique, fabrication des mémoires non volatiles...), et optoélectronique (couches antireflets, guide d'onde,...) ainsi comme diélectrique grille des transistors MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ FET.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation de la technique ellipsometrie spectroscopique que nous allons utiliser dans notre travail, ainsi que son principe de fonctionnement, ses différentes quantités physiques jusqu'à obtenir l'équation de base de l'ellipsométrie. Ensuite, on va présenter en détail la théorie des milieux effectifs qui est un outil indispensable pour déterminer la réponse optique d'une couche composée d'un mélange microscopique. Nous présentons également les deux types de cette théorie, Maxwell-Garnett (MGT) et l'approximation du milieu effectif de Bruggeman BEMA. Enfin, la méthode de régression que nous allons employer dans notre travail pour minimiser la fonction d'erreur qui sera exposée.

Enfin, dans le troisième chapitre on a discuté les résultats obtenus par la méthode utilisée (Bruggeman Effectif Medium Approximation) ainsi que leurs interprétations ; la présentation des spectres théoriques et expérimentaux, la discussion numérique ainsi que la réalisation de la superposition et minimisation de l'erreur.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

Références

[1] Focsa, A.;Slaoui, A.; Charifi, H.; Stoquert, J. P.; Roques, S. Surface passivation at lowtemperature of p- and n-type silicon wafers using a double layer a-Si:H/SiNx:H.

Materials Science and Engineering B 2009, 159–160, 242–247.

[2] R. Saoudi, G. Hollinger, A. Gagnaire, P. Ferret et M. Pitaval *J. Phys. III France*, **3 7 (1993) 1479-1488**.*Détermination des épaisseurs de films très minces de SiO₂ sur silicium par microscopie électronique en transmission, ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie de photoélectrons.*

Chapitre I

**Présentation des films minces de
SiO_xN_y et de la technique de dépôt**

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps une description générale des films minces de SiO_xN_y que nous allons étudier dans notre travail. Ensuite, les propriétés de ces films minces et ses applications dans les différents domaines tels que la micro-électronique et l'optoélectronique seront exposés. Puis, nous présentons la technique d'élaboration de nos échantillons à savoir le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Enfin, les conditions expérimentaux utilisés dans notre travail tels que les conditions d'élaboration et les conditions de recuit des films minces de SiO_xN_y : H seront exposés.

I.2. PRESENTATION DES FILMS MINCES DE SiO_xN_y

La formule SiO_xN_y se compose intermédiaires entre la silice (SiO₂) et le nitrure de silicium (Si₃N₄), l'utilisation des oxynitrides de silicium particulièrement en microélectronique pour bénéficier en même temps des propriétés de ces deux matériaux. Aussi, les oxynitrides exposent les caractères mécanique et diélectrique de la silice et l'avantage de pouvoir servir de barrière de diffusion aux impuretés que présente le nitrure. Pour élaborer ces matériaux, beaucoup méthodes sont possible. La composition chimique et l'indice de ces matériaux dépendent beaucoup des paramètres de dépôt [1].

Les films minces sont utilisés dans de nombreux dispositifs de la micro-électronique et de l'optoélectronique. Le film mince s'applique à une mince gamme de matériaux tels que la couche semi-conducteurs, les diélectriques et les métaux, le domaine d'application détermine le choix des matériaux et ainsi la structure à élaborer [2].

Les films minces d'oxynitrides de silicium (SiO_xN_y) sont des couches diélectriques.

Il existe plusieurs techniques pour élaborer les couches minces par la technique PVD ou CVD

On différencie les dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

- CVD : il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule.
- PVD : il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...)

Pour notre étude dans ce chapitre on s'intéresse beaucoup plus sur la technique CVD on va détailler cette technique prochainement [3].

1.2.1. Composition de type SiO_xN_y :

La composition d'un oxynitride de silicium est SiO_2N_2 . La structure de base est un tétraèdre de type SiON_3 . La maille hexagonale plissée comporte autant d'atomes de silicium que d'atomes d'azote et les plans $(\text{SiN})_x$ sont reliés ensemble par des atomes d'oxygène. Les distances Si-N et Si-O sont respectivement de 1,72 Å et 1,62 Å, la figure (I.1) montre le diagramme ternaire des oxynitrides de silicium [4].

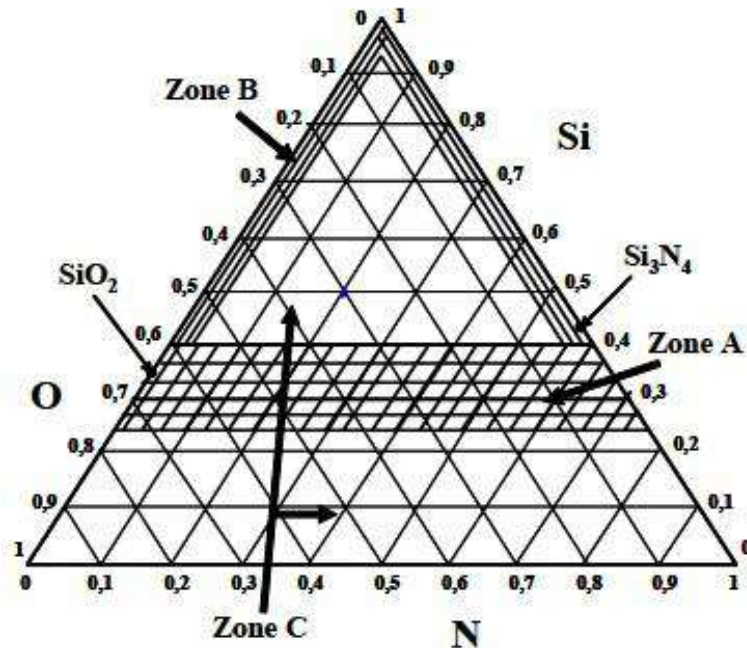


Fig I.1 : Diagramme ternaire des oxynitrides de silicium [5].

Sur ce diagramme, on peut définir trois zones [5] :

- **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.

1.2.2. Différents propriétés des films minces de SiO_xN_y :

1.2.2.1 Propriétés optiques

M.Lipinski et al [6] ont étudié l'évolution de l'indice de réfraction, et le coefficient d'extinction de la couche SiO_xN_y qui déposée par PECVD à la température de 300°C . La stœchiométrie est ajustée par différents gaz ($\text{SiH}_4 : \text{NH}_3 : \text{N}_2\text{O}$) en fonction des longueurs d'onde qui ont été mesurées par un ellipsomètre spectroscopique, la mesure est effectuée pour des longueurs d'onde allant de 300 à 1000 nm. La figure (I.2) montre les résultats obtenus de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$. Ces auteurs ont montré que l'indice de réfraction des films minces de SiO_xN_y se trouve entre celui de SiO_2 et de SiN_y .

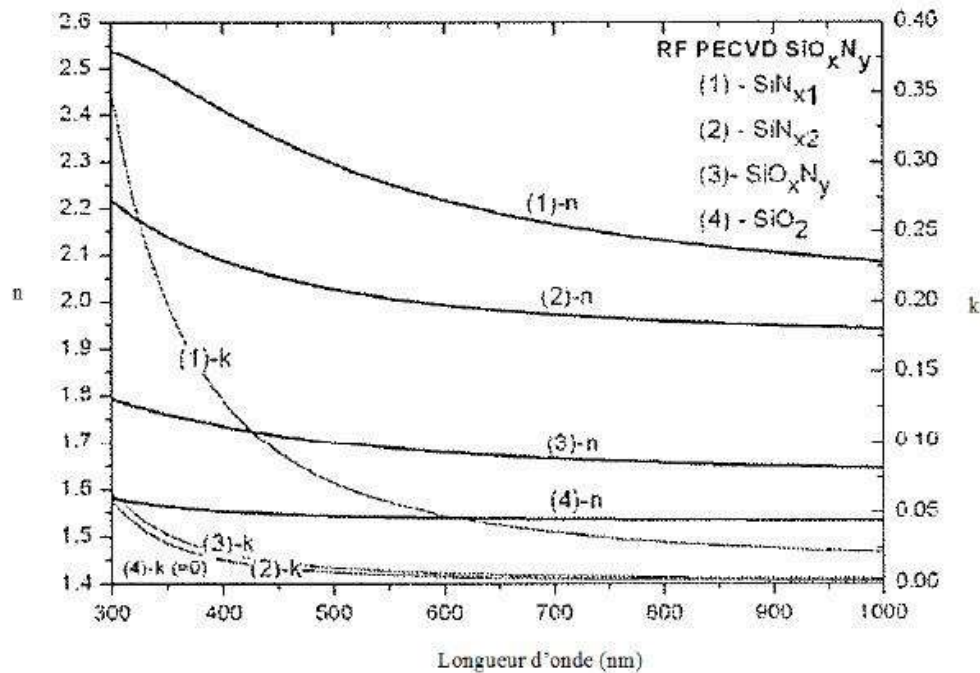


Fig I.2 : Indice de réfraction n et d'extinction k pour SiO_xN_y en fonction des longueurs d'ondes [6]

D'autres auteurs K.C Mohitea et al [7] ont montré la dépendance de l'indice de réfraction ainsi que le coefficient de réflexion des couches minces de SiO_xN_y à la température de substrat. Les films sont déposés à $t = 1.5$ mn par EB-PVD.

Ces auteurs [7] ont trouvé que la variation de la température est exprimé en deux le premier (1) c'est pour l'indice de réfraction de la couche par l'ellipsometie à 632.8nm cette réfraction augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Et le deuxième (2) illustré la diminution de la réflectivité de 3.2 % à 1.8% avec la température de substrat de 100°C à 300°C . Voir la figure (I.3).

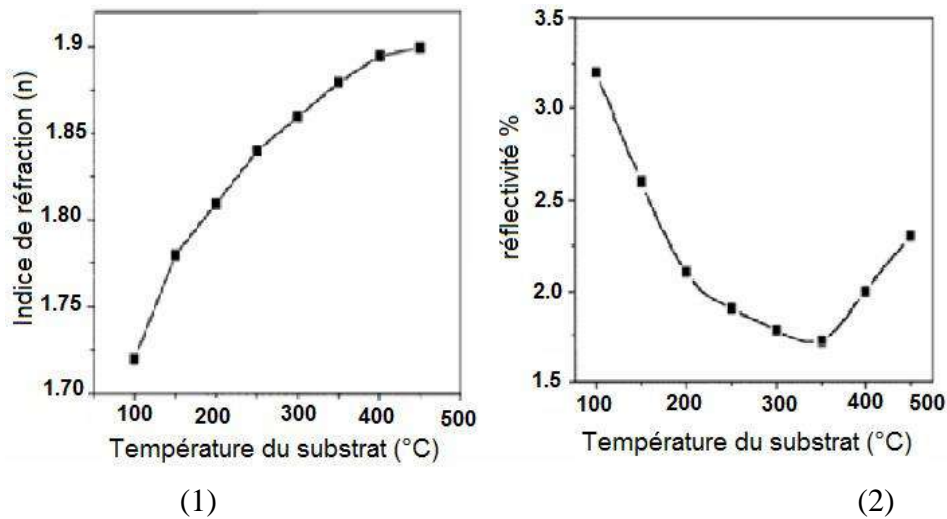


Fig I.3 : Variation de l'indice de réfraction (n) et de coefficient de réflexion avec la température de substrat [7].

Dans cette propriété la valeur de l'indice du film SiO_xN_y préparé par la technique ECR CVD (électron cyclotron résonance plasma déposition) a une puissance de 450W en mode onde et une pression de la chambre de dépôt 101 PA a été commandée simplement en variant le rapport d'écoulement des gaz de source de SiH_4 et N_2O . L.HrubEin et al [8] ont étudiée l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de débit N_2O . Les auteurs ont trouvé que l'indice de réfraction varie voir la figure (I.5) [9].

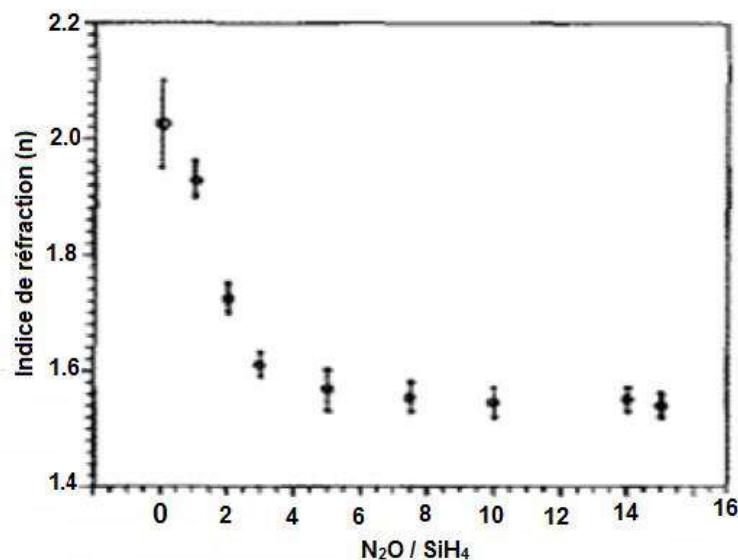


Fig I.6 : Valeurs mesurées d'indice de réfraction en fonction du débit $\text{N}_2\text{O} / \text{SiH}_4$ [8].

Il y a des chercheurs [10] montre l'effet de la température et du débit d'azote sur l'indice de réfraction de film SiO_xN_y (les films de nitrure d'oxygène de silicium ils ont été développés par la déposition en phase vapeur de SiH_4 et N_2O , ces films sont obtenus pour différent flux de

N) avec l'augmentation de la concentration de N. la figure (I.6) a illustré une légère diminution de l'indice de réfraction pour une température de recuit croissante.

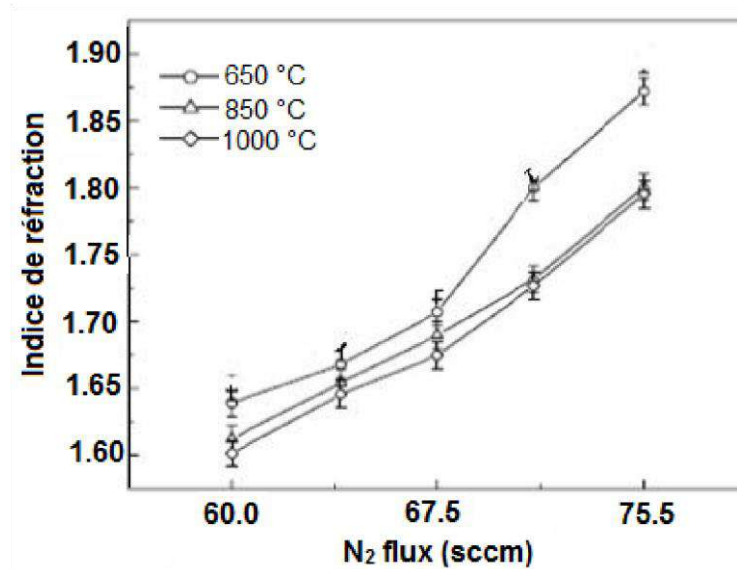


Fig I.7 : Indice de réfraction de SiO_xN_y en fonction de flux de N_2 pour différent température de recuit [10].

1.2.2.2 Propriétés physicochimiques :

Les auteurs ont étudié l'effet des débits de gaz N_2O sur les propriétés physico-chimique des films de SiO_xN_y .

Ces auteurs montrés que l'évolution des films d'oxynitrides de silicium SiO_xN_y élaborés par la technique PECVD en fonction de l'élévation des débits de protoxyde d'azote (N_2O) de 0 sccm (Centimètre cubique standard par minute). Dans ces analyses sont utilisés la spectroscopie infrarouge FTIR voir la figure (I.8).cette étude montre dans le résultat que les films de SiO_xN_y sont obtenus à partir d'un débit de N_2O supérieur par contre les films de SiN_x sont obtenus pour des débits inferieurs. L'auteur a montré aussi que la concentration de l'oxygène augmente dans les films avec la croissance de débit de N_2O .

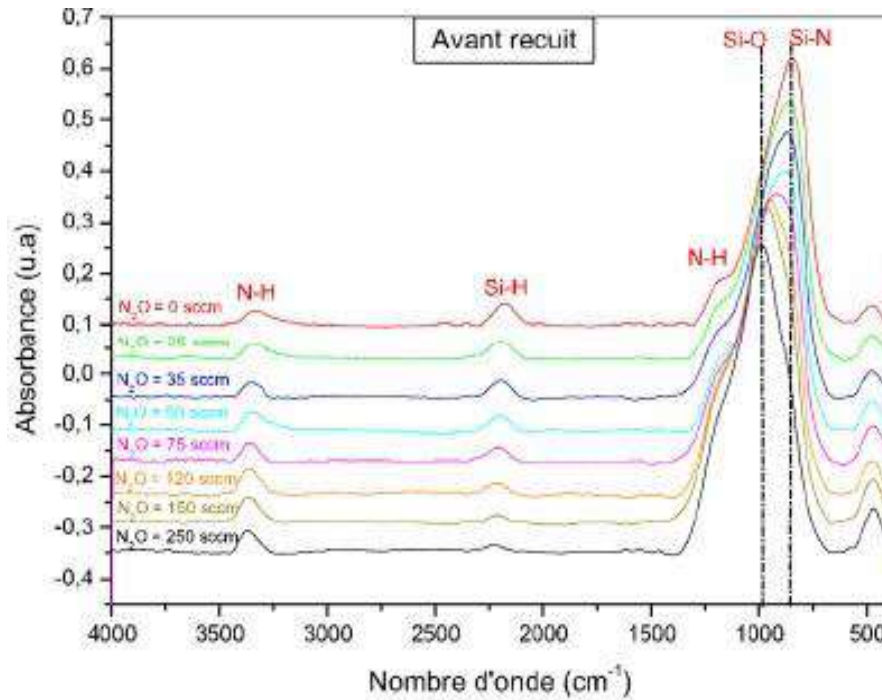


Fig I.8 : Spectres infrarouges des films déposés à différents taux d'oxygène.

I.2.2.2.1 Caractérisation des films minces de SiO_xN_y amorphes :

Dans une autre étude les chercheurs [11] ont utilisé des spectres FTIR des neuf échantillons des films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) amorphes déposés à différents teneurs en N_2O , pour étudier de plusieurs façons.

Ils ont étudié [11] :

- L'évolution des aires des bandes des liaisons Si-O et Si-N en fonction ratio R. Les chercheurs n'ont pas pu calculer les concentrations Si-O et Si-N, c'est pour sa ils ont étudié l'évolution des aires des bandes de ces liaisons en fonction du ratio R.
- La variation des concentrations des liaisons Si-H (S) et N-H (S) des liaisons hydrogénées en fonction du ratio R.

I.3. APPLICATIONS DES FILMS MINCES DE SiO_xN_y

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 tout en conservant un haut pouvoir de diffusion aux impuretés.

Et 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, des miroirs à haute réflectivité et des guides d'ondes. En microélectronique, ils sont utilisés comme isolants intermétalliques et isolants de passivation. 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) [1].

On peut trouver d'autres domaines d'application aux couches minces d'oxynitrides de silicium. Par exemple, Y. Cros et al [12]. Ont réalisé des capteurs chimiques (ISFET pH) dont la réponse est de 45 mV par unité de pH [13]. 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 [4].

I.3.1. Optoélectronique :

Les films minces de SiO_xN_y sont de bons candidats pour la réalisation des différents dispositifs de l'optoélectronique tels que :

A) Couches antireflets :

La variation de la stœchiométrie comporte la modification des propriétés électrique, mécaniques et optiques des films d'oxynitride de silicium. Le dépôt de ces couches apporte des solutions très intéressantes dans plusieurs domaines d'applications physiques et technologiques, comme les couches d'anti-réflexion pour les piles solaires [9].

B) Guide d'onde :

Le matériau SiO_xN_y peut utiliser pour guide la lumière (guide d'onde) dans les applications de la télécommunication, la figure (I.9) représente le diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices de réfraction. Pour guider la lumière il faut respecter des conditions [14].

- La différence entre les indices de réfraction des matériaux du film guidant.

- La couverture et du substrat doit être suffisamment élevée préserver les conditions de réflexion totale.

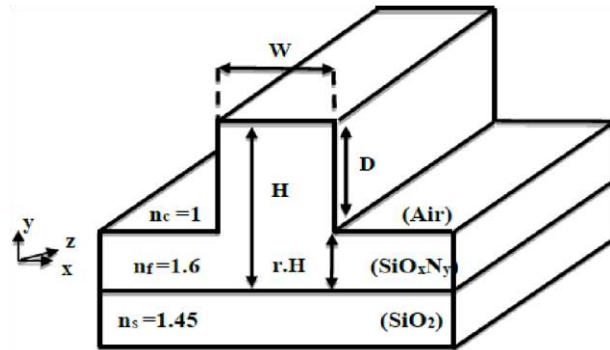


Fig I.9 : Diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices [14].

Avec n_c : couche de couverture, n_f : couche guidante et n_s : couche de substrat

I.3.2. Micro-électronique :

L'oxynitride de silicium est un matériau très intéressant pour l'industrie microélectronique:-

A) Isolation métallique :

Ils sont utilisés comme isolant intermétallique

B) Fabrication des mémoires non volatiles :

Une mémoire non volatile est un composant électrique constitué d'un transistor MOS et d'une grille de stockage en polysilicium. Elle est séparée de la grille de commande par un diélectrique, constitué généralement d'une triple couche Oxyde / Nitrure / Oxyde en sa partie supérieur et par un oxyde tunnel à sa base [15].

C) Dispositifs MOS :

Le film mince de SiO_xN_y est un potentiel candidat pour remplacer de l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille des transistors MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ FET.

Ce composant actif constitué d'un substrat semmi-conducteur sur lequel est développée une fine couche d'oxyde de silicium (SiO_2) d'épaisseur t_{ox} . Et dans d'autre structure MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), d'où le nom transistor à effet de champ FET (Field Effect Transistor) le diélectrique de grille classique peut être remplacé par l'oxynitride de silicium(SiO_xN_y), et aussi remplacé par le nitrure de silicium (Si_3N_4). Une couche conductrice (métal ou

polysilicium) est déposée sur l'oxyde de silicium pour former l'électrode de grille Voir la figure (I.10) [2].

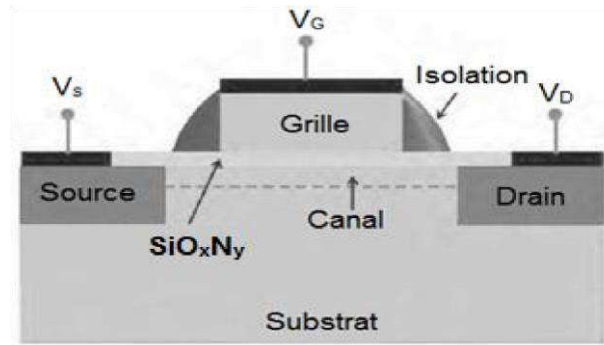


Fig I.10 : Structure d'un transistor n-MOSFET [16].

I.3.3. Micro système électro-mécanique MEMS

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) est un microsystème qui combine l'utilisation des techniques électroniques, informatiques, chimiques, mécaniques, optiques. Et les dispositifs MEMS peuvent être fabriqués à partir du matériau d'oxy-nitrures de silicium SiO_xN_y . Et attrayant pour un large éventail d'applications MEMS.

I.4. TECHNIQUE DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)

La technique de dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces (Ta_2O_5 , SiO_x , Si_xN_y , SiO_2 , etc...)

Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Il y a deux techniques de dépôt chimique l'une à basse pression LPCVD et l'autre assistée par plasma PECVD ont trouvé par les chercheurs *Habraken et al* [20] ont travaillé sur des films minces de SiO_xN_y élaborés par les deux techniques précédentes. Les couches obtenues diffèrent selon le procédé de dépôt utilisé (LPCVD ou PECVD) et selon les paramètres du dépôt (pression, température, débits de gaz, puissance plasma), figure (I.11).

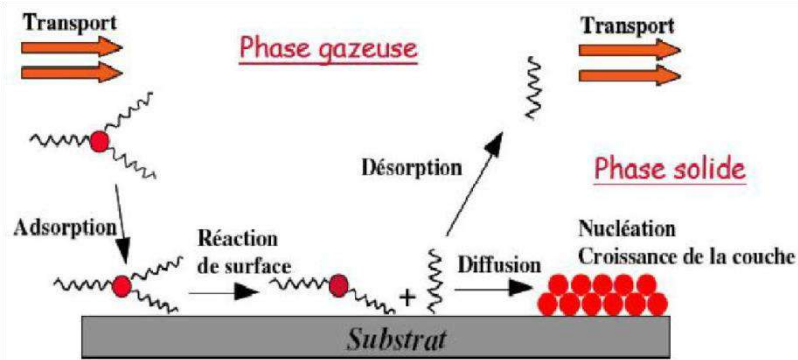


Fig I.11 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1-11].

La différence entre les deux techniques LPCVD et PECVD de la technique CVD est détaillé dans les paragraphes ci-dessous :

1.4.1. Technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) :

La technique de dépôt LPCVD (**L**ow-**P**ressure **C**hemical **V**apor **D**eposition) permet l'obtention de couches minces en oxyde de silicium, en nitrure de silicium et en oxynitrure de silicium. Cette technique est considérée comme le principal procédé utilisé dans la fabrication du Silicium polycristallin, des diélectriques et des films de passivation utilisés en microélectronique.

LPCVD est un procédé utilisé dans la fabrication du dépôt de films minces sur des semiconducteurs et plusieurs micromètres LPCVD est utilisé pour déposer une large gamme de compositions de films possible. Les vitesses de dépôt sont nettement supérieures à celles obtenues pour les dépôts LPCVD du fait de la pression plus élevée (quelques Torr) nécessaires à la création du plasma voir la figure (I.12) ci-dessus [1].

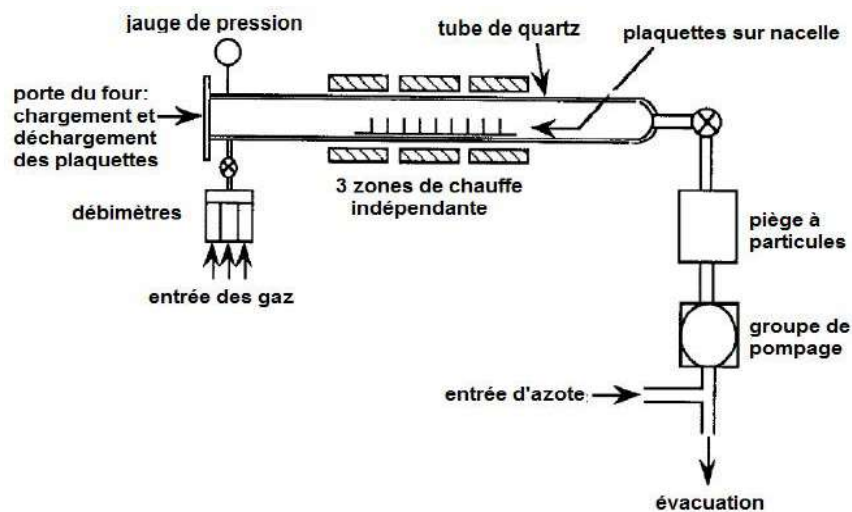


Fig I.12 : Schéma de base d'un four LPCVD.

1.4.2. Technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) :

La technique de dépôt PECVD (**P**lasma **E**nhanched **C**hemical **V**apor **D**eposition) permet l'obtention de couches minces en oxyde de silicium, en nitrure de silicium et en oxynitrure de silicium. Les températures utilisées pour les dépôts PECVD sont comprises entre 200°C et 400 °C ce qui permet de réaliser des dépôts de matériaux isolants sur des métaux. C'est pour ça nous avons choisi PECVD pour élaborer nos échantillons, il existe plusieurs types de four sont proposés et nous avons choisi un exemple leur schéma de principe étant représentés sur voir la figure (I.13) [9-11].

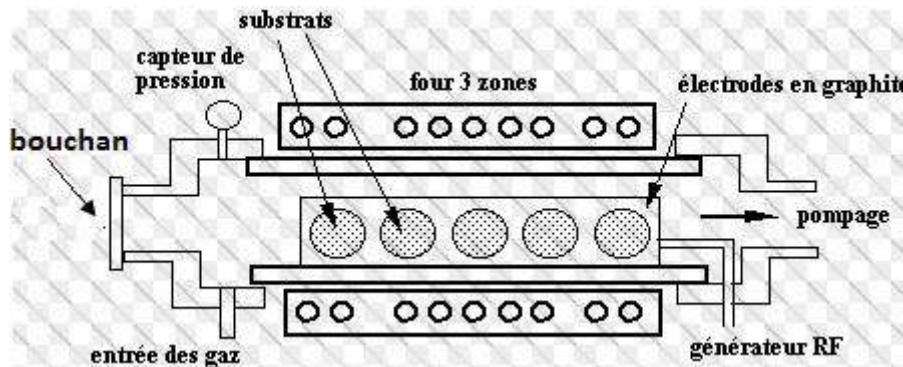


Fig I.13 : Schéma d'un réacteur plasma à mur chaud four PECVD.

1.4.3 Principe de la technique PECVD :

Le principe de la technique PECVD repose sur l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte du réacteur PECVD, à travers des pompes d'injections. Après la stabilisation de ces précurseurs dans la chambre, une excitation basse fréquence est appliquée au bord de deux électrodes du réacteur pour dissocier les mélanges gazeux et constituer le plasma. Cette dissociation se fait au départ des nouveaux électrons énergétique à travers la collision entre les électrons issus du champ électromagnétique et les molécules des précurseurs injectés, et un phénomène d'avalanche prend sa place dans le réacteur PECVD.

Lorsqu'un substrat est en contact avec un plasma contenant une ou plusieurs espèces chimiques condensables (radicaux, neutres, ions,...), une couche se forme sur la surface de ce substrat. Par l'intermédiaire des réactions chimiques entre la surface du substrat et les espèces présentes dans le plasma, les molécules de la phase gazeuse forme un film qui recouvre le substrat. Enfin, les produits résiduels sont évacués par un système de pompage hors du réacteur.

1.4.4 Paramètres du réacteur PECVD :

La composition et la structure ou les différentes propriétés des films minces élaborés par la technique PECVD sont fortement liées aux précurseurs choisis mais surtout aux conditions

dans lesquelles le plasma est généré telles que : la température, la pression, la puissance, la fréquence [11].

1.4.4.1 Température du substrat :

La température du substrat influe essentiellement sur les réactions chimiques localisées à la surface du substrat. Donc une augmentation dans la température favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées sur le substrat. Cette mobilité conduit à des vitesses de croissances plus faibles, et à des films plus denses, homogènes et moins hydrogènes [11].

1.4.4.2. Pression dans le réacteur :

Pour obtenir des films de bonne qualité en PECVD, la pression du réacteur doit être suffisamment élevée pour favoriser les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement ionique du substrat. Cette pression ne doit pas être trop élevée pour éviter la formation des poudres dans le réacteur.

1.4.4.3. Puissance de décharge :

La puissance de décharge est un paramètre très important dans le processus par PECVD. Ce processus dépend des mécanismes de dissociation des espèces présents dans la phase gazeuse. L'augmentation de ce paramètre se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des électrons qui entrent de plus en collision avec les molécules gazeuses, ce qui donne une élévation de l'ionisation du plasma. Ceci aboutit à une augmentation de la vitesse de dépôt et les contraintes deviennent de plus en plus compressives à cause de l'augmentation de bombardement.

1.4.4.4. Fréquence d'excitation :

La fréquence d'excitation appliquée au génération joue un rôle très important dans le transport des ions présents dans le plasma vers la surface du substrat. En basse fréquence (BF), ces ions sont très énergétiques et arrivent à suivre l'oscillation du champ électrique. Le bombardement ionique et le flux des espèces sont importants et génèrent des contraintes en compression. Par contre, à haute fréquence (HF), le bombardement ionique et le flux des particules diminuent à cause de la faible mobilité des ions. Les films élaborés sont moins denses et les contraintes moins compressives. Par ailleurs, la vitesse de dépôt à basse fréquence doit être supérieure à celle élaboré à haute fréquence.

1.4.4.5. Débit des précurseurs :

Les débits gazeux est un paramètre très important qui joue un rôle majeur pour déterminer la composition des films déposés. Il influe directement sur la composition chimique du matériau, les contraintes et sur la vitesse de croissance [11].

1.4.4.6. Géométrie du réacteur :

La forme et la taille du réacteur la position du substrat par rapport au plasma (un contact direct ou indirect) et la zone de l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte modifient les paramètres de transport des espèces (électrons, ions, neutres,...) intervenant dans la technique PECVD. Ces paramètres géométriques influent largement sur la structure chimique des matériaux déposés et la vitesse de croissance [11].

1.5. Détails expérimentaux :

1.5.1. Conditions d'élaboration des échantillons :

1.5.1.1. Processus de dépôt des films de SiO_xN_y:

Les films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) sont des couches diélectriques à caractère amorphe. Ils ont été déposés sur un substrat monocristallin (001) par la technique de dépôt PECVD. Ces films ont été déposés dans un réacteur PECVD à l'aide d'un mélange des gaz précurseurs suivants : le silane (SiH₄) dilué dans l'azote (N₂), le protoxyde d'azote (N₂O), et l'ammoniac (NH₃), à une température de dépôt (T_d) de 200°C [11].

1.5.1.2. Réaction chimique :

La réaction chimique de la couche d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) à la température 200°C est donnée par l'équation [11] :



1.5.1.3. Conditions de dépôt du film SiO_xN_y:

L'élaboration des couches minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) est basée sur le maintien constant des conditions de dépôt telle que : la température de substrat, la fréquence d'excitation, la puissance de décharge, la pression. De même les débits des gaz (NH₃) est présenté par la valeur 15 et (SiH₄) est présenté par la valeur 35 sont constant. Par contre les débits de protoxyde d'azote (N₂O) est présenté par la valeur 25 et d'azote (N₂) sont variables. Les différents films sont obtenus en faisant varier les débits de N₂O [11].

1.5.2. CONDITIONS DE RECUI DES ECHANTILLONS :

1.5.2.1. Traitement thermique des échantillons :

Il y a plusieurs modes de traitement thermique des échantillons après le dépôt à savoir les recuits thermiques classiques ou LTA (Low Thermal Annealing), les recuits thermiques rapides ou RTA (Rapid Thermal Annealing) et le traitements thermiques par laser les échantillons élaboré par PECVD sont traités thermiquement dans un four de recuit classique [11].

1.5.2.2. Description du four CARBOULITE MTF

Les recuits thermique des films minces de SiO_xN_y notre encadreur est réalisés au sien du laboratoire LEMEAMED, Département d'Electronique, Université de Constantine, au moyen d'un four de type CARBOULITE MTF12/38/250. La figure (I.14) illustré la photographie du four de recuit classique employé. [11]

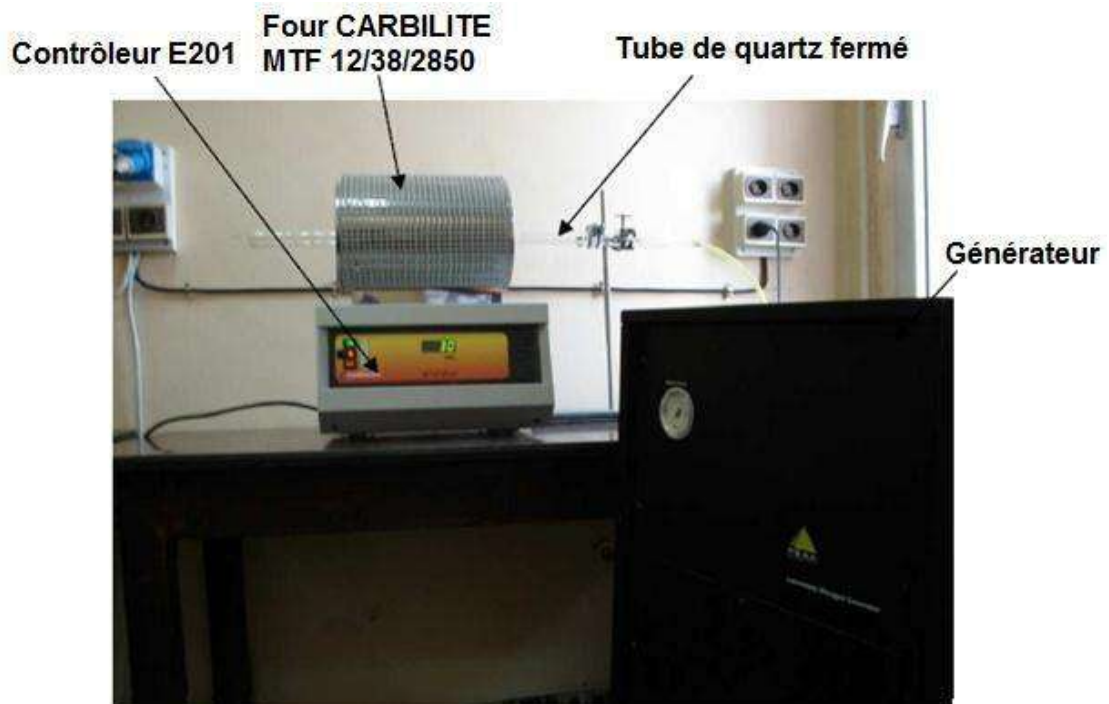


Fig I.14 : Photographie du four CARBOULITE MTF 12/38/250.

1.5.2.3. Recuits des films de SiO_xN_y sous atmosphère neutre :

Afin d'éviter l'oxydation des échantillons de SiO_xN_y qui risque de se produire au cours des recuits sous atmosphère ambiante (air), un générateur de gaz azote de type NG250A a été employé, pour effectuer des recuits thermiques sous atmosphère neutre [11].

1.5.2.4. Etude expérimentale du recuit :

Dans notre étude, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes. Pour éviter l'enfournement et le défournement direct de nos films de SiO_xN_y nous avons procédé à un cycle de recuit. L'allure d'un profil de recuit thermique typique LTA (Low Thermal Annealing) représente la variation de température de recuit en fonction de la durée de recuit, voir la figure (I.15) [11].

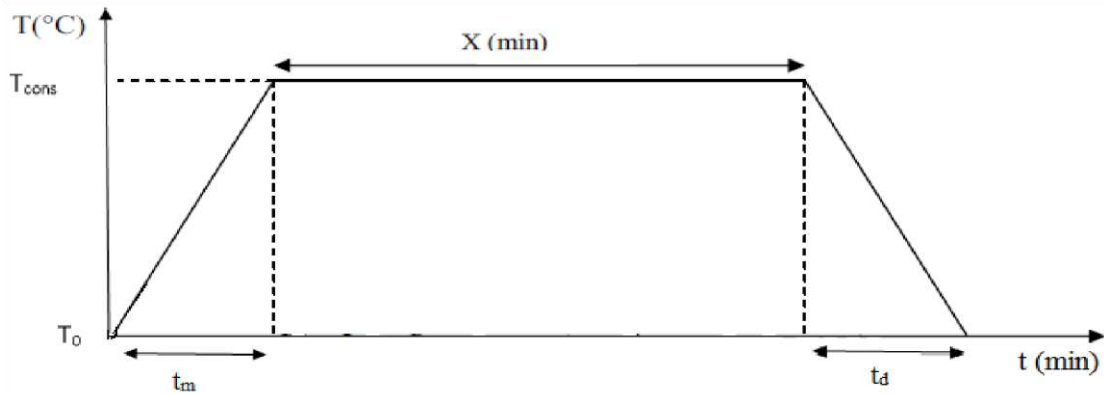


Fig I.15 : Représentation d'un cycle de recuit

Pour ce cycle

- T₀: Température initiale (préalablement fixée).
- t_m: temps de montée.
- T_{cons} : température de consigne et sa durée est X minutes (durée effective du recuit).
- t_d: durée de descente (t_m = t_d) pour ce cycle les vitesses de montée et de descente sont égales.

Le calcul de la durée effective X prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon pendant les deux phases de montée et de descente, il est présenté par la relation [39] :

$$t_{m,d} \exp\left[\frac{E_a}{KT_{cons}}\right] = 2 \int_0^{t_m} \exp\left[-\frac{E_a}{T_0 + (T_{cons} - T_0)t/t_m}\right] dt \quad \frac{-E_a}{E_a/K} \quad (I.2)$$

La constante 2 est justifiée par la symétrie de la montée et de la descente.

Pour :

- E_a représente l'énergie d'activation du matériau.
- k est la constante de Boltzmann.

- T est la durée de recuit initialement prévue.

1.5.2.5. Conditions de recuit des échantillons :

L'enchaînement des échantillons d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) sont traités thermiquement à des diverser températures de recuit dans un four suivant le tableau (I.1).

Tableau (I.1) : Conditions de recuit.

Température de recuit (°C)	Durée de recuit (min)
400	30
600	30
800	30
1000	30

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, d'abord nous avons présenté les films minces d'oxynitrides de silicium (SiO_xN_y), et l'élaboration de ces films avec la technique CVD à dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD), qui est la technique mise en œuvre pour le dépôt de nos échantillons. Puis nous avons décrit les différentes propriétés optiques ainsi les propriétés physico-chimique avec des exemples en détails. Nous avons cité les applications des films SiO_xN_y.

Enfin, nous avons détaillé les conditions d'élaboration et de recuit des échantillons des films minces d'oxynitrides de silicium (SiO_xN_y).

Références

- [1] **A. BEDDIAF**, « Etude et caractérisation optique de structures bicouches issues de la filière Nitrure de Silicium », mémoire de magister, université de Constantine, 2009.
- [2] **B. KAGHOUCHE** ; "Etude et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de Silicium pour applications en microtechnologies", thèse de doctorat, université de Constantine, 2014.
- [3] **A. MENNAD** ; "Les technique de dépôt de couches minces et leur applications", Unité Développement des équipement solaire, UDES centre de développement des engerigies renouvelables, CDER 42004, Algeria 2015
- [4] **F. REBIB** ; Etude structurale optique et électrique de couches minces d'oxynitrure de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive, thèse de doctorat , université Blaise Pascal, 2006.
- [5] **O.S. HEAVENS**, "Optical properties of thinsolid films", Dover Publication 1965.
- [6] **M. LIPINSKI, R. MROCZYNDDKI**, "Archivee of metallurgy and materials vol 53", 2008.
- [7] **K.C. MOHITE, Y.B. KHOLLAM, A.B. MANDALE, K. R. PATIL, M.G.** "Takwale MaterialsLetters",2006.
- [8] **L. HRUBEIN, J. HURAN, R. SANDIK, A.P. KOBZEV, D.M SHIROKOV**, "Nuclear Instruments and Methds in Physics Research B 85", 1994.
- [9] **F. NAIT KACI**," Etude et réalisation de couches d'oxinitrure de Silicium sur un substrat de Silicium monocristallin ou multicristallin ", mémoire de magister, 2010
- [10] **D. CRIODO, M.I. ALAYO, M.C.A. FANTINI, I.PEREYRA**, "Journal of Non-Crystalline Solide 352", 2006.
- [11] **M. BOULESBAA**, "Etude des propriétés des films minces de SiO_xNy obtenus par PECVD", thèse de doctorat, université de Batna, 2013.
- [12] **F. REBIB, E. TOMASELLA, S. AIDA, M. DUBOIS, J. CELLIER, M. JACQUET**, **APPL. SURF. SCI.** 2006, 252, 5607.
- [13] **H.M.A. EL-OYOUN, T. INOKUMA, Y. KURATA, S. HASEGAWA, JPN, J. APPL, PHYS**, 2003.
- [14] **R. HACINI, B. HOUNI**, "Etude de la biréfringence d'un guide d'onde en arête à base du matériau (SiO_xNy)", mémoire du master, Université Ouargla, 2015.

- [15] **V. COCHETEAU**, "Synthèse de plots quantiques de silicium par LPCVD pour les nouvelles générations de mémoires non volatiles", thèse de doctorat, Institut National de Toulouse, 2005.
- [16] **Y. GUERFI**, " Réalisation et caractérisation de transistors MOS à base de nanofilsvericaux en silicium ", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.

Chapitre II

*Ellipsométrie spectroscopique et théorie
des milieux effectifs*

Ellipsométrie spectroscopique et théorie des milieux effectifs

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la technique de caractérisation que nous allons utiliser dans notre travail à savoir l'ellipsométrie spectroscopique qui contient six titres définissent l'ellipsométrie. Puis, on a la théorie des milieux effectifs, composée de deux parties (modèle de Maxwell Garnett et de Bruggeman). Ensuite, on a la méthode de régression.

II.2 Définition de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse et de caractérisation des surfaces, non destructive, est précise et très sensible. La mesure ellipsométrique comporte trois étapes indispensables : l'étalonnage de l'instrument, la mesure proprement dite et l'analyse des données. L'ellipsométrie spectroscopique effectue des mesures sur tout un spectre et concerne des structures complexes : multicouches, rugosité (interface, homogénéité...). Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont de plus en plus larges. Elle s'annonce déjà comme un outil de prédilection des nanotechnologies. Par contre, de nombreuses applications sont envisagées en mécanique, l'optique cristalline, en chimie et en électricité. La figure (II.1) illustre une photo du banc de mesure de l'ellipsomètre SpecEL2000-VIS que nous allons utiliser dans notre travail.



Fig. II.1 : Banc de mesure de l'Ellipsomètre SpecEL2000-VIS.

II.3. Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie

Comme nous l'avons dit, l'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. On envoie sur un échantillon une onde lumineuse polarisée rectilignement, après réflexion la vibration est elliptique. L'ellipsométrie analyse l'ellipse issue du rapport des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire.

L'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres [1] :

- L'ellipticité : qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe.
- L'angle de rotation : entre le grand axe et l'axe de polarisation P, Δ est lié à cet angle de rotation

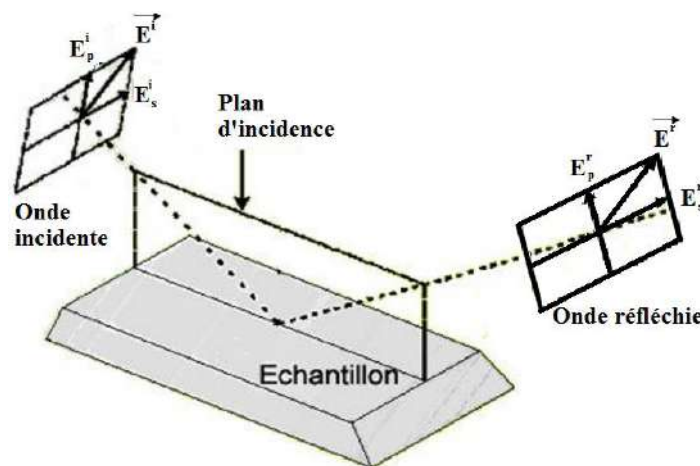


Fig. II.2 : Incidence sur une surface.

II.3.1. Définition des quantités physique :

Les différentes quantités physiques que nous allons employer dans les équations de l'ellipsométrie sont définies ci-dessous :

- E_p et E_s : amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon.
- $|E_p|$ et $|E_s|$: amplitudes indépendantes du temps des composantes P et S du rayon incident.
- ϵ_p et ϵ_s : phases indépendantes du temps des composantes P et S du rayon incident.
- R_p : coefficient de réflexion pour les composantes P du rayon incident et réfléchi.

- R_s : coefficient de réflexion pour les composantes S du rayon incident et réfléchi.

II.3.2. Coefficients de réflexion :

$$R_p = \frac{E'_p(t)}{E_p(t)} \quad (\text{II-1})$$

$$R_s = \frac{E'_s(t)}{E_s(t)} \quad (\text{II-2})$$

$$E(t) = |E|e^{j\omega t}e^{j\varepsilon} \quad (\text{II-3})$$

On peut écrire :

$$R_p = \frac{|E'_p|e^{j\omega t}e^{j\varepsilon'_p}}{|E_p|e^{j\omega t}e^{j\varepsilon_s}} \quad (\text{II-4})$$

$$R_s = \frac{|E'_s|e^{j\omega t}e^{j\varepsilon'_s}}{|E_s|e^{j\omega t}e^{j\varepsilon_s}} \quad (\text{II-5})$$

Ce qui, après simplification, nous donne:

$$R_p = \frac{|E'_p|e^{j(\varepsilon'_p - \varepsilon_p)}}{|E_p|} \quad (\text{II-6})$$

$$R_s = \frac{|E'_s|e^{j(\varepsilon'_s - \varepsilon_s)}}{|E_s|} \quad (\text{II-7})$$

Donc on peut écrire sous la forme :

$$R_p = |R_p|e^{i\sigma_p}$$

$$R_s = |R_s|e^{i\sigma_s}$$

Dont $|R_p|$ et $|R_s|$ sont les atténuations d'amplitude causées par la réflexion. σ_p et σ_s sont les différences de phase dues à la réflexion.

La polarisation de la lumière est influencée lorsque la lumière est réfléchiée par une interface. L'ellipsométrie utilise ce principe pour l'étude des surfaces ou des interfaces. Pour une incidence donnée. On définit les coefficients de réflexion comme étant le rapport entre l'intensité lumineuse réfléchiée et l'intensité lumineuse incidente [2].

II.3.3. Equations d'ellipsometrie :

R_p et R_s définis précédemment ne peuvent pas être mesurés séparément, mais leur rapport $\rho = \frac{R_p}{R_s}$ peut être mesuré par des méthodes ellipsométriques [3] en remplaçant R_p et R_s par leur expressions, on obtient :

$$p = \frac{\frac{|E'_s| e^{j(\varepsilon'_p - \varepsilon_p)}}{|E_p|}}{\frac{|E'_s| e^{j(\varepsilon'_s - \varepsilon_s)}}{|E_s|}} \quad (\text{II-8})$$

$$p = \frac{|E'_p| \cdot |E_s|}{|E_p| \cdot |E'_s|} e^{j(\varepsilon'_p - \varepsilon'_s)(\varepsilon_p - \varepsilon_s)} \quad (\text{II-9})$$

II.3.4. Interprétation des angles Ψ et Δ :

Les angles ellipsométriques Ψ ($0 < \Psi < 2\pi$) et Δ ($0 < \Delta < 2\pi$) sont liés aux paramètres de l'ellipse de polarisation obtenue après réflexion sur l'échantillon. L'angle Ψ traduit la modification de l'amplitude des composantes p et s du champ électrique incident qui est réfléchi sur l'échantillon. Il est défini par :

$$\tan \Psi_i = \frac{|E_p|}{|E_s|} \quad (\text{II-10})$$

$$\tan \Psi_r = \frac{|E'_p|}{|E'_s|} \quad (\text{II-11})$$

Avec :

$$\Delta_r = \varepsilon'_p - \varepsilon'_s \quad \text{et} \quad \Delta_i = \varepsilon_p - \varepsilon_s$$

Donc ρ devient :

$$p = \frac{\tan \Psi_r}{\tan \Psi_i} e^{j(\Delta_r - \Delta_i)} \quad (\text{II-12})$$

La polarisation lors d'une réflexion est caractérisée par les paramètres angulaires Ψ et Δ définis par le rapport des réflexions :

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (\text{II-13})$$

On aura à la fin l'équation de base d'**ellipsométrie** :

$$p = \tan\Psi e^{j\Delta} \quad (\text{II-14})$$

Cette équation permet de mettre en place les relations qui mènent au système d'équation à résoudre pour trouver les caractéristiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche à étudier). Cette couche peut être :

- Soit au contact de l'air (milieu ambiant).
- Soit prise entre des couches de caractéristiques différentes mais supposées connues.

II.4. Différents types d'ellipsomètre

II.4.1. Ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant PRPSE :

L'ellipsomètre PRPSE [4] a permis d'étudier avec succès les propriétés optiques de matériaux anisotropes. Pour effectuer une mesure avec cet ellipsomètre (voir figure II-3), il est nécessaire au préalable de procéder à un calibrage des différents éléments optiques par rapport au plan d'incidence.

Cet ellipsomètre calcule les angles ellipsométriques à partir du flux lumineux détecté. Le deuxième polariseur tournant à la vitesse angulaire Ω , le flux lumineux transmis est alors une fonction périodique de période $\frac{2\pi}{\Omega}$ et il peut être décomposé en série de Fourier.

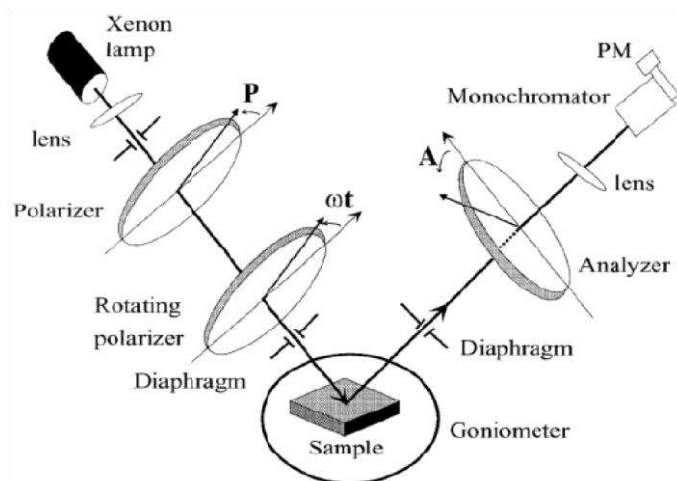


Fig II.3 : Schéma représentant les principaux éléments composant l'ellipsomètre PRPSE

II.4.1. Ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL :

Ce type d'ellipsometre, (voir figure II-4), la modulation de polarisation s'effectue à l'aide d'un modulateur photo-élastique. Le temps d'acquisition d'un spectre est d'environ cinq minutes, ce qui est de l'ordre de trois/quatre fois plus rapide qu'une mesure effectuée avec le PRPSE pour la même gamme spectrale.

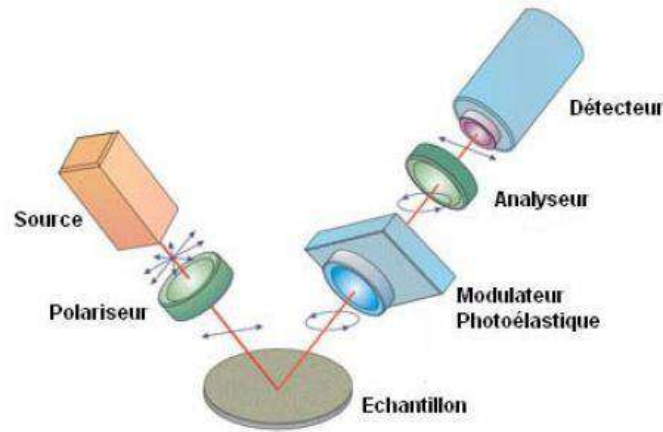


Fig II.4 : Schéma représentant les principaux éléments de l'ellipsomètre UVISEL

II.4.2. Ellipsometre à annulation (ou extinction) :

Ce type (voir figure II-5), fonctionne avec l'analyse du faisceau lumineux réfléchi en recherchant son minimum par extinction du signal pour effectuer une mesure angulaire. L'extinction du flux se fait par l'analyseur quand la lame de quart d'onde est orientée de façon à transformer la polarisation elliptique en une polarisation rectiligne. Cette technique ne permet pas d'effectuer des mesures à plusieurs longueurs d'ondes et elle est lente.

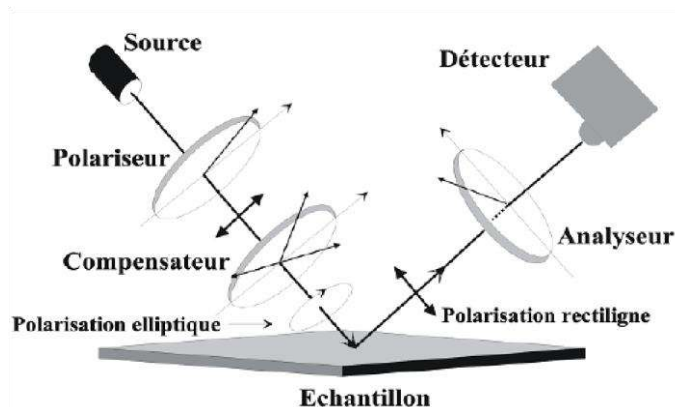


Fig II.5 : Schéma représentant un ellipsomètre à extinction.

II.4.3. Ellipsomètre à élément tournant :

Ce type d'ellipsometre est basé sur la modification de l'état de polarisation du faisceau lumineux avec un élément tournant et une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique

du système. Cette rotation est effectuée soit par polariseur, soit par compensateur ou analyseur (voir figure II-6). Donc on site deux types d'ellipsomètres à éléments tournants :

- Ellipsomètre à analyseur ou polariseur tournant
- Ellipsomètre à compensateur tournant.

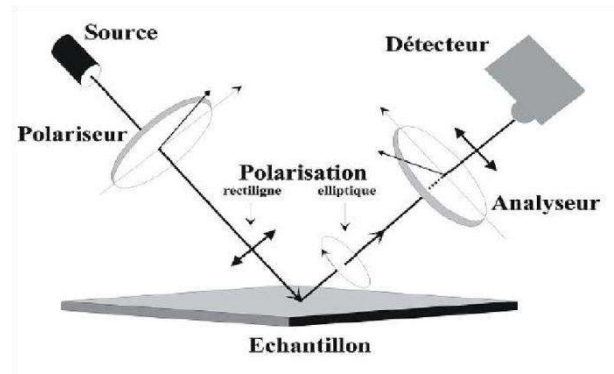


Fig II.6 : Schéma représentant un ellipsomètre à élément tournant.

II.5. Théorie d'ellipsométrie

II.5.1. Cas substrat/air :

Dans ce cas, on a une onde plane de longueur d'onde λ , qui réfléchit sur une interface plane séparant deux milieux semi infini. Donc le milieu à étudier est un matériau isotrope d'indice complexe \tilde{n}_1 (voir figure II.7). Il est défini par sa partie réelle n_1 et sa partie imaginaire k_1 l'indice optique du milieu. Avec n indice de réfraction et k_1 , le coefficient d'extinction.

$$\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1 \quad (\text{II-15})$$

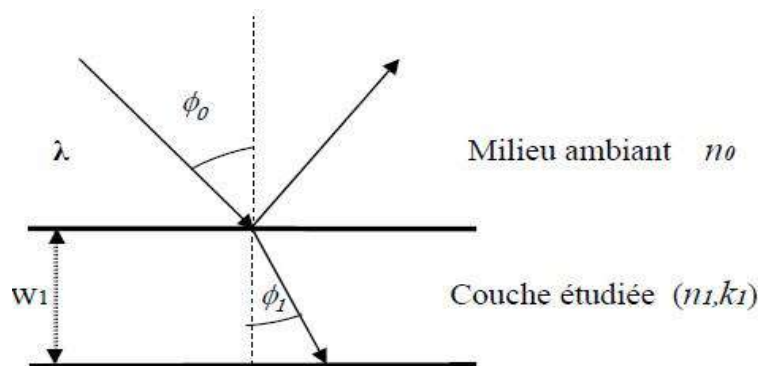


Fig. II.7 : Réflexion d'une onde sur une surface.

L'axe de propagation de l'onde incidente et la normale à la surface du matériau sont définis comme plan d'incidence. Les ondes P et S sont les ondes polarisées rectilignement selon les directions P ou S . Φ_1 est l'angle du faisceau réfracté dans le matériau et Φ_0 est l'angle d'incidence, on a aussi l'indice de réfraction du milieu ambiant n_0 .

Les angles et les indice sont reliés par la loi de Snell Descartes :

$$n_0 \sin \Phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \Phi_1 \quad (\text{II-16})$$

Ces équations permettent d'exprimer les composantes du champ réfléchi (E'_p, E'_s) et celles du champ transmis (E_{tp}, E_{ts}) en fonction des composantes du champ incident (E_p, E_s):

- Coefficient de réflexion :

$$r_{01p} = \frac{E'_p}{E_p} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \Phi_1} \quad (\text{II-17})$$

$$r_{01s} = \frac{E'_s}{E_s} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_1} \quad (\text{II-18})$$

- Coefficient de transmission :

$$t_{01p} = \frac{E_{tp}}{E_p} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \Phi_1} \quad (\text{II-19})$$

$$t_{01s} = \frac{E_{ts}}{E_s} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + 1 \cos \Phi_1} \quad (\text{II-20})$$

D'un autre côté, la réflexion ellipsométrique est basée sur la mesure des états de polarisation de l'onde réfléchie et de l'onde incidente. A travers cette mesure on peut déterminer le rapport des coefficients de Fresnel de réflexion relatifs à la polarisation P et S :

$$p = \frac{r_{01p}}{r_{01s}} \quad (\text{II-21})$$

On remplace r_{01p} et r_{01s} dans l'expression de p par leurs expressions (II-17-18), et aussi utiliser la loi de Snell-Descartes de l'équation (II-16), on peut exprimer l'indice complexe de la surface en fonction de p [5]:

$$\tilde{n}_1 = \tilde{n}_0 \sin \Phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-p}{1+p} \right)^{1/2} \tan \Phi_0 \right]^{1/2} \quad (\text{II-22})$$

II.5.2. Cas substrat-film-air :

Cette structure est constituée d'un substrat d'indice \tilde{n}_2 recouvert par un film d'indice \tilde{n}_1 , on a aussi une incidence Φ_0 sur la couche à étudier, qui cause des réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche substrat ainsi qu'un déphasage δ dont l'expression est [5]:

$$\delta = \frac{2\pi \tilde{n}_1 w_1 \cos \Phi_1}{\lambda} \quad (\text{II-23})$$

$$\cos\phi_1 = \left(\frac{\tilde{n}_1 - n_2 \sin^2 \phi_0}{\tilde{n}_1} \right)^{1/2} \quad (\text{II-24})$$

La réponse du système est due aux réflexions aux interfaces couche/air et couche substrat, donc la réponse du système est caractérisée par les paramètres n_1 et k_1 et l'épaisseur w_1 . Dans ce cas on a deux possibilités :

- Soit on connaît parfaitement l'épaisseur de la couche, on a donc deux paramètres ; $\tan\psi$, $\cos\Delta$ pour deux inconnues n_1 et k_1
- Soit on ne connaît pas l'épaisseur de la couche, on a alors un système à résoudre du type $\tan\psi = f(n_1, k_1, w_1)$ et $\cos\Delta = f(n_1, k_1, w_1)$.

La figure suivante montre ce qu'on vient de parler

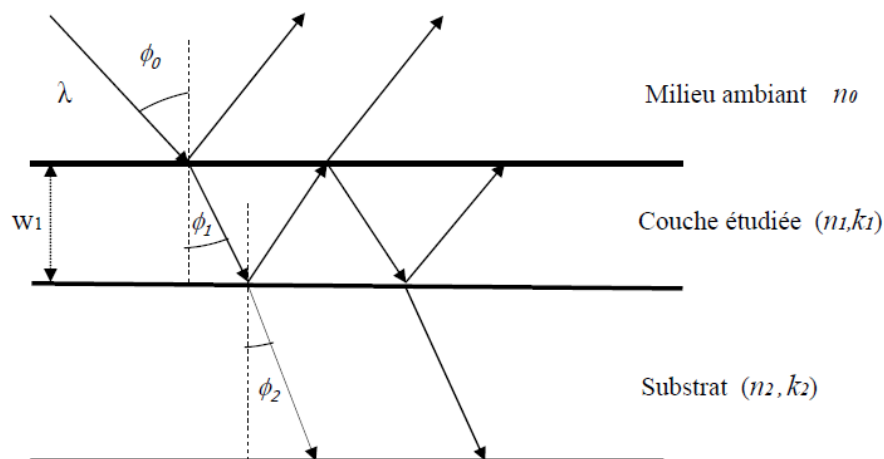


Fig II.8 : Réflexion sur une surface recouverte par un film.

La couche j et la couche $j-1$ sont exprimées par les équations de continuité des champs électrique et magnétique, qui permette d'exprimer les coefficients de Fresnel relatifs [6].

Qui s'écrivent :

$$r_{jp} = \frac{\tilde{n}_j \cos \phi_{j-1} - \tilde{n}_{j-1} \cos \phi_j}{\tilde{n}_j \cos \phi_{j-1} + \tilde{n}_{j-1} \cos \phi_j} \quad (\text{II-25})$$

Avec $j = 1$ ou 2

$$r_{js} = \frac{\tilde{n}_{j-1} \cos \phi_{j-1} - \tilde{n}_j \cos \phi_j}{\tilde{n}_{j-1} \cos \phi_{j-1} + \tilde{n}_j \cos \phi_j} \quad (\text{II-26})$$

Les angles ϕ_j sont calculés à partir de la loi de Snell-Descartes on a :

$$n_0 \sin(\phi_0) = \tilde{n}_j \sin(\phi_j) \quad (\text{II-27})$$

L'onde réfléchie et comme l'onde transmise sont une somme infinie des rayons élémentaires [6] :

$$R_p = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} \cdot r_{2p} e^{-2i\delta}} \quad (\text{II-28})$$

$$R_s = \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s} \cdot r_{2s} e^{-2i\delta}} \quad (\text{II-29})$$

$$p = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (\text{II-30})$$

Après simplification, on aura :

$$p = \frac{r_{1p} \cdot r_{2p} \cdot e^{-2j\delta}}{1 + r_{1p} \cdot r_{2p} \cdot e^{-2j\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1s} \cdot r_{2s} \cdot e^{-2j\delta}}{r_{1s} + r_{2s} \cdot e^{-2j\delta}} \quad (\text{II-31})$$

Après simplification on obtient :

$$(\rho \cdot r_{1p} \cdot r_{2s} \cdot r_{2p} - r_{1s} \cdot r_{2p} \cdot r_{2s})(e^{-2j\delta})^2 + \quad (\text{II-32})$$

$$(\rho \cdot r_{2s} + \rho \cdot r_{1s} \cdot r_{1p} \cdot r_{2p} - r_{1p} \cdot r_{1s} \cdot r_{2s} - r_{2p})e^{-2j\delta} + \rho \cdot r_{1s} = 0$$

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} = \rho(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, w_1, \phi_0, \lambda) \quad (\text{II-33})$$

II.5.3. Cas d'un système multicouche :

Un système multicouche est constitué d'un empilement de m couches d'épaisseur d_j et d'indice optique, les expressions des coefficients de réflexion peuvent être déduites de manière similaire à celle décrite dans le cas précédent (système substrat-film/air). Cependant, les expressions mathématiques deviennent très longues et complexes.

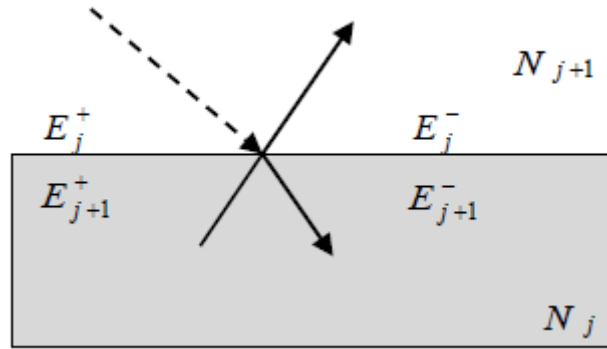


Fig II.9 : Réflexion d'un rayon sur une structure multicouche.

Pour des mesures ellipsométriques, on utilise deux types de matrices : les matrices dites interfaces qui traduisent la continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques aux interfaces séparant couches, et les matrices dites propagations qui définissent la linéarité des champs qui se propagent à différentes profondeurs dans la structure stratifiée. Ces calculs sont basés sur des champs incident (E_0^+) et réfléchi (E_0^-) dans le milieu ambiant avec le champ transmis dans le substrat (E_{m+1}^+).

$$\begin{bmatrix} E_j^+(0) \\ E_j^-(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\beta}{2}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_j^+(D) \\ E_j^-(D) \end{bmatrix} = C_j \begin{bmatrix} E_j^+(D) \\ E_j^-(D) \end{bmatrix} \quad (\text{II-34})$$

La multiplication proche en proche des matrices interfaces et propagations peut décrire les champs incidents (E_0^+) et réfléchis (E_0^-) en fonction du champ transmis dans le substrat (E_{m+1}^+) :

$$\begin{bmatrix} E_j^+(0) \\ E_j^-(0) \end{bmatrix} = I_{01} C_1 I_{01} C_0 \dots I_{L,L+1} \cdot \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-35})$$

$E_{m+1}^- = 0$, avec l'hypothèse qu'aucune réflexion ne se produit dans le substrat.

II.6. Théorie des milieux effectifs

Les premières théories remontent au XIX^e siècle et sont dues à Mossoti, Maxwell, Lorentz ou encore Bruggeman. La théorie des milieux effectifs représente un outil indispensable pour déterminer la réponse optique d'une couche composée d'un mélange microscopique de différents matériaux ayant une sensibilité dans le volume et une rugosité de surface. La caractérisation d'un milieu non homogène par ses fonctions diélectriques est très complexe, puisqu'on doit connaître l'argument géométrique exact des constituants du matériau [7]. On peut appliquer la théorie des milieux effectifs lorsque la dimension des

inclusions dans une phase hôte est plus petite que la longueur d'onde d'analyse. Modéliser une couche suffit de connaître son indice et son épaisseur. Généralement les données fournies correspondent à des matériaux homogènes pris comme référence. Quand le matériau étudié est un mélange de plusieurs matériaux ou bien, à cause de la méthode de dépôt, sa densité est différente de celle du matériau de référence, on peut calculer son indice à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA : Effectif Medium Approximation). Pour un mélange de L matériaux de fonctions diélectriques propres ε_n , l'approximation du milieu effectif s'écrit :

$$\sum_{n=1}^L f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon}{\varepsilon_n + 2\varepsilon} = 0 \quad (\text{II-36})$$

II.6.1. Modèle de Maxwell-Garnett (MG) :

Ce modèle suppose l'inclusion d'un matériau dans un milieu hôte h . Il se limite à des inhomogénéités granulaires bien séparées et réparties en faible proportion dans le milieu continu de l'hôte. Pour un réseau cubique de maille cristallographique a , d'atomes de polarisabilité α et de concentration volumique $N = a^{-3}$, permet d'obtenir l'équation Clausius-Mossotti [30]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{II-37})$$

Le milieu effectif étudié de fonction diélectrique ε , est constitué de la phase A de fonction diélectrique ε_A , qui entoure la phase B de fonction diélectrique ε_B . Figure(6)

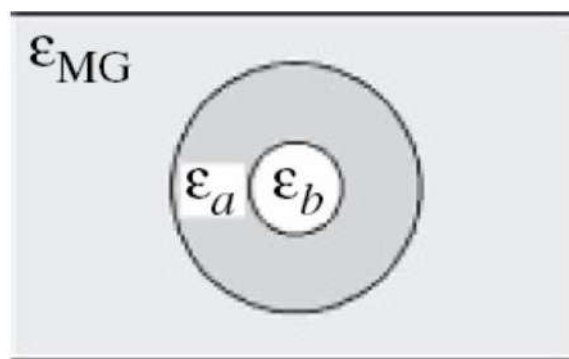


Fig II.10 : La théorie de Maxwell Garnett (MGT).

La fonction diélectrique de ce mélange, en supposant que $n_A = n_h$, est :

$$\frac{n - n_h}{n - 2n_h} = f_A \frac{n_A - n_h}{n_A + 2n_h} f_B \frac{n_B - n_h}{n_B + 2n_h} \quad (\text{II-38})$$

La formule de Maxwell Garnett datée en 1904 est [30] :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon - 2\varepsilon_A} = (1 - f_A) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} \quad (\text{II-39})$$

Dont f_A et $(1-f_A)$ sont respectivement les fractions volumique des phases A et B. En réalité, c'est difficile de décider lequel des composants devraient être considéré comme le matériau hôte. Donc le modèle de Maxwell-Garnett est incertain pour les concentrations des inclusions à 50% [8,9].

II.6.2. Modèle de Bruggeman :

Ce modèle demeure, à ce jour, l'approximation de milieu effectif la plus employée dans les analyses ellipsométriques. Il peut traiter le problème posé dans la théorie de Maxwell-Garnett, dans le modèle de Bruggeman l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée.

On suppose que le matériau est formé par un mélange aléatoire de phases séparées. Ce qui suppose que le mélange de matériau 1 et le matériau 2 est le milieu effectif [10] (voir figure II.10).

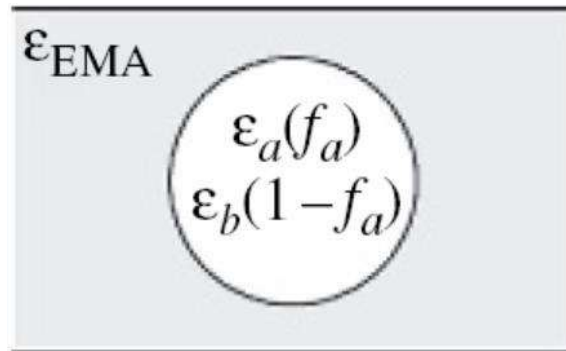


Fig II.11 : L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA).

On considérant que la constante diélectrique du vide $\varepsilon_0=1$, la théorie de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman sera dérivée de la relation de Clausius-Mossotti [7]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{II-40})$$

Si on a un milieu hétérogène constitué par le mélange de deux phases A et B de polarisabilité respectives α_A et α_B , l'équation précédente devienne :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_A \alpha_A + N_B \alpha_B) \quad (\text{II-41})$$

On peut réécrire les deux dernières équations pour obtenir l'équation de Lorentz-Lorenz [11]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_A \frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} + f_B \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \quad (\text{II-42})$$

Dans le cas où Le milieu hôte n'est plus considéré comme le vide ($\varepsilon_0 = 1$), il a donc sa propre fonction diélectrique ε_h .

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_h}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_h} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_h}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_h} \quad (\text{II-43})$$

Lorsque ce milieu composite comporte des inclusions de plusieurs types différents alors l'expression de Bruggeman, plus communément appelée approximation du milieu effectif [12] :

$$\sum_i f_i \cdot \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} = 0 \quad (\text{II-44})$$

II.7. Méthode de régression

Après avoir présenté la technique d'ellipsométrie, ses caractérisations et sa théorie, et aussi présenter la théorie des milieux effectifs et ses types. Nous utiliserons ici l'approche de Bruggeman sur les films minces de SiO_xN_y qu'on a parlé dans le premier chapitre. On va calculer des spectres expérimentaux et les comparer avec les spectres théoriques, et ce travail ce fait avec une fonction d'erreur X^2 qui est la somme des carrés des différences entre les valeurs ellipsométriques expérimentales et les valeurs théoriques calculées par le modèles choisi. Cette fonction est exprimée par :

$$X^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (\tan \Psi_{exp}^i - \tan \Psi_{th}^i)^2 + (\cos \Delta_{exp}^i - \cos \Delta_{th}^i)^2 \quad (\text{II-45})$$

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la technique de caractérisation d'ellipsométrie, ainsi que les étapes qui conduisent aux équations d'ellipsométrie. Après on a vu la théorie

d'ellipsométrie, et on l'a minimisé dans deux cas importants :-substrat/air, et –substrat-film/air.

Ensuite on a présenté la théorie des milieux effectifs, notre étude est limitée à ces deux théories : celle de Maxwell Garnett et celle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman, chaque méthode est expliquée par ses équations. A la fin on a vu la méthode de régression qui englobe et rassemble les étapes précédentes.

References

- [1] **Azzem R. M. A. & Bashra N. M. in**, « *Ellipsometry and Polarized light* » Amsterdam; North Holland publishing Company (1977)
- [2] **Mechet. Eugene**, « *Optique* », 4ième édition, ISBN 27440-7063-7 p 342 à 343, 120 à 121 (2005).
- [3] **J. J. Pedroviejo Poyatos**, « *Films de silicium déposé par LPCVD à partir de disilane : Mécanisme de dépôts, propriétés et aptitude à la réalisation de transistors sur films minces* » Thèse de Doctorat de L'Université Paul Sabatier de Toulouse France, (1993).
- [4] **A. En Naciri, L. Broch, L. Johann, and R. Kleim**. « *Thin Solid Films* », 406 (1-2) :103, 2002.
- [5] **M. Malin and K. Vedam**, « *Generalized Ellipsometric method for the determination of all the optical constants of the system: optically absorbing film or an absorbing substrate* » Surface science 56 (1976) p 49-63
- [6] **A. Vapaille**, « *Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteur* » (Dunod) p 515 à 532.
- [7] **J.C. Maxwell Garnett**, « *Colours in metal glasses and in metallic films* » Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203, (1904), pp. 38-420.
- [8] **P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A.A. Sorokin, V.E. Semenov, D. Dadon, L.P. Martin, M. Rosen**, « *Dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries* » J. Appl. Phys. 80 (7), (1 October 1996), pp. 3992-4000.

- [9] **B. Michel, A. Lakhtakia**, «*On the application of the strong property fluctuation theory for homogenizing chiral-in-chiral composites*» J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) pp.1431–1440.
- [10] **L. Jalabert**, «*Ingénierie de grille pour application à la micro-électronique MOS sub-Micronique* » Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier -Toulouse III (2001).
- [11] **M.T. Prinkey, A. Lakhtakia, B. Shanker**, «*On the extended Maxwell-Garnett and the Extended Bruggeman approaches for dielectric-in-dielectric composites*» Optik 96 No.1, (1994), pp. 25-30.
- [12] **H. Fujiwar**, «*Spectroscopic Ellipsometry* » Japanese Edition, Copyright 2003, ISBN 4 62107253 6 Pages 45 - 206.

Chapitre III

Résultats de caractérisation
des films minces de
SiO_xN_y:H par ellipsométrie

Résultats de caractérisation des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuits par ellipsométrie

III.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, dans le but d'apporter une meilleure compréhension des caractéristiques optiques et de mieux contrôler le procédé de recuit de ce type de matériaux. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le modèle optique utilisé pour décrire le comportement optique de nos films : l'approximation des milieux effectifs (modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman). Enfin, nous discuterons et donnerons une interprétation des principaux résultats obtenus.

III.2. Description du modèle utilisé

Dans le cadre de cette étude, on commence tout d'abord par la mesure des angles ellipsométriques Ψ et Δ , puis on choisit un modèle de dispersion pour remonter aux grandeurs optiques, l'épaisseur et la composition des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Le système optique que nous avons proposé pour modéliser la réponse optique de chaque échantillon est illustré sur la figure III.1. Il représente ici le cas d'un système multicouches : substrat-film-rugosité-air.

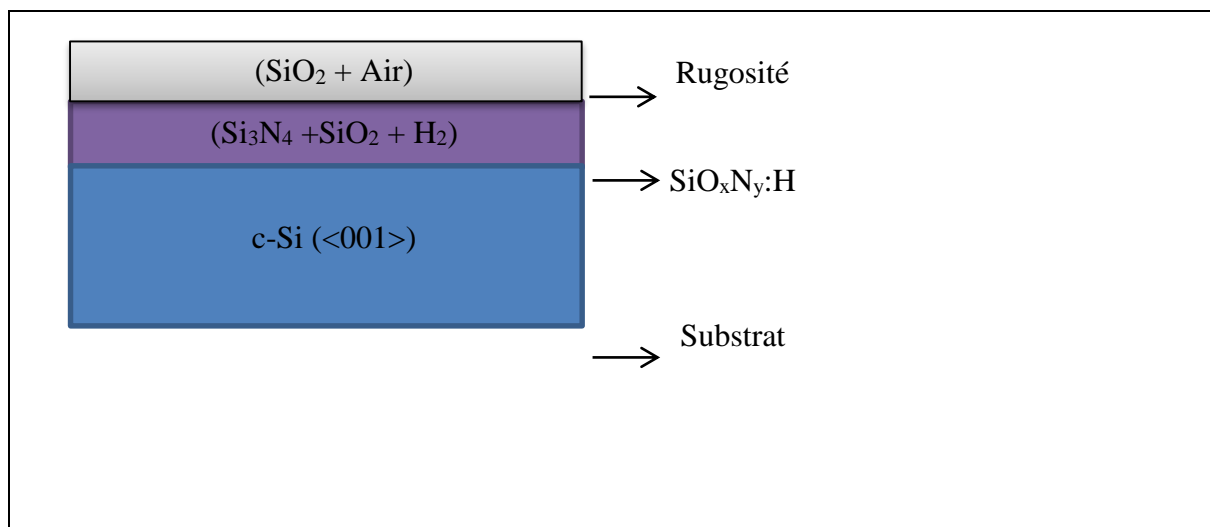


Fig. III.1 : Schéma du modèle utilisé pour le traitement des mesures par ellipsométrie.

L'idée de base est de considérer les films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ comme des couches homogènes possédant un indice optique calculé en se servant de la théorie de Maxwell Garnett, et en considérant ses couches comme un mélange de : oxyde de silicium (SiO_2), nitrure de

silicium stœchiométrique (Si_3N_4) et de l'hydrogène (H_2) dans les différentes fractions volumiques. Dans tous les cas, le substrat est du silicium monocristallin orienté $\langle 001 \rangle$ d'épaisseur infinie, c'est le paramètre demeurant constant durant la procédure de frittage. L'effet de la rugosité a été pris en considération afin d'optimiser les résultats de la modélisation. Pour cela, nous avons supposé l'existence d'une « surcouche » composée de 50% de vide et 50% de SiO_2 dont l'épaisseur n'excède pas 10 nm.

III.3. Application de la théorie de Maxwell Garnett au $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$

En utilisant l'équation (II-38) pour introduire les indices complexes dans la formule de Maxwell-Garnett, on obtient :

$$\frac{n^2 - n_h^2}{n^2 + 2n_h^2} = f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_h^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \frac{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - n_h^2}{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{H}_2} \frac{n_{\text{H}_2}^2 - n_h^2}{n_{\text{H}_2}^2 + 2n_h^2} \quad (\text{III-1})$$

Avec

$$f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} + f_{\text{H}_2} = 1$$

Dont n_h est l'indice de réfraction du milieu hôte, et f_{SiO_2} , $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, f_{H_2} sont respectivement les fractions volumiques de SiO_2 , Si_3N_4 et de l' H_2 , et n_{SiO_2} , $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, n_{H_2} sont respectivement leurs indices de réfractons. Dans le modèle de MG, le milieu hôte est identique à l'une des phases qui compose le mélange SiO_xN_y .

III.4. Application de la théorie de Bruggeman à la rugosité

En utilisant l'équation (II-44) pour introduire les indices complexes dans la formule de Bruggeman, on obtient :

$$\sum_i f_i \frac{n_i^2 - n_h^2}{n_i^2 + 2n_h^2} = 0 \quad (\text{III-2})$$

$$f_{\text{air}} \frac{n_{\text{air}}^2 - n_h^2}{n_{\text{air}}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_h^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_h^2} = 0 \quad (\text{III-3})$$

Avec

$$f_{\text{air}} + f_{\text{SiO}_2} = 1$$

n_{h} est l'indice de réfraction du milieu hôte, et $f_{\text{air}}, f_{\text{SiO}_2}$ sont respectivement les fractions volumiques de l'air et de SiO_2 , et $n_{\text{air}}, n_{\text{SiO}_2}$ sont respectivement leurs indices de réfractons.

III.5. Stœchiométrie des films

Il est important de contrôler la composition en atomes d'oxygène, pour bien améliorer les propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y . Cette étude concerne la détermination du rapport des concentrations atomiques ou les stœchiométries des films par les rapports suivant :

$$x = \frac{[O]}{[Si]} = \frac{f_{\text{SiO}_2} \cdot [O]_{\text{SiO}_2}}{f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III-4})$$

$$y = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III-5})$$

Ou $[O]_{\text{SiO}_2}, [Si]_{\text{SiO}_2}, [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ sont respectivement les concentrations atomiques des éléments O, N et Si dans un matériau d'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium.

$$-[O]_{\text{SiO}_2} = 4.5 \cdot 10^{22} \text{at/cm}^3$$

$$-[Si]_{\text{SiO}_2} = 2.25 \cdot 10^{22} \text{at/cm}^3$$

$$-[N]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 4.8 \cdot 10^{22} \text{at/cm}^3$$

$$-[Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3.6 \cdot 10^{22} \text{at/cm}^3$$

III.6. Organigramme

La figure (III.2) représente l'organigramme des phases successives de notre travail de modélisation, basé sur les théories de Maxwell Garnett et Bruggeman, en utilisant le programme MATLAB.

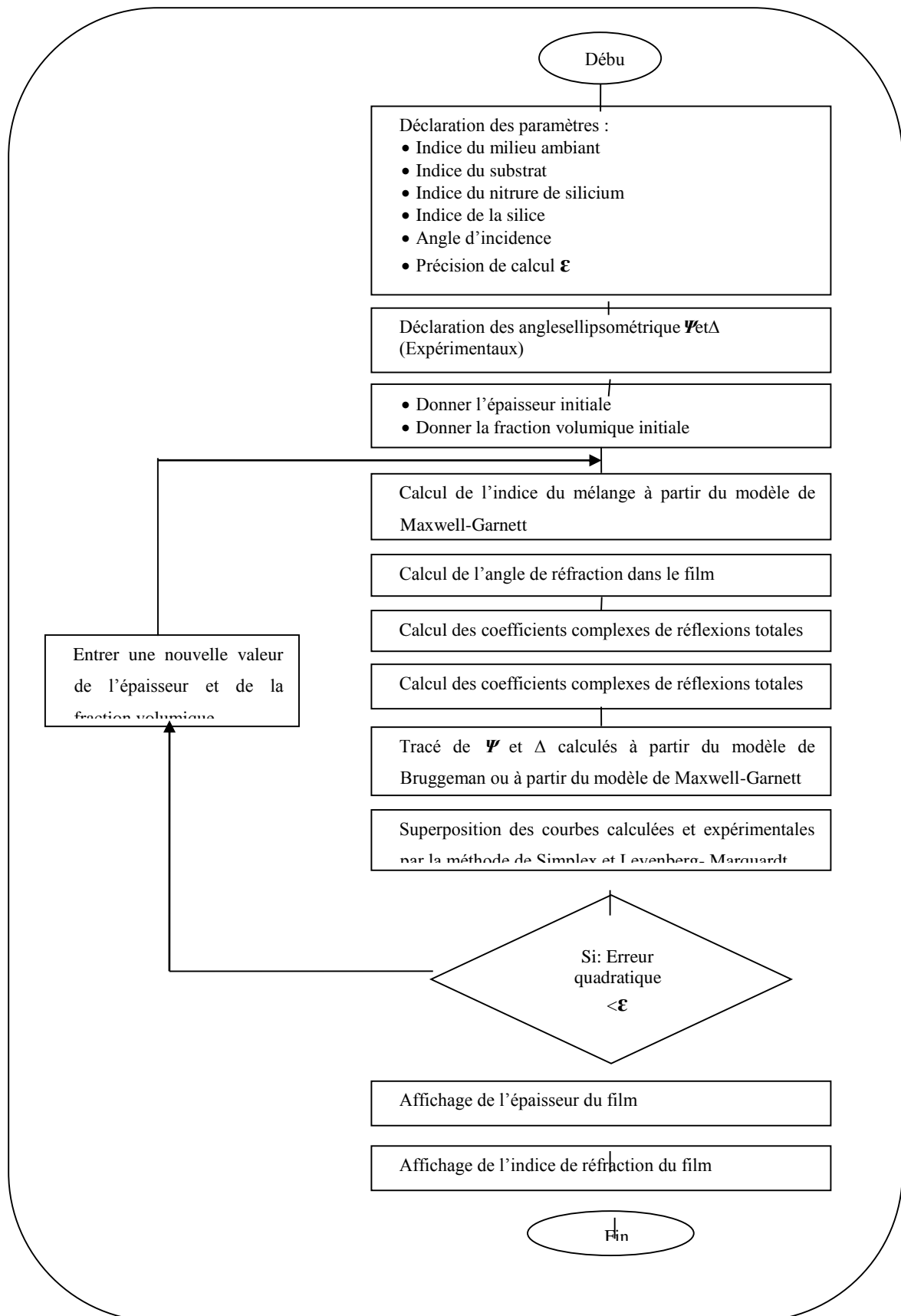


Fig. III.2 : Organigramme de calcul des angles ellipsométriques et de la superposition des courbes théoriques et expérimentales

III.7. Résultats et discussion

Les résultats obtenus concernent les paramètres ellipsométriques tels que les indices de réfraction et les épaisseurs des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Ils seront déterminés à partir d'une bonne superposition entre des angles ψ et Δ ellipsométriques expérimentaux et théoriques, puis étudiés en fonction de la température de recuit.

III.7.1. Superposition des spectres :

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, on va analyser cinq échantillons traités thermiquement aux différentes températures de recuit de 200 à 1000°C. Les figures (III-3-7) montrent une bonne superposition entre les spectres expérimentaux et théoriques obtenus par les modèles de MG et BEMA. La qualité de l'ajustement est liée directement à la valeur de l'erreur quadratique, connue aussi sous le nom de Mean Squar error ($\chi^2 = \text{MSE}$). Nous avons constaté que, la reproduction des profils expérimentaux a été réalisée avec un écart inférieur à 10^{-5} ($\text{MSE} < 10^{-5}$). Cet écart nous a permis de valider les modèles employés dans cette étude ainsi que de regrouper l'ensemble des paramètres recherchés. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans le tableau III. 1 qui regroupe les valeurs de l'indice de réfraction et des épaisseurs obtenues par le modèle de MG, et celles des fractions volumiques et de la rugosité des films estimées par les modèles MG et BEMA, respectivement.

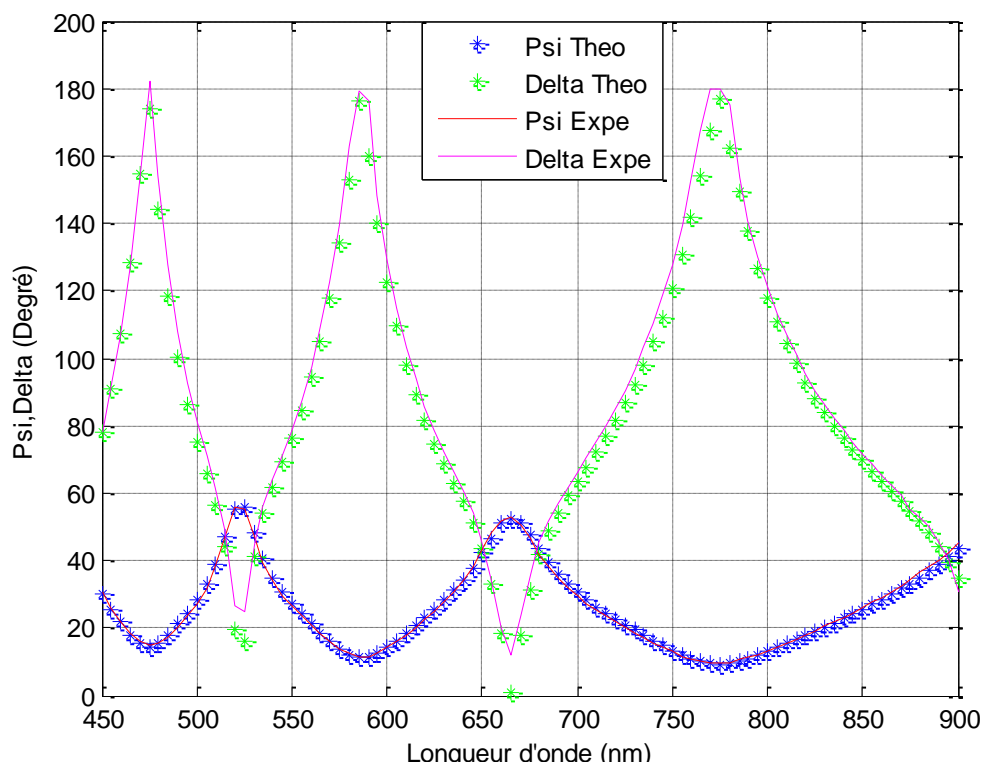


Fig III.3 : *Superposition des spectres expérimentaux et théoriques du film mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ avant recuit.*

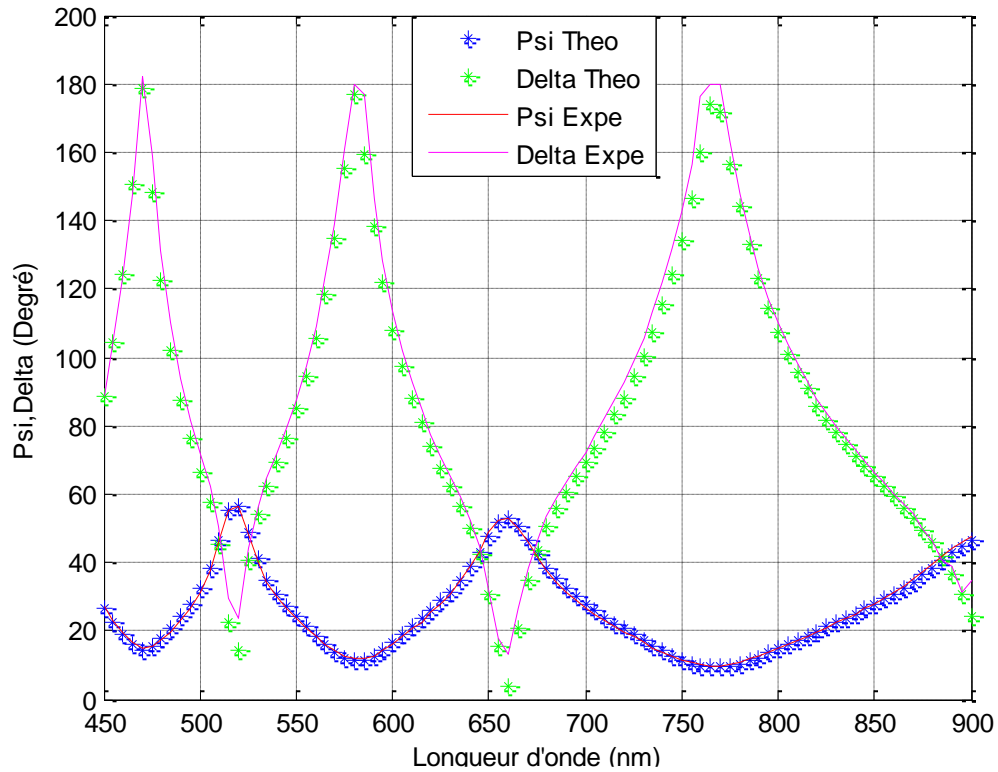


Fig. III.4 : *Superposition des spectres expérimentaux et théoriques d'un film mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuit à 400°C.*

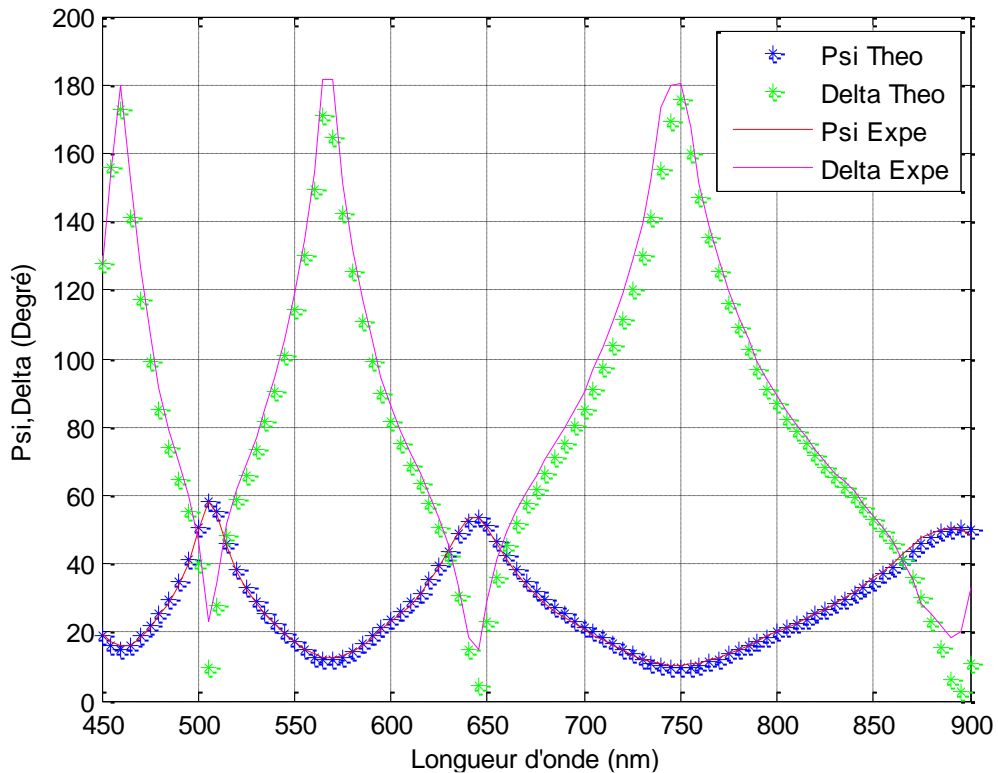


Fig. III.5 : *Superposition des spectres expérimentaux et théoriques d'un film mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuit à 600°C.*

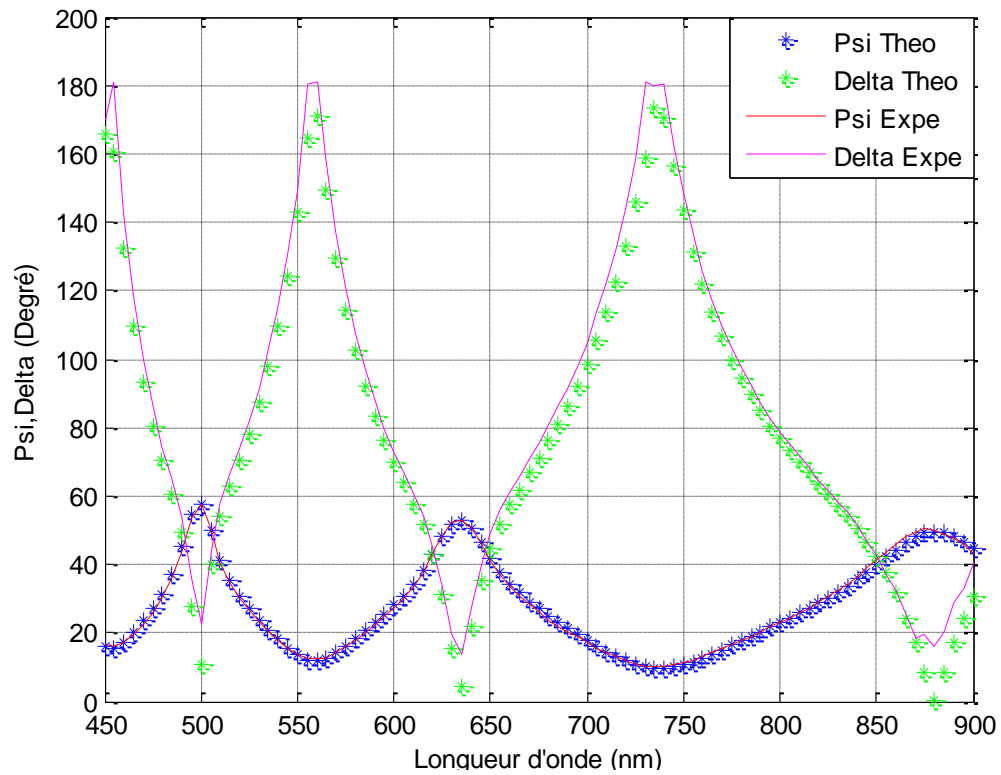


Fig. III.6 : Superposition des spectres expérimentaux et théoriques d'un film mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuit à 800°C.

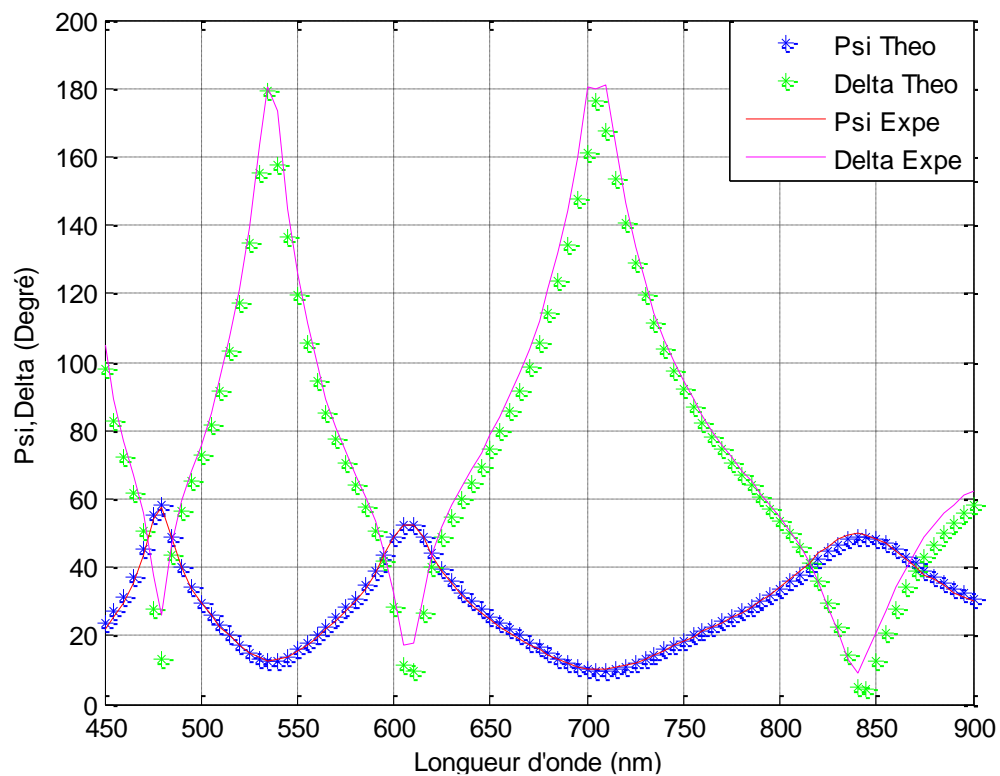


Fig. III.7 : Superposition des spectres expérimentaux et théoriques d'un film mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuits à 1000°C.

Tableau III.1 : Valeurs des caractéristiques des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ recuits obtenues par les deux modèles, MG et Bruggeman.

Echantillons	T(°C)	f(%) SiO ₂	f(%) Si ₃ N ₄	f(%) H ₂	w(nm)	d(n m)	n ₈ 30	MSE
S1	200	7.84	79.36	12.80	732.30	2.5	1.8 365	3.633×10^{-6}
S2	400	11.3 6	77.74	10.90	725.94	2.6	1.8 357	3.208×10^{-6}
S3	600	15.7 3	75.17	9.10	712.22	1.7	1.8 29	5.574×10^{-6}
S4	800	17.3 5	75.75	6.90	694.63	1.5	1.8 418	5.797×10^{-6}
S5	1000	19.5 4	75.96	4.5	659.12	1.5	1.8 533	4.637×10^{-6}

III.7.2. Effet de la température de recuit sur les fractions volumiques de SiO₂ et Si₃N₄:

La figure (III.8) illustre la variation des fractions volumiques de SiO₂ et Si₃N₄ en fonction de la température de recuit.

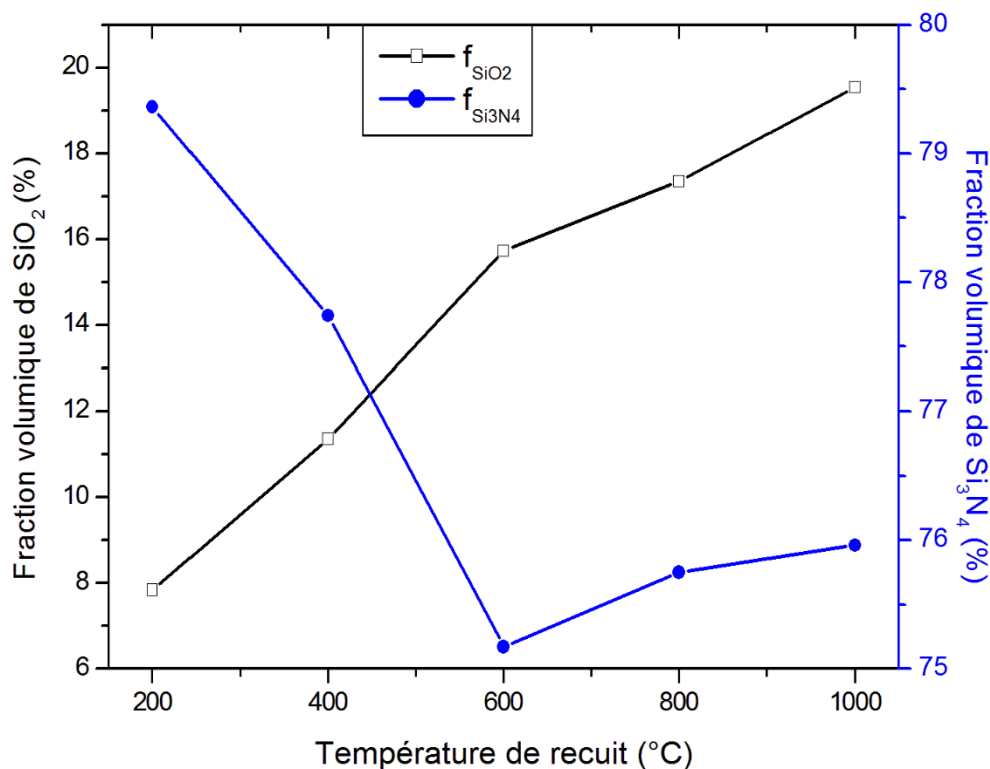


Fig. III.8 : Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction de la température de recuit.

Cette figure montre, une croissance graduelle de la fraction volumique de SiO_2 des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, une diminution progressive de la fraction volumique de Si_3N_4 , est observée. Ceci peut être expliqué par une diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote dans les liaisons Si-N et Si-H. Notons que la fraction volumique de Si_3N_4 augmente légèrement à partir de 600°C de recuit. Ceci est très difficile à expliquer peut être un artefact de mesure ou l'inhomogénéité des couches élaborés.

III.7.3. Effet de la température de recuit sur la fraction volumique de H_2 :

La variation de la fraction volumique de l'hydrogène dans films mince de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la température de recuit est illustrée sur la figure (III.9). La courbe tracée sur cette figure, montre que la fraction volumique de l'hydrogène décroît progressivement de 12.80% à 4.5% lorsque la température de recuit croit de 200 à 1000°C . Ce résultat peut être attribué à la désorption de l'hydrogène.

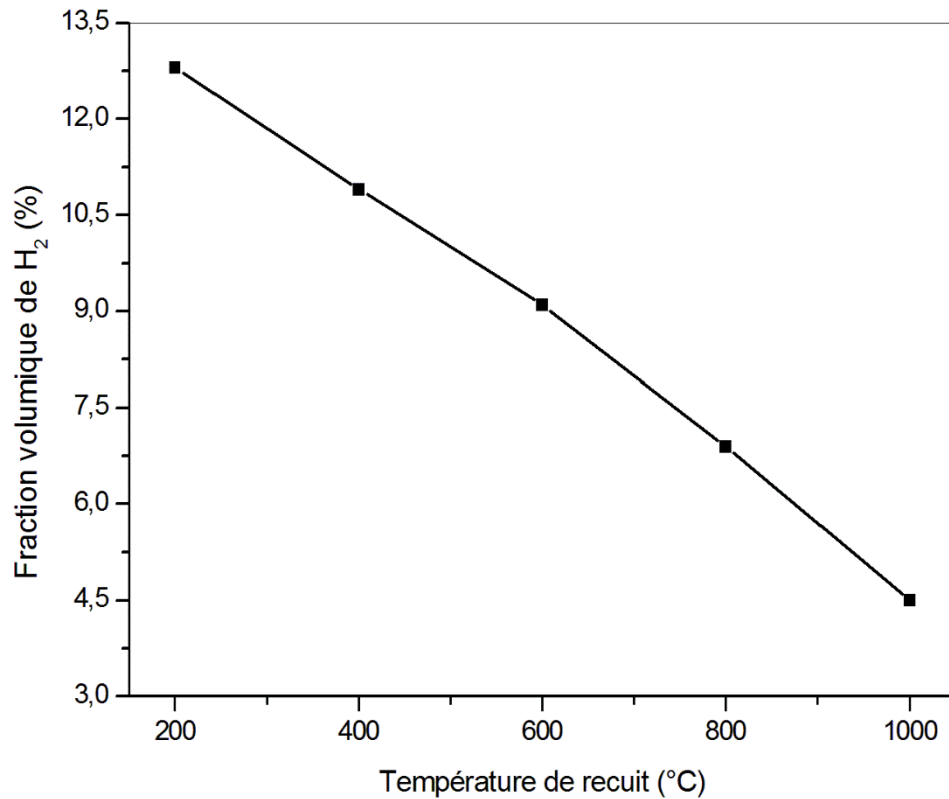


Fig. III.9 : Fraction volumique de H_2 en fonction de la température de recuit.

III.7.4. Effet de la température de recuit sur l'épaisseur des films :

La figure (III.10) présente la variation de l'épaisseur des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la température de recuit. Cette figure montre une diminution presque linéaire de l'épaisseur à partir de 732.30 nm à 659.12 nm lorsque la température de recuit croît de 200 à 1000°C. On peut expliquer ça par l'effet de la densification du matériau $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ causé par la désorption de l'hydrogène et l'enlèvement des micro-vides.

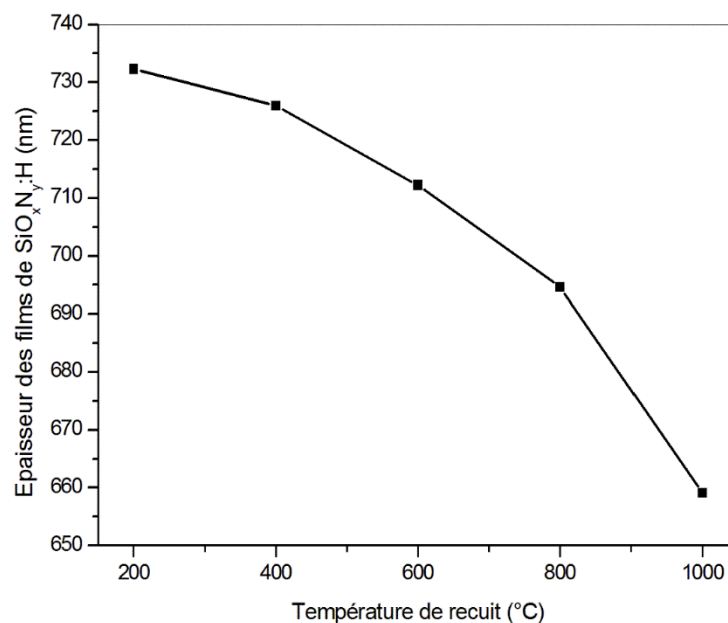


Fig. III.10 : Epaisseur des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la température de recuit.**III.7.5. Effet de la température sur l'indice de réfraction des films :**

La figure (III.11) illustre l'effet de la température sur les profils de l'indice de réfraction (n) des films $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ calculé par la méthode de Maxwell-Garnett avant et après recuit. On remarque que l'indice de réfraction se déplace progressivement quand la température de recuit croît de 200 à 1000°C. Ce résultat peut être expliqué par le changement de la composition des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ (fractions volumiques de H_2 , SiO_2 et Si_3N_4) en augmentant la température de recuit.

La figure (III.12) représente l'effet de la température de recuit sur l'indice de réfraction n à une longueur d'onde de 830 nm. A partir de cette figure, on remarque qu'il y a deux étapes dans le processus thermique :

- Pour une température inférieure à 600°C, nous remarquons une décroissance graduelle de l'indice de réfraction des films lorsque la température de recuit croît de 200 à 600°C. On peut expliquer ce phénomène par une forte diminution de la fraction volumique de Si_3N_4 avec la température.

- Pour une température supérieure à 800°C, nous remarquons une croissance progressive de l'indice de réfraction quand la température de recuit augmente de 600°C à 1000°C. Ce résultat peut être expliqué par une forte diminution de la fraction volumique de l'hydrogène avec la température de recuit élevée.

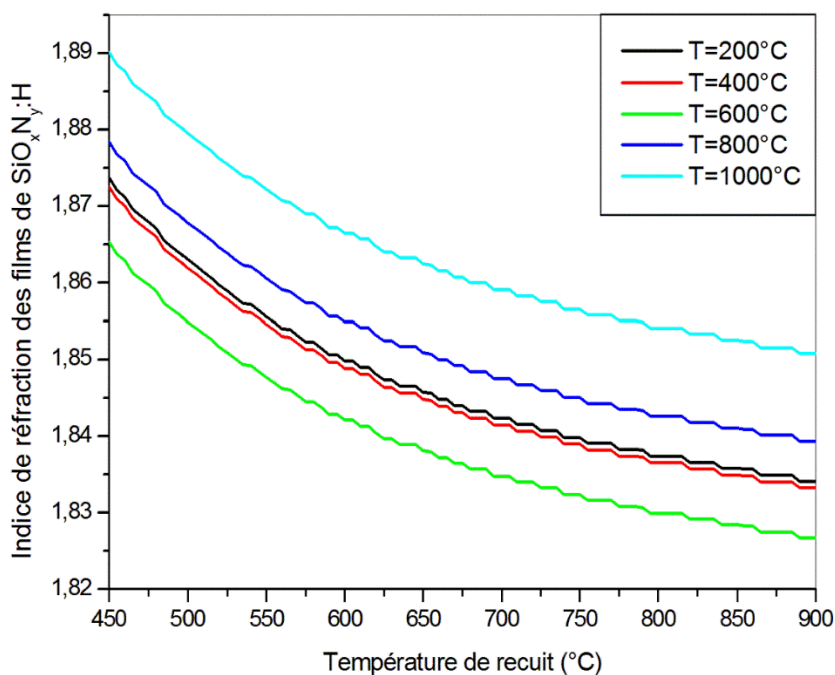


Fig III.11 : Indice de réfraction des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la température de recuit.

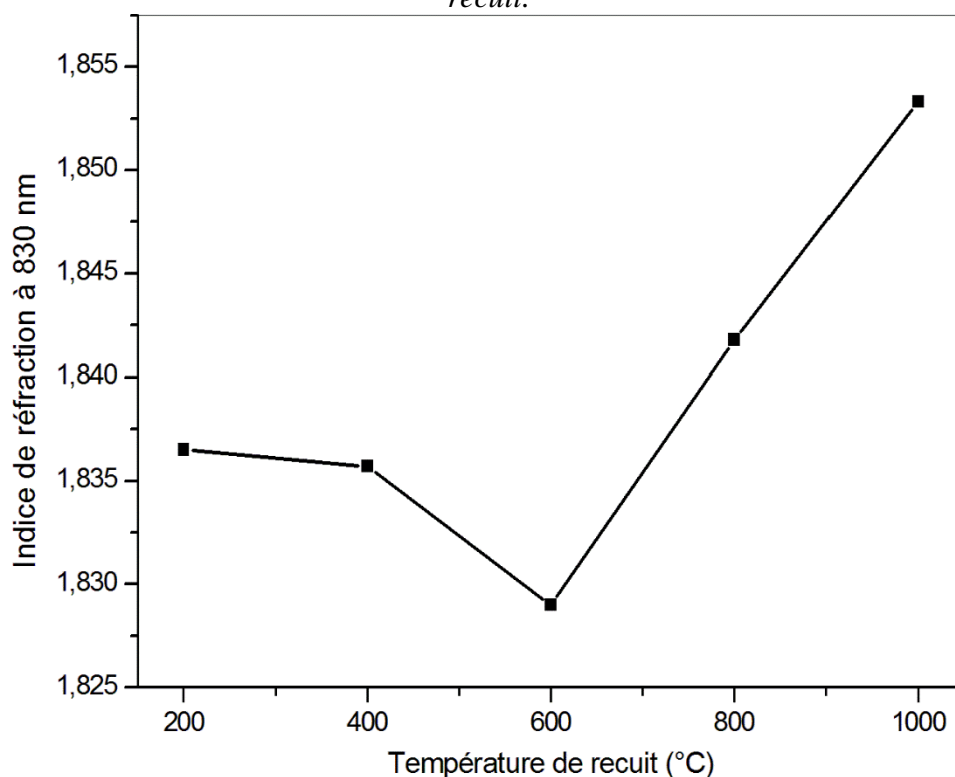


Fig. III.12 : Indice de réfraction à 830 nm en fonction de la température de recuit.

III.7.6. Effet de la température de recuit sur la stœchiométrie des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$:

La figure (III.13) représente la variation de la stœchiométrie (x et y) des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que le ratio $x=\text{O}/\text{Si}$ croit progressivement de 0.116 à 0.278 lorsque la température de recuit croit de 200 à 1000°C. D'autre part, une diminution graduelle du ratio $y=\text{N}/\text{Si}$ de 1.256 à 1.148, est observée. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote dans les liaisons Si-N et Si-H pour former des nouvelles liaisons de type Si-O et par conséquent une croissance dans le ratio O/Si et la décroissance du ratio N/Si.

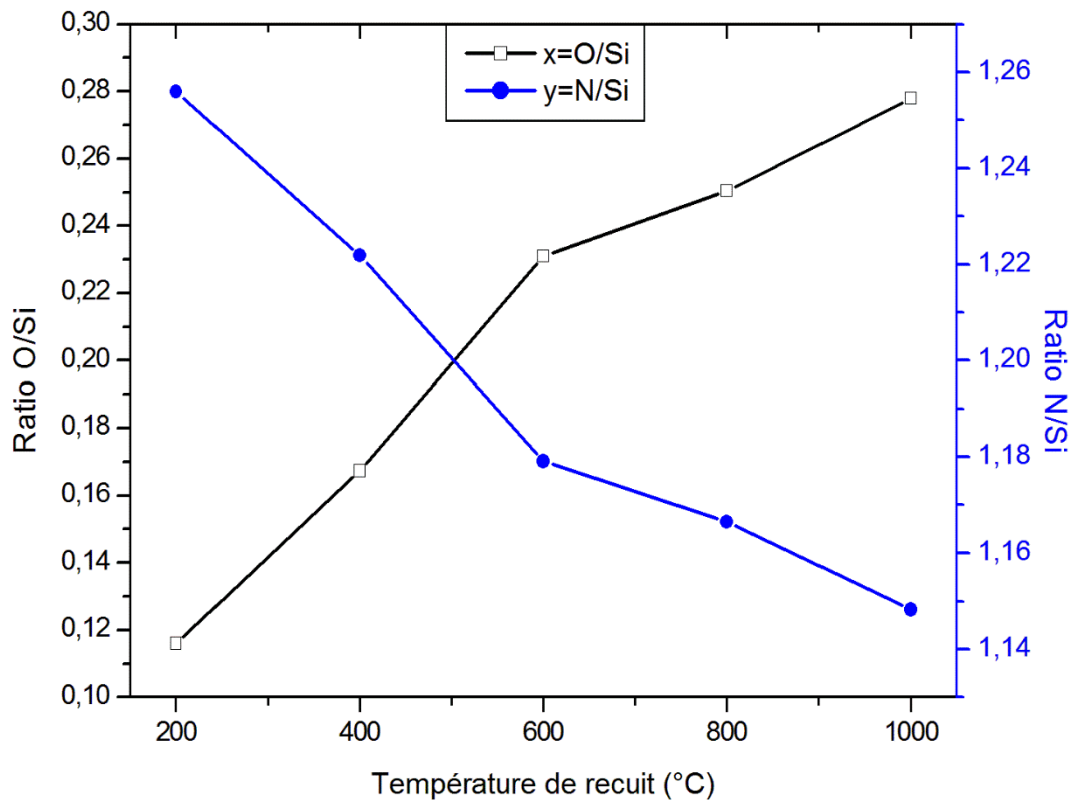


Fig. III.13 : Stœchiométrie des films x et y en fonction de la température de recuit.

III.8. Conclusion :

Ce chapitre nous a permis de déduire que :

- L'analyse ellipsométrique de des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ a illustré une réduction dans l'épaisseur et la fraction volumique de l'hydrogène des films avec l'augmentation de la température de recuit à cause de la désorption de l'hydrogène et la densification des films.

- La diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels de l'azote a conduit à une croissance dans la fraction volumique de SiO_2 et dans le ratio $x=\text{O}/\text{Si}$ et une décroissance dans la fraction volumique de Si_3N_4 et dans le ratio $y=\text{N}/\text{Si}$.

- Les résultats obtenus ont montré également que l'indice de réfraction des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ est fortement dépendant de la température de recuit.

- Cette étude nous a permis aussi de déterminer la rugosité des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ en utilisant le modèle de BEMA pour les différentes température de recuit.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé spécialement pour étudier les films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ élaborés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), à partir d'un mélange gazeux du Silane (SiH_4), l'ammoniac (NH_3) et le protoxyde d'azote (N_2O). Notre objectif porte essentiellement sur l'étude de l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$.

Dans le premier chapitre, nous sommes présentées la technique PECVD d'élaboration des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, et ainsi les différentes applications de ces films dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique. Les différentes propriétés optiques et physicochimiques, et ainsi les détails expérimentaux (élaboration et recuit) de ces films ont également été exposés.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation de la technique de caractérisation ellipsométrie spectroscopique que nous avons utilisé pour analyser les films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Nous avons également présenté la théorie de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman et de Maxwell Garnett que nous avons utilisé dans notre travail pour modéliser la structure des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$. Compte tenu du caractère amorphe de nos films, nous avons choisi des modèles appropriés pour décrire le comportement optique de ce type de matériaux : le modèle de Maxwell Garnett et le modèle de Bruggeman ou BEMA. Le modèle de MG ne considère que les films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ sont constitués d'un mélange physique de trois phases SiO_2 , Si_3N_4 et H_2 . Le modèle de Bruggeman considère que la rugosité des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ est constitué d'un mélange physique de deux phases SiO_2 et Air.

Cette étude nous a permis d'accéder à l'indice de réfraction, à l'épaisseur, à la rugosité et à la composition des films $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$.

L'analyse ellipsométrique des films minces de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ a montré une réduction dans l'épaisseur et la fraction volumique de l'hydrogène des films avec l'augmentation de la température de recuit à cause de la désorption de l'hydrogène, et l'enlèvement des micro-vides et la densification des films.

La diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels de l'azote

dans les liaisons Si-N a causé une croissance dans la fraction volumique de SiO_2 et dans le ratio $x=\text{O}/\text{Si}$ et une décroissance dans la fraction volumique de Si_3N_4 et dans le ratio $y=\text{N}/\text{Si}$. Les résultats obtenus ont illustré également que l'indice de réfraction est fortement dépendant de la température de recuit.

Enfin, ces films étudiés disposent plusieurs atouts pour être investis dans diverses domaines d'applications à cause de ses propriétés optiques prometteuses selon une application visée.

Par ailleurs, et comme perspectives le travail peut être amélioré en se penchant sur les points suivants :

- * Etudier les autres propriétés telles que : physico-chimiques, passivation,...

- * La caractérisation de ces films par d'autres techniques, à savoir la fluorescence X, XPS, RBS, qui permettront d'accéder aux propriétés structurales des films telles que l'orientation cristallographique, la taille des grains, les défauts en présence.

Résumé

Les films minces à base de silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, ont élaborés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD. Ces films ont été recuits à des différentes températures de 200 à 1000°C étudiés par la technique ellipsometrie. Cette technique nous a permis d'obtenir les propriétés optiques de ces films, on a choisi un modèle multicouche, et on l'a traité en utilisant deux modèles théoriques (le modèle de Maxwell Garnett et le modèle de Bruggeman). La validation de ces modèles est faite par comparaison entre les spectres calculés et ceux relevés par ellipsométrie, en changeant à chaque fois la température de recuit, qui nous a permis d'accéder à plusieurs propriétés optique, telle que: l'indice de réfraction de ces films ainsi que leurs fractions volumique, épaisseur et aussi les stœchiométrie des films.

Abstract

The silicon-based thin films $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ has been developed using the plasma-assisted chemical vapor deposition technique PECVD. These films were annealed at different temperatures of 200 to 1000 ° C. studied by the ellipsometry technique. This technique allowed us to obtain the optical properties of these films, we chose a multilayer model, and we treated it using two theoretical models (the Maxwell Garnett model and the Bruggeman model). The validation of these models is done by comparing the calculated and ellipsometric spectra, by changing the annealing temperature, which allowed us to access several optical properties, such as: the refractive index of These films as well as their volume fractions, thickness and also the stoichiometry of the films.

ملخص

الشرائح الرقيقة المصنوعة من السيليسيوم $\text{SiO}_x\text{Ny: H}$ ، تحمل خصائص بصرية متحصل عليها بتقنية ترسيب البخار الكيميائي بمساعدة البلازما PECVD . تم صلب هذه الأفلام في درجات حرارة مختلفة من 200-1000 °C دراستها من قبل تقنية قياس إهليلجي سمحت لنا هذه التقنية بالحصول على الخصائص البصرية لهذه الأفلام، اخترنا نموذج متعدد الطبقات، و قمنا بمعالجتها باستخدام اثنين من النماذج النظرية) نموذج Maxwell Garnett ونموذج Bruggeman.(تم التحقق من صحة هذه النماذج من خلال مقارنة الأطياف محسوبة وتلك التي حددها القياس الإهليلجي، حيث تغيير في كل مرة درجة حرارة الصلب، الذي سمح لنا بالوصول إلى الخصائص البصرية المتعددة التي نذكر منها: معامل انكسار هذه الأفلام و الأحجام الكسرية، السمك وأيضا رياضيات الكيمياء من الأفلام.