

THESE
présentée par

T0354
A884/DU

Jiří Krautwurm

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

(Spécialité: **Microélectronique**)

***Préparation, caractérisation physico-chimique et
étude des défauts paramagnétiques des oxynitrures
de silicium à faible taux d'hydrogène.***

Date de soutenance : le 1 juin 1994

composition du jury : J. L. Robert

H. J. von Bardeleben

J.-N. Chazalviel

R. Hérino

A. Stesmans

Y. Cros

Thèse préparée au sein du :

**Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides
du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble**

Hance, Janě a Michalovi

J'ai préparé cette thèse au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS de Grenoble). Je remercie tout d'abord Madame Françoise Cyrot-Lackmann, Directrice du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je remercie pleinement Monsieur Yves Cros, qui a dirigé l'ensemble de mon travail de recherche, pour son soutien et pour le temps qu'il m'a consacré, ainsi que pour son aide à me faire progresser en français, surtout pendant la rédaction de ma thèse.

Monsieur Jean Louis Robert, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs Jean-Noël Chazalviel, Directeur de Recherche au CNRS; H. Jurgen von Bardeleben, Directeur de Recherche au CNRS; Roland Hérino, Professeur à l'Université J. Fourier de Grenoble et André Stesmans, Professeur à la "Katholieke Universiteit" de Leuven pour avoir accepté de m'accorder leur temps et de siéger dans le jury.

Je tiens à remercier Messieurs Jean-Claude Bruyère et Etienne Bustarret pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons entretenues.

J'exprime aussi ma gratitude envers Monsieur Laurent Puech, du CRTBT, pour l'enthousiasme avec lequel il m'a aidé pour l'utilisation de son logiciel d'ajustement.

Je remercie aussi Monsieur J. M. Terrot, responsable de la salle blanche du CIME et toute son équipe pour l'accueil et les conditions favorables à mon travail.

Je remercie aussi les techniciens du LEPES pour leur assistance technique, Christian Bianchin qui m'a beaucoup aidé pour le dépôt des couches, Rudolf Buder pour le maintien en fonctionnement du spectromètre RPE et de son cryostat, Bernard Maire-Amiot pour ses conseils

en informatique.

Je voudrais également exprimer toute mon amitié et ma sympathie à mes collègues thésards et stagiaires avec qui j'ai partagé la vie quotidienne du laboratoire. Notamment Catherine Savall, pour le plaisir des nombreuses discussions sur les nitrures de silicium et la spectroscopie RPE; Etienne Gheeraert, toujours prêt à aider pour des questions particulières de logiciels; Bernhard Ruf, avec lequel j'ai commencé à découvrir la "joie" de l'identification des signaux RPE; Georg von Blanckenhagen, avec lequel j'ai traité des nombreux problèmes politiques sur la question Est-Ouest et enfin, parmi tous les autres, Frédéric Fontaine et Brigitte Reynes.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui, bien que non nommés, m'ont aidé à la réalisation de cette thèse.

Sommaire

Introduction	3
1. Les isolants amorphes à base de silicium.....	3
2. Cadre de notre étude	5
3. Objectifs de notre étude.....	6
1. Détermination des nouvelles conditions de dépôt des oxynitrures de silicium à faible taux d'hydrogène.....	11
1.1. Techniques de caractérisation	11
1.1.1. Ellipsométrie	11
1.1.2. Mesure des vitesses de gravure.....	12
1.1.3. Spectroscopie infra-rouge.....	12
1.2. Les résultats déjà connus pour les spectres infra rouge et l'indice optique des oxynitrures de silicium à fort taux d'hydrogène.....	13
1.2.1. Spectres d'absorption des oxynitrures	13
1.2.2. Détermination de la densité d'atomes d'hydrogène.....	15
1.2.3. Détermination de la composition chimique par la position du pic principal SiON.....	16
1.2.4. Détermination de la composition chimique par la valeur de l'indice optique.....	17
1.3. Les oxynitrures de silicium préparés avec N ₂ , O ₂ et l'hélium : famille d'essai O ₂	18
1.3.1. Conditions des dépôts	18
1.3.2. Résultats expérimentaux.....	20
1.4. Les oxynitrures de silicium préparés avec N ₂ , N ₂ O et l'hélium : famille d'essai N ₂ O	22
1.4.1. Conditions des dépôts	22
1.4.2. Résultats expérimentaux.....	23
2. Elaboration et propriétés physico-chimiques des oxynitrures faiblement hydrogénés	27
2.1. Choix des conditions expérimentales pour les dépôts.....	27
2.1.1. Discussion des limitations de notre réacteur.....	27
2.1.2. Choix des gaz.....	30
2.2. Conditions de préparation	30
2.2.1. Du nitrure à l'oxyde (dilution He constante): Série DN	31
2.2.2. L'influence du taux de dilution par l'hélium (composition constante): Série DD.....	31
2.3. Détermination de la composition relative O/(O+N), position du pic SiON, indice optique et vitesse de gravure.....	32
2.3.1. Famille DN	32
2.3.2. Famille DD	34

3. Etude de l'incorporation de l'hydrogène.....39

3.1. Spectroscopie infrarouge par transmission	39
3.1.1. Les résultats expérimentaux des mesures d'absorption infra-rouge pour les séries DN et DD.....	39
3.1.2. La bande de vibrations longitudinales (stretching) Si-H.....	43
3.1.3. La bande de vibrations longitudinales (stretching) N-H	46
3.1.4. La largeur du pic principal SiON.....	48
3.1.5. Les limites de la mesure en transmission IR.....	48
3.2. Spectroscopie infrarouge en réflexions multiples.....	50
3.2.1. Principe de la réflexion multiple interne	50
3.2.2. Théorie de base.....	50
3.2.3. Point de vue expérimental.....	55
3.3. Les résultats expérimentaux en MIR	58
3.3.1. Etude préliminaire.....	58
3.3.2. Effet de la dilution à l'hélium sur les bandes de stretching Si-H et N-H.....	63
3.4. Discussion.....	65
3.4.1. Déplacement de la raie Si-H	65
3.4.2. Déplacement de la raie N-H.....	67
3.4.3. La densité totale d'hydrogène	68
3.4.4. Les mécanismes de la dilution à l'hélium.....	68
3.4.5. Vitesse de gravure	69
3.4.6. Il n'y a pas de ségrégation des phases	70
3.4.7. Origine de la bande à 1795 cm ⁻¹	72

4. Spectroscopie de la résonance paramagnétique électronique.....75

4.1. Contexte du problème.....	75
4.1.1. Défauts ponctuels et densité d'états électroniques	75
4.1.2. Position énergétique d'un défaut	76
4.1.3. Condition du paramagnétisme d'un défaut.....	76
4.1.4. L'état de charge des défauts dans les alliages à base de silicium.....	77
4.1.5. Principe de la détection RPE	77
4.2. Traitement quantique de la RPE.....	78
4.2.1. Hamiltonien d' un atome libre	78
4.2.2. Passage de l'atome libre aux solides	79
4.2.3. Spin effectif et Hamiltonien de spin effectif.....	80
4.2.4. Principe de calcul des valeurs de tenseur g	83
4.3. Les termes de l'Hamiltonien et les spectres de RPE.....	87
4.3.1. La levée de dégénérescence par le terme Zeeman	87
4.3.2. La levée de dégénérescence par le terme de structure fine.....	89
4.3.3. La levée de dégénérescence par le terme de structure hyperfine	91
4.3.4. La levée de dégénérescence par le terme de structure super-hyperfine.....	94

4.4.	Forme de la raie de RPE.....	95
4.4.1.	L'élargissement homogène Lorentzien des raies RPE.....	96
4.4.2.	L'élargissement inhomogène Gaussien des raies RPE.....	97
4.4.3.	La forme de raie dans un milieu cristallin.....	97
4.4.4.	Les formes de raies dans les milieux polycristallins et amorphes	98
4.5.	Les expressions analytiques pour les formes des raies dans les amorphes et les simulations numériques.....	99
4.5.1.	Les défauts avec la symétrie axiale.....	99
4.5.2.	Les défauts caractérisés par le tenseur g asymétriques.....	101
4.5.3.	Distribution des valeurs g.....	103
4.5.4.	Les simulations numériques et les décompositions des spectres.....	104
5.	Résultats expérimentaux de RPE.....	107
5.1.	Résumé des aspects expérimentaux	107
5.1.1.	L'appareillage et les substrats	107
5.1.2.	Décomposition des signaux.....	108
5.1.3.	L'intérêt de l'illumination des couches.....	108
5.1.4.	La mesure quantitative de centres paramagnétiques.....	109
5.2.	Les signaux RPE des substrats	110
5.2.1.	Substrat de tétrasil.....	110
5.2.2.	Substrat de silicium cristallin, c:Si.....	114
5.2.3.	Conditions de travail avec le substrat de silicium.....	118
5.2.4.	Comparaison des signaux bruts issus de couches déposées sur c:Si et sur tétrasil.....	119
5.3.	RPE des oxynitrures à faible taux d'hydrogène sous obscurité.....	122
5.4.	Les oxynitrures à faible taux d'hydrogène mesurés après saturation par illumination VUV	123
5.5.	La décomposition des spectres expérimentaux en signaux élémentaires	125
5.5.1.	Identification d'un centre associé à la liaison pendante sur Si.....	125
5.5.2.	Identification d'un nouveau centre associé à l'azote, le centre Nx.....	128
5.5.3.	Comparaison des spectres LESR et DESR.....	137
5.5.4.	"Bridging nitrogen" centre - Nb.....	138
5.6.	Densités de défauts dans les oxynitrures à faible taux d'hydrogène.....	141
5.6.1.	Défauts paramagnétiques dans la série DN, de l'oxynitride riche en azote à l'oxynitride riche en oxygène.....	141
5.6.2.	Défauts paramagnétiques dans la famille DD.....	144
5.7.	Comparaison avec les oxynitrures de silicium à fort taux d'hydrogène.....	146
5.7.1.	Commentaire sur la méthode de décomposition des signaux.....	146
5.7.2.	Comparaison des résultats de RPE dans les oxynitrures à fort et à faible taux d'hydrogène.....	153

5.8. Discussion des questions ouvertes sur les défauts paramagnétiques des oxynitrures.....	155
5.8.1. Les limites du modèle de symétrie axiale	155
5.8.2. Proposition d'un modèle pour le centre Nx : le radical nitroxyde.....	158
5.8.3. La réversibilité après illumination, avons-nous créé des défauts?.....	159
6. Synthèse et conclusion	165
6.1. Incorporation d'hydrogène et densité des matériaux	165
6.2. Défauts paramagnétiques.....	166
Annexes	171
Annexe 1 Réacteur PECVD et les substrats	171
1. Panneau de distribution des gaz.....	171
2. La chambre de dépôt	171
3. Le système de pompage.....	171
4. La zone thermique.....	172
5. Le suscepteur	172
6. Le générateur R.F.	172
7. Pilotage et contrôle des procédés	173
8. Substrats	174
Annexe 2 Les procédures d'ajustement (fit) et de simulation numérique	175
Annexe 3 Le calcul des spectres d'un matériau amorphe avec une symétrie axiale du défaut	177
Annexe 4 La résonance paramagnétique électronique.....	179
1.1. Principe du spectromètre.....	179
1.2. Rôle de la modulation du champ statique	179
1.3. Mesures à basse température.....	180
Annexe 5 Systèmes d'unités	182
Références.....	183

Introduction

Introduction

1. Les isolants amorphes à base de silicium

Les matériaux **isolants** amorphes à base de **silicium**, élaborés en **couches minces**, tels que le nitrure ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) et la silice ($\alpha\text{-SiO}_2$) jouent un rôle primordial en microélectronique. Ils sont couramment utilisés comme diélectrique de grille, comme isolants entre les bandes conductrices ou les niveaux superposés de métallisation, pour le masquage de l'implantation et de l'oxydation et pour la passivation des circuits.

Augmenter les **performances** et la **fiabilité** des produits est un objectif permanent en microélectronique. Pour l'atteindre, il s'agit d'une part de **réduire les dimensions** des composants, d'autre part d'**améliorer les propriétés** des matériaux. La réduction des dimensions multiplie le nombre et la complexité des opérations. A chaque étape, les procédés de fabrication doivent dégrader le moins possible les caractéristiques des structures obtenues au terme des étapes précédentes. Comme le principal obstacle rencontré est le phénomène de diffusion thermique, la tendance actuelle est d'**utiliser des températures de travail de plus en plus basses**. Malgré cette dernière contrainte, on cherche à obtenir de "bons" matériaux. Dans le cas des isolants, les propriétés requises sont les suivantes :

- de faibles contraintes mécaniques internes, pour assurer de bons passages de marches et éviter les phénomènes de fissuration
- des vitesses de croissance élevées, pour des raisons économiques
- une bonne stabilité thermique
- un haut pouvoir de barrière de diffusion aux impuretés
- une faible quantité de défauts ponctuels qui nuisent aux propriétés diélectriques.

Dans le contexte des couches minces, le silicium et la silice amorphes ont bénéficié de nombreux travaux sur la structure amorphe et sont les mieux connus.

La situation n'est pas aussi avancée pour d'autres composés désordonnés à base de silicium obtenus par des techniques à basse température. Parmi ceux ci, nous citerons les oxydes, les nitrures et les oxynitrures de silicium préparés à basse température (entre 200 et 400°C) par **dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma** (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

Le **procédé PECVD** s'adapte bien aux nouvelles technologies car il permet de travailler à des températures modérées tout en conservant des vitesses de croissance acceptables (l'énergie thermique est remplacée par l'énergie électrique du plasma gazeux). Les premiers matériaux PECVD réalisés sont des couches minces amorphes de SiO_xH_z (silice hydrogénée). Le gaz vecteur de silicium est le silane (SiH_4), le gaz oxydant est choisi parmi O_2 , N_2O , NO et NO_2 . L'étude de ces couches a mis en évidence la meilleure qualité de la silice PECVD comparée à celle déposée par évaporation ou par pulvérisation. Le nitrure de silicium SiN_xH_z a également motivé de nombreux travaux dès la fin des années 1960. Il suscite d'ailleurs un intérêt croissant chez les industriels depuis les années 1980 [1,2,3].

Finalement, nous nous trouvons en présence de deux matériaux isolants amorphes aux propriétés complémentaires :

d'un côté **l'oxyde de silicium** présente de bonnes qualités diélectriques et de faibles contraintes mécaniques (de nature compressive) mais il constitue une mauvaise barrière à la diffusion des ions et dopants,

de l'autre côté **le nitrure de silicium**, plus dense, est un diélectrique en général médiocre et il résiste peu aux fissurations car ses contraintes mécaniques sont importantes. Par contre, le nitrure est une meilleure barrière à la diffusion.

Il était tentant de trouver un compromis entre les qualités de ces deux isolants en fabriquant des matériaux intermédiaires composés d'azote et d'oxygène: **les oxynitrures de silicium** ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$).

Les premières études sur les oxynitrures de silicium [4,5] ont révélé leurs faibles contraintes mécaniques et leur grande souplesse de fabrication. On les retrouve comme isolants inter-métalliques ou de passivation dans les fabrications de dispositifs à basse température .

Parmi les **applications possibles**, l'une des plus ambitieuses concerne la réalisation de transistors à effet de champ et à grille isolée sur des substrats de type semi-conducteurs III/V. Il n'existe pas de composés isolants susceptibles d'être formés par croissance thermique sur ces substrats. Par contre, un dépôt PECVD à basse température d'oxynitrure constituerait l'isolant de grille. De même pour l'élaboration des transistors en couches minces (TFT: *Thin Film Transistors*) sur silicium amorphe hydrogéné dopé qui se dégrade rapidement par chauffage excessif. Enfin, on peut raisonnablement penser que ces isolants à faibles contraintes mécaniques pourraient s'adapter aux futures technologies d'intégration tri-dimensionnelles où tous les isolants de grille devront être réalisés à basse température pour ne pas détruire les autres niveaux de transistors.

Certaines applications possibles des oxynitrides de silicium sortent du champ de la micro-électronique. En utilisant ces matériaux hydrogénés comme couche intermédiaire de greffage des molécules iono-sensibles, Y. Cros et al. [6] ont réalisé des capteurs chimiques (ISFET pH), dont la réponse est de 45 mV par unité de pH [7,8]. On envisage également l'emploi d'oxynitrides pour la protection de métaux (bonnes propriétés de barrière de diffusion), pour le durcissement de surface d'autres matériaux (excellente tenue mécanique), pour divers dispositifs optiques (bande interdite modulable entre 5 et 9 eV).

2. Cadre de notre étude

Après les travaux de J. C. Rostaing[9], les isolants oxynitrides de Si ont commencé à être étudiés par J. Michailos [10] avec des couches préparées à **partir de trois gaz** : SiH₄, N₂O et NH₃. Le choix de l'ammoniac NH₃ provenait de son utilisation très fréquente pour les dépôts de nitrures de silicium PECVD [12,13]. J. Michailos a aussi amorcé l'étude de la dilution à l'hélium des gaz de préparation. Voici les principales observations qui se dégagent de ces travaux :

- ◆ le contrôle de l'incorporation d'azote s'avère effectivement meilleur dans le cas du mélange à trois gaz,
- ◆ l'incorporation de l'hydrogène dans les couches **est importante**, essentiellement sous forme de liaisons N-H, pour cette raison nous appellerons ces matériaux la famille des "**oxynitrides à fort taux d'hydrogène**",
- ◆ le gap optique évolue de façon continue avec la composition des matériaux entre 5,6 eV (valeur côté nitrure) et 8,28 eV (valeur côté oxyde),
- ◆ la dilution à l'hélium semble réduire la quantité d'hydrogène dans les couches,
- ◆ les densités de défauts mesurées par RPE (sans éclairage préalable des échantillons) sont faibles, de l'ordre de 10¹⁷ spins/cm³.

Le thème a été encore approfondi dans le cadre de la thèse de S. Viscaïno [11] et de la réalisation, de juillet 1989 à juillet 1992, d'un **programme de recherche européen** [14,15,16] : "Esprit Basic Research" Action n°3247 DESON (Disorder and electrical Properties in Silicon Oxynitrides) coordonné par Y. Cros et qui regroupait six laboratoires de recherche.

Les résultats les plus marquants sont les suivants :

- ◆ La structure des SiO_xN_yH_z à fort taux d'hydrogène est caractérisée par le fait que, à cause de la forte incorporation d'hydrogène sous forme de N-H pour les compositions proches du nitrure ($O/(O+N) < 0,4$; O - concentration d'oxygène, N -

concentration de l'azote), même les matériaux les plus riches en azote n'ont jamais une structure proche de celle du nitrure Si_3N_4 du fait de cette présence de l'hydrogène sur l'azote. Pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) > 0,4$, la structure des oxynitrides ressemble à celle de l'oxyde car les nombreux groupements Si-NH-Si du réseau sont, d'un point de vue structural, équivalents aux groupements Si-O-Si.

◆ La structure des bandes électroniques est gouvernée par la nature des liaisons atomiques. Le rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ détermine la valeur de la bande interdite optique qui évolue entre 5,6 et 8,8 eV. Les orbitales N_{2p} et O_{2p} non liantes dominent les hauts de bande de valence. Il y a un palier d'absorption optique situé entre 7 et 8 eV dans les oxynitrides riches en oxygène.

◆ les densités de défauts paramagnétiques visibles mesurés après le dépôt sont autour de 10^{17} cm^{-3} . Après illumination sous ultra-violet, la densité de centre paramagnétiques est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} , avec des défauts sur silicium et des défauts liés à l'azote, identifiés comme étant de l'azote pontant (*bridging nitrogen*) et de l'azote surcoordonné (lié à quatre atomes de silicium).

3. Objectifs de notre étude

Une question se pose et concerne l'influence de l'Hydrogène sur la structure et les défauts ponctuels présents dans ces matériaux amorphes. Nous nous sommes donc chargés de la préparation, puis de l'étude d'une nouvelle famille de matériaux, les oxynitrides de silicium à faible taux d'hydrogène.

Dans le Chapitre I nous décrirons comment nous avons choisi les nouvelles conditions de dépôt des oxynitrides de silicium permettant de diminuer le taux d'hydrogène incorporé dans les couches tout en conservant un bon contrôle de leur composition chimique.

Dans le Chapitre II, nous décrirons les deux séries d'échantillons préparées; l'une, du nitrure de Si à l'oxyde de Si avec un taux de dilution à l'hélium constant, l'autre à composition fixe, avec un taux de dilution à l'hélium variable. Nous indiquerons nos méthodes de mesure de la composition.

Dans le Chapitre III, nous étudierons plus spécialement le mode d'incorporation de l'hydrogène dans les couches minces et présenterons la technique de spectroscopie IR à réflexions multiples internes permettant de détecter de très faibles densités de liaisons des atomes Si et N avec l'hydrogène.

Dans le Chapitre IV, nous traiterons les aspects théoriques de la technique de Résonance Paramagnétique Électronique.

Introduction

Dans le Chapitre V, nous décrirons toutes nos mesures de défauts ponctuels par la Résonance Paramagnétique Électronique sous obscurité et après éclairage par des UV.

Enfin, nous tirerons les principales conclusions de notre étude.

Chapitre 1 :

**Détermination des nouvelles
conditions de dépôts des
oxynitrides de silicium à
faible taux d'hydrogène**

1. Détermination des nouvelles conditions de dépôt des oxynitrides de silicium à faible taux d'hydrogène

1.1. Techniques de caractérisation

Nous n'insisterons pas sur la description du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma utilisé dans notre étude pour préparer les échantillons. Ce réacteur PECVD a été décrit avec précision dans les travaux antérieurs de J. Michailos [10] et S. Viscaïno [11] et nous en faisons une brève description en Annexe 1.

La première caractérisation de nos couches est effectuée par des mesures d'ellipsométrie et de gravure chimique au Centre Inter-universitaire de Microélectronique de Grenoble (CIME). Ces expériences nous permettent de connaître l'indice de réfraction des couches et leur épaisseur, les vitesses de croissance et les vitesses de gravure. Voici une brève description de ces techniques.

1.1.1. Ellipsométrie

La mesure d'ellipsométrie consiste à analyser le changement d'état de polarisation de la lumière après une réflexion oblique sur l'échantillon. La lumière réfléchi est en général polarisée elliptiquement, ce qui a donné le nom à cette technique. L'étude de l'orientation des axes d'ellipticité permet de calculer l'épaisseur et l'indice optique des couches d'oxynitrides déposées sur silicium. Il faut toutefois remarquer que, compte tenu de la procédure de calculs, il existe une gamme de valeurs d'indices et d'épaisseurs pour lesquelles on ne peut calculer les résultats avec précision et pour lesquelles l'erreur de calcul sera considérable.

Lorsque nous avons rencontré ce problème nous avons gravé partiellement la couche, jusqu'à une épaisseur qui rende possible, avec un indice fixé, un calcul précis de l'épaisseur. Nous avons également supposé que la composition de nos échantillons variait peu avec la position des substrats dans le réacteur.

Pour chaque échantillon nous avons effectué des mesures ellipsométriques en 5 points régulièrement répartis sur la surface afin d'étudier l'uniformité des dépôts et d'obtenir une moyenne plus précise de l'indice et de l'épaisseur des couches.

L'ellipsomètre utilisé est de type Gaertner L116B. Il est muni d'un faisceau laser

Hélium-Néon de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm.

1.1.2. Mesure des vitesses de gravure.

Pour connaître l'épaisseur des dépôts, nous avons aussi effectué une gravure complète d'une partie de la couche puis mesuré la hauteur de marche par le déplacement d'un stylet de part et d'autre de la marche. L'enregistrement de la position verticale se fait par l'intermédiaire d'un capteur piézoélectrique, on obtient une résolution de l'ordre de 1 nm. L'appareil utilisé est un "Alphastep" de Tencor Instruments.

Après protection d'une partie de la couche par de la résine, la gravure est réalisée avec un mélange d'attaque dans une baignoire thermostatée à 28 °C, puis l'échantillon rincé à l'eau désionisée et la résine enlevée. Le mélange de gravure standard est de "l'Ammonium fluoride etchant" AF 87,5 - 12,5 de Selectipur qui comporte 87,5 parts de NH_4F à 40% et 12,5 parts de volume de HF à 50%.

Ce mélange attaque les couches de composition chimique allant de celle du nitrure à celle de la silice, mais laisse intact le substrat de silicium ou de CaF_2 . Il ne peut donc pas être utilisé pour les couches sur tétrasil (silice très pure) (Annexe 1). Il faut aussi remarquer que la mesure de marche est une méthode destructive ne permettant pas la ré-utilisation de la couche gravée.

La mesure d'épaisseur par l'alphastep systématiquement réalisée pour un échantillon de chaque dépôt, nous permet de connaître son ordre de grandeur pour l'ellipsométrie car cette dernière ne propose, à partir des variables ellipsométriques, qu'une série périodique de valeurs.

La mesure des vitesses de gravure a été réalisée par la détermination du temps nécessaire pour graver la totalité de la couche dont l'épaisseur est connue par ellipsométrie.

1.1.3. Spectroscopie infra-rouge

La spectrométrie de transmission infra-rouge fait partie d'une technique de base depuis longtemps utilisée dans notre Laboratoire pour l'étude et la caractérisation des matériaux à base de silicium, du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H aux nitrures de Si SiN_yH_z et aux oxynitrures de silicium, $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Pour cette raison, nous ne développerons pas de chapitre sur cette technique en renvoyant les lecteurs aux nombreuses thèses antérieures du Laboratoire.

Nous résumerons en disant que le spectre IR est obtenu dans un spectromètre Perkin-Elmer 683 à double faisceau non polarisé. L'appareil est interfacé avec un ordinateur pour le pilotage et le stockage des résultats. Le substrat de c-Si poli sur les deux faces (Annexe 1) évite la réflexion diffuse. Pendant la mesure un substrat vierge est disposé dans le faisceau de référence pour compenser le spectre propre au substrat. Le spectromètre est continuellement purgé à l'azote pour minimiser la contribution des bandes d'absorption de la vapeur d'eau et du CO₂ de l'air.

Le traitement ultérieur des signaux consiste à retrancher la ligne de base et à éliminer les franges d'interférences dues aux réflexions multiples sur les interfaces couches-substrat et air-couche. Nous avons utilisé l'approximation de la fonction d'interférence de forme générale:

$$T = A \sigma + B + m \cos \beta(\sigma - \sigma_0) \quad (1 - 1)$$

avec A - la pente moyenne de la figure de transmission, B - la position de la moyenne des extrême, m - l'amplitude de la fonction sinusoidale d'interférence, β - égale à 2π / période en cm^{-1} , σ_0 - position du premier maximum de la fonction sinusoidale d'interférence en cm^{-1} , σ - le nombre d'onde.

Le coefficient d'absorption est enfin obtenu en appliquant la formule de Lambert-Beer:

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1 - 2)$$

avec α - le coefficient d'absorption en cm^{-1} , d - l'épaisseur de la couche en cm, T - la transmission corrigée des franges d'interférences.

1.2. Les résultats déjà connus pour les spectres infra rouge et l'indice optique des oxynitrures de silicium à fort taux d'hydrogène

1.2.1. Spectres d'absorption des oxynitrures

Les oxynitrures de silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ont une composition chimique qui est généralement repérée par le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ des concentrations d'oxygène sur celles de l'oxygène plus l'azote et par le pourcentage d'atomes d'hydrogène contenu dans le matériau (calculé par rapport au nombre total d'atomes $\text{Si}+\text{O}+\text{N}+\text{H}$). La caractérisation de

ces matériaux consiste à connaître les valeurs de x, y et z et la densité d'atomes de Si. L'analyse en composition des oxynitrides de silicium a été fondée sur deux techniques utilisant des faisceaux d'ions de haute énergie. Le R. B. S. (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) et l'E.R.D.A. (*Elastic Recoil Detection analysis*) ont été précédemment systématiquement réalisés lors des précédentes études, notamment pour les oxynitrides fortement hydrogénés [10,11]. **Par ces mesures absolues, nous avons ainsi calibré** nos mesures de spectroscopie IR pour obtenir notamment les valeurs O/(O+N) et la densité d'atomes d'H de chaque couche.

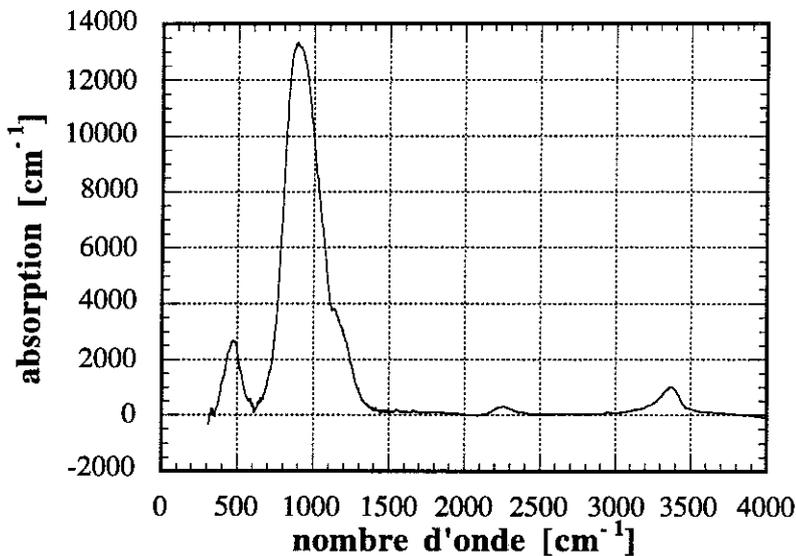


Fig. 1: Spectre d'absorption pour un oxynitride de composition O/(O+N) autour de 0,5 de la famille d'essai O₂ (voir texte).

Le spectre d'absorption d'un oxynitride de silicium préparé avec dilution à l'hélium des gaz SiH₄, N₂, O₂ est par exemple représenté sur la figure 1. On observe deux types de bandes.

Des modes collectifs de vibration :

- avec le mode principal de stretching Si-O-Si-N qui correspond aux élongations des liaisons Si-O ou Si-N et dont la position est comprise entre 850 et 1050 cm⁻¹ selon la composition du matériau;
- avec la bande de vibration Si-O "rocking" mélangée avec le Si-N "breathing" (465 cm⁻¹).

Des modes locaux de vibration correspondant aux liaisons hydrogène:

- avec les vibrations longitudinales (stretching) Si-H (2250 cm⁻¹), N-H (3340 cm⁻¹ à 3400 cm⁻¹ selon la composition du matériau);

- avec les vibrations longitudinales (stretching) O-H (3660 cm^{-1});
- avec les modes transversaux plus complexes comme le wagging/rocking N-H/N-H₂ (épaulement à 1165 cm^{-1}) et le bending NH₂ (1560 cm^{-1});

Les modes bending NH₂ et stretching O-H sont absents de ce spectre.

1.2.2. Détermination de la densité d'atomes d'hydrogène

Pour le calcul de la concentration des liaisons locales terminales correspondant à une bande donnée, nous avons utilisé la relation:

$$N = \frac{1}{\Gamma} \int_{\sigma_{X-H}} \frac{\alpha(\sigma)}{\sigma} d\sigma \quad (1 - 3)$$

avec: N - la concentration des dipôles vibrants, Γ - la force d'oscillateur de la liaison terminale d'hydrogène, $\alpha(\sigma)$ - la valeur de l'absorption en fonction du nombre d'onde σ de l'onde IR envoyée. L'intégration se fait pour chaque raie de maximum d'absorption situé à σ_{X-H} .

La densité des liaisons [X-H] est obtenue par:

$$[X-H] = A_{XH} I_{XH} \quad (1 - 4)$$

dans laquelle

$$I_{XH} = \int_{\sigma_{X-H}} \frac{\alpha(\sigma)}{\sigma} d\sigma \quad (1 - 5)$$

est l'aire intégrée et normalisée de la bande X-H [cm^{-1}]

$A_{XH} = \frac{1}{\Gamma_{XH}}$ - où l'inverse de la force d'oscillateur Γ_{XH} est appelé facteur de

calibration [cm^{-2}] pour la même bande X-H. Avec notre appareillage, nous obtenons la densité de liaisons locales [X-H] avec une erreur de $\pm 2 \cdot 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$.

configuration	N=H ₂	Si-H	N-H	O-H
mode de vibration	bending	stretching	stretching	stretching
A _{XH} [cm^{-2}]	10 ²⁰	8*10 ¹⁹	2*10 ²⁰	3,2*10 ²⁰
σ_{X-H} [cm^{-1}]	1560	2220	3400	3660

Tableau T1.: Les liaisons chimiques observées et leurs caractéristiques où σ_{X-H} indique la position du maximum de la raie IR.

Les valeurs des facteurs A_{XH} que nous avons utilisées pour nos calculs sont dans le tableau T1. Ces valeurs ont été calculé par Michailos [10] pour les stretching Si-H

et O-H et le bending NH₂. Pour le stretching N-H nous prenons une valeur plus récemment corrigée [14].

La densité totale d'hydrogène [H] est obtenue avec [10]:

$$[H] = (I_{SiH} A_{SiH})_{stretch} + (I_{OH} A_{OH})_{stretch} + (I_{NH}) A_{NHstretch} + 2(I_{NH_2} A_{NH_2})_{bending} \quad (1 - 6)$$

où toutes les valeurs I_{X-H} sont obtenues à partir des spectres expérimentaux.

1.2.3. Détermination de la composition chimique par la position du pic principal SiON

Pour classer nos résultats, nous prenons souvent le paramètre O/(O+N), qui exprime le rapport des concentrations atomiques d'oxygène sur la somme des concentrations atomiques d'oxygène et d'azote dans la couche. Pour déterminer ce rapport nous utilisons les résultats de l'absorption infrarouge et les mesures d'indice optique.

La variation de la position en nombre d'onde du maximum du pic principal Si-O-Si-N en fonction du rapport O/(O+N) a été étudiée déjà par J. Michailos [10] dans sa thèse (Fig. 2). Pour les oxynitrides de silicium fortement hydrogénés préparés sans dilution à hélium à partir des gaz SiH₄, N₂O, NH₃ la position du pic varie peu pour 0 < O/(O+N) < 0,4, puis augmente rapidement pour O/(O+N) > 0,5. Cette variation de la fréquence de vibration du mode de phonon avec l'augmentation de l'oxygène, provient de la substitution des ensembles planaires de type N-Si₃ du réseau amorphe (mode propre dans Si₃N₄ à 850 cm⁻¹) par des ponts oxygène Si-O-Si (mode propre dans SiO₂ à 1080 cm⁻¹). Des résultats plus récents sur les oxynitrides à faible contenu d'hydrogène préparés avec SiH₄, N₂, O₂ et hélium traçant la position du pic Si-O-N en fonction du rapport O/(O+N) mesuré avec précision par la technique nucléaire ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) [17] sont également indiqués Figure 2. Dans ce cas, la position peut être approximée par la fonction linéaire:

$$SiON_{pos.} = 843 + 221,8 * O/(O+N) \quad (1 - 7)$$

dans toute la gamme des compositions.

Pour des valeurs de la composition O/(O+N) > 0,5 nous pouvons constater que les points expérimentaux pour les deux familles de matériaux sont en bon accord avec peu d'influence du contenu en hydrogène des couches. Pour les dépôts de la présente étude, du même type que les échantillons de la Fig. 2, nous utiliserons l'équation (1 - 7) pour la détermination du rapport O/(O+N), surtout pour des valeurs de la position du pic supérieures à 950 cm⁻¹. Partout où nous utiliserons cette méthode de détermination, nous estimons que l'erreur relative de mesure de O/(O+N) est de ±0,1.

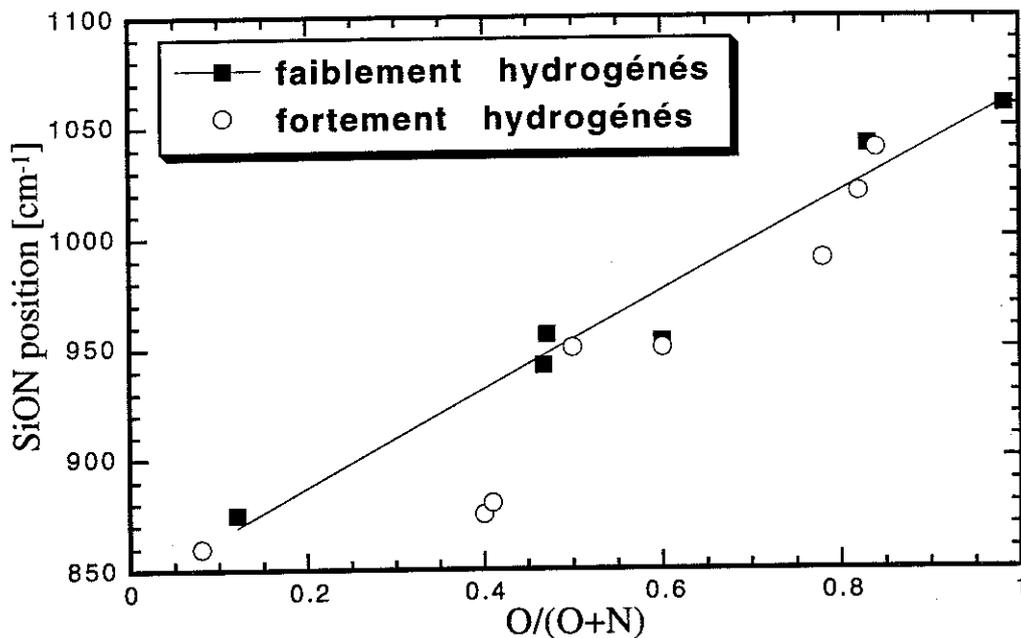


Fig. 2: La corrélation entre la position du pic d'absorption principal infra-rouge et le rapport de composition O/(O+N). La droite continue correspond aux échantillons faiblement hydrogénés de nos études précédentes [17].

1.2.4. Détermination de la composition chimique par la valeur de l'indice optique

Pour obtenir la valeur de O/(O+N), nous pouvons aussi utiliser l'évolution de l'indice optique en fonction de la composition donnée Fig. 3. Les points expérimentaux qui y sont portés correspondent aux mêmes échantillons que la fig. 2. La variation de l'indice optique avec O/(O+N) peut être exprimée par:

$$n = 2,03 - 0,61 * O/(O+N) \quad (1 - 8)$$

Nous constatons à nouveau la similitude des résultats pour les deux familles avec une dispersion des points expérimentaux de l'ordre 0,1 pour le rapport de composition chimique relative.

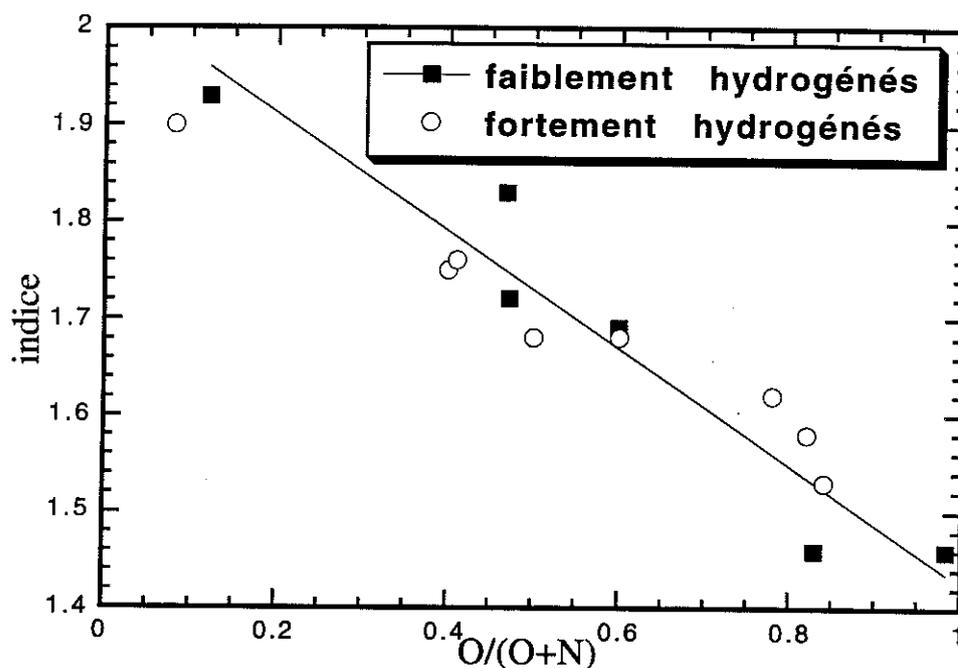


Fig. 3: Indice optique des oxynitrides de silicium en fonction du rapport $O/(O+N)$. La ligne continue représente les échantillons faiblement hydrogénés.

1.3. Les oxynitrides de silicium préparés avec N_2 , O_2 et l'hélium : famille d'essai O_2

1.3.1. Conditions des dépôts

Pour préparer des couches d'oxynitrides faiblement hydrogénés nous avons choisi les gaz SiH_4 , N_2 , O_2 . Notre stage DEA [17] a permis de montrer la possibilité d'obtenir des couches d'oxynitride à toutes compositions à partir de tels gaz en les diluant à l'hélium. Cependant ces premiers résultats avaient posé le problème de la reproductibilité des conditions de dépôt. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence **du taux de dilution à l'hélium**, défini par le rapport des débits He/SiH_4 , sur les matériaux déposés.

Compte tenu du nombre important de mesures physiques à réaliser sur nos échantillons, nous devons disposer de nombreux substrats sur le chariot du réacteur de dépôt et avons de ce fait besoin d'obtenir une bonne uniformité de composition chimique sur une partie importante de ce chariot. Nos premiers dépôts d'essai **utilisent**

seulement deux substrats en silicium cristallin placés sur les points extrêmes de notre zone de travail habituel (Fig. A1-1, Annexe 1), c'est à dire près du début de chariot en position 1A et près du milieu du chariot en position 3D.

éch.	SiH ₄ [sccm]	N ₂ [sccm]	O ₂ [sccm]	He [sccm]	pression [mbar]	dilution He/SiH ₄
E300	9,3	200	4	2800	2,1	300
E50	9,3	200	4	465	2,1	50
ED-V	10	200	4	930	1,3	93
E50P	9,3	200	4	465	0,9	50
E25P	9	200	4	225	0,9	25
E15P	15	200	4	225	0,9	15
G2-1	10	200	4	2740	1,3	274
G2-2	10	200	4	2740	1,1	274

Tab. T2: Conditions de dépôt pour les échantillons de la famille d'essai O₂, avec la géométrie standard G1 du chariot indiquée Fig. A1-1, annexe 1. Les deux derniers échantillons correspondent à la géométrie G2.

Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau T2. Nous avons laissé varier la pression de travail dans le réacteur. Pour la dilution 300, nous avons rencontré un problème de stabilité de la décharge plasma. En cas de forte dilution, la pression partielle d'hélium augmente tellement que la décharge plasma ne peut plus se maintenir par ionisation des gaz SiH₄, N₂ ou O₂, une ionisation de l'hélium est nécessaire. Or l'hélium a une énergie d'ionisation considérable (24,5 eV). Pour atteindre cette énergie, il faut soit augmenter la pression (pour augmenter la probabilité d'ionisation de SiH₄, N₂ ou O₂) soit augmenter les distances disponibles en changeant la géométrie du réacteur et en permettant ainsi aux électrons d'acquérir une plus grande énergie pour ioniser l'hélium.

Nos essais de changement de la dilution ou de la pression n'ont pas donné des résultats acceptables concernant l'uniformité et la reproductibilité des dépôts; nous avons changé la géométrie de chariot (géométrie G1, fig. A1-1, annexe 1). En enlevant les deux plaques intermédiaires B/C et D/E du chariot porte échantillons, nous avons ainsi triplé la distance inter- électrodes. Dans cette nouvelle géométrie de chariot que nous noterons G2, la surface des électrodes est réduite de quatre plaques à deux plaques. En géométrie G2, il n'existe plus de position 3D et nous avons utilisé la position 3A.

1.3.2. Résultats expérimentaux

Nos premiers dépôts nous ont montré, que nous obtenons une différence importante (90 cm^{-1}) pour la position SiON entre les deux positions des échantillons sur le chariot, ce qui signifie une grande variation de composition chimique et ceci malgré une dilution à l'hélium importante. Nous avons augmenté la dilution d'hélium jusqu'à des valeurs pour lesquelles le plasma devient instable. Nous désirions compenser, par la diminution des pressions partielles des gaz réactifs avec la dilution à l'hélium, la "brutalité" de la réaction oxygène/silane se produisant à l'entrée du réacteur où les gaz entrent en contact. En fait, nos couches déposées en 1A ont toujours été plus oxydées que celles déposées en 3D.

La géométrie G2 nous a permis de travailler à plus forte dilution avec les pressions standard de nos dépôts. L'écart du nombre d'onde SiON (écart de composition $O/(O+N)$) pour les positions 1A et 3A est devenu plus faible ($35 \text{ [cm}^{-1}]$ en moyenne), mais toujours inacceptable, car cela correspond à un écart supérieur à 0,1 pour $O/(O+N)$.

La différence de géométrie a changé considérablement l'allure du plasma observé à l'oeil nu. Avec la géométrie G1, les quatre plaques plus rapprochées, il y avait des zones minces et lumineuses de plasma disposées parallèlement à chaque plaque du suscepteur. Avec la géométrie G2, la zone lumineuse, de largeur 3 cm, était éloignée des plaques du suscepteur, à égale distance de chacune d'entre elles .

Les spectres d'absorption infrarouge de la famille d'essai O_2 ont une allure en général similaire à celle de la figure 1. Nous avons constaté, qu'à l'exception des deux derniers dépôts du tableau T2 (géométrie G2), l'absorption de la bande N-H est toujours supérieure à l'absorption de la bande Si-H.

La figure 4 illustre l'influence de la dilution à l'hélium du mélange gazeux. Elle représente la position du pic principal IR SiON, c'est à dire la valeur de $O/(O+N)$ en fonction de la dilution à l'hélium, sachant que selon la figure 2, 850 cm^{-1} correspond au nitrure avec $O/(O+N) = 0$ et 1080 cm^{-1} à l'oxyde avec $O/(O+N) = 1$.

Nous constatons que la position de l'échantillon sur le chariot est le paramètre le plus important. On peut distinguer deux "bandes" de résultats; pour la position de début de chariot, les vibrations collectives du SiON sont concentrées autour de $1010 \text{ [cm}^{-1}]$ et pour la position intermédiaire nous trouvons des valeurs plus dispersées autour de $920 \text{ [cm}^{-1}]$. L'exception des points à dilution égale 15 (échantillon E15P) peut être expliquée par la valeur plus importante choisie pour le débit du silane, ce qui change le rapport entre l'azote et silane en faveur de la nitruration. L'écart de composition demeure cependant considérable.

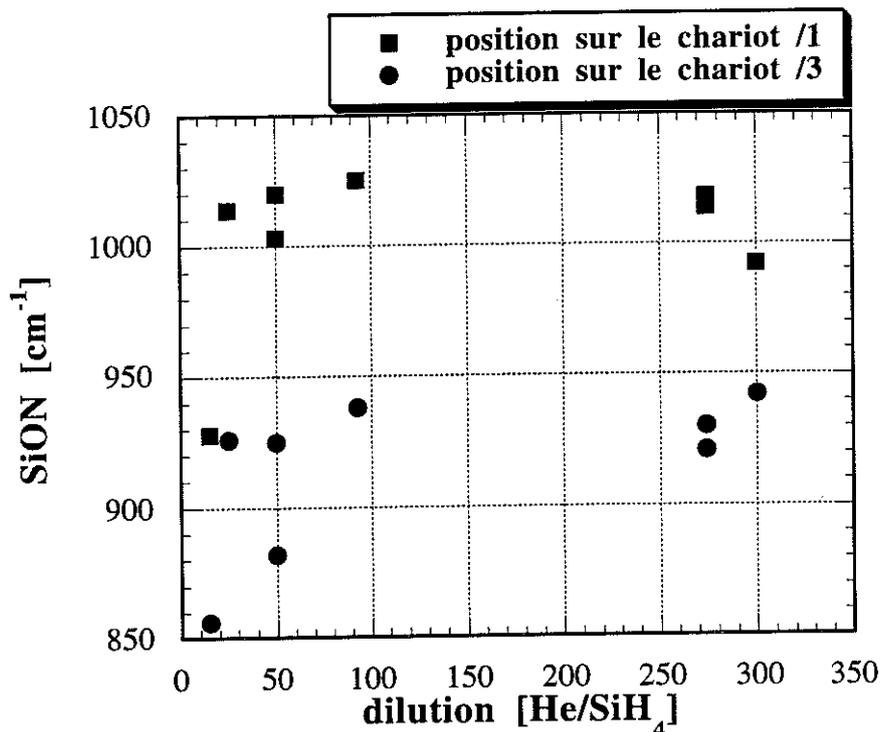


Fig. 4 : Evolution du nombre d'onde du pic SiON en fonction de la dilution par l'hélium pour la famille d'essai O₂.

Nous constatons que l'oxygène se consomme principalement à l'entrée du tube du réacteur où se trouvent toujours les couches les plus oxydées. On trouve aussi que, avec les autres paramètres maintenus constants, la dilution change la composition chimique de la couche.

La figure 5 présente maintenant la densité atomique d'hydrogène obtenue à l'aide des aires intégrées et normalisées des bandes hydrogène IR et avec la relation (1 - 6) et les forces d'oscillateurs du tableau T1.

Nous observons la même tendance à la séparation des résultats que pour les modes de vibration Si-O-N selon la position sur le chariot. De plus, il existe une grande dispersion des densités d'H pour une composition chimique presque identique et ce comportement est accentué dans les couches plus nitrurées déposées en position intermédiaire sur le chariot. Notons toutefois que nous trouvons des concentrations d'hydrogène plus faibles que celles obtenues précédemment au laboratoire [10],[11] (par exemple pour $O/(O+N) \approx 0,8$) $7 \cdot 10^{21}$ [cm⁻³] à la place de $19 \cdot 10^{21}$ [cm⁻³].

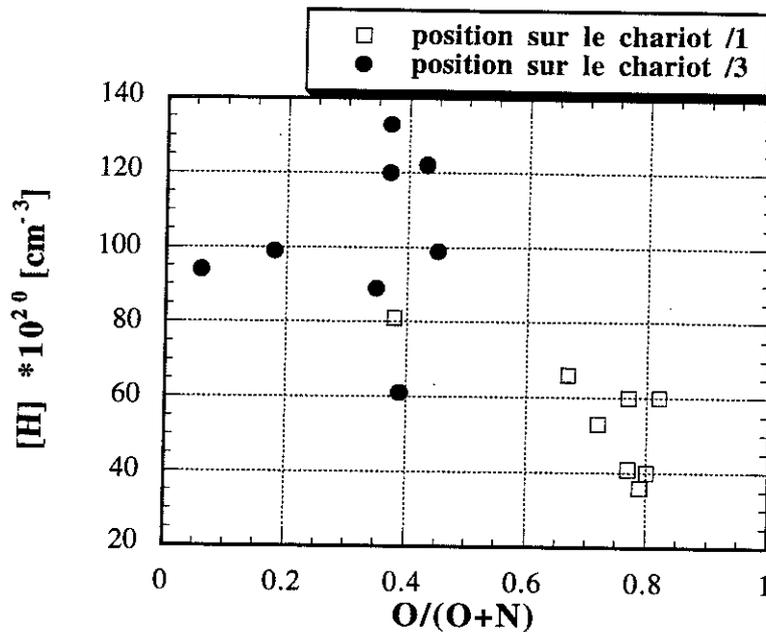


Fig. 5: La concentration totale d'hydrogène pour la famille d'essai O₂.

Finalement nous concluons que pour des débits de gaz SiH₄, N₂, O₂ presque identiques (tableau T2) on obtient des "nuages" de points expérimentaux. Ce **comportement de relative imprévision de la composition chimique des couches à partir des caractéristiques du dépôt et notamment du rapport des débits gazeux est inacceptable pour une étude plus détaillée des propriétés de ces matériaux.**

1.4. Les oxynitrides de silicium préparés avec N₂, N₂O et l'hélium : famille d'essai N₂O

1.4.1. Conditions des dépôts

En raison des problèmes avec la stabilité du plasma pour les dépôts à partir de l'**oxygène**, nous l'avons remplacé par le protoxyde d'azote - N₂O. Le groupe d'échantillons obtenu, en géométrie G2, avec SiH₄, N₂O, N₂ et He est appelé la famille d'essai N₂O. Les conditions des dépôts sont résumées dans le tableau T3. Pour les trois premiers échantillons, nous avons exploré, à dilution maximum (le débit d'He est limité par la capacité de notre groupe de pompage), la variation de la composition obtenue par variation de N₂O, tous les autres paramètres étant constants. Avec les deux derniers

échantillons nous avons exploré l'influence du débit de silane à débit total d'He constant.

éch.	SiH ₄ [sccm]	N ₂ [sccm]	N ₂ O [sccm]	He [sccm]	pression [mbar]	dilution He/SiH ₄
GN ₂ O1	9,3	200	150	3205	1,3	345
GN ₂ O2	9,3	200	50	3205	1,3	345
GN ₂ O3	9,3	200	25	3205	1,3	345
G2-50	50	1075	134	2500	1,3	50
G2-100	25	1075	134	2500	1,3	100

Tab. T3 : Conditions de dépôts pour la famille d'essai N₂O, en géométrie G2.

1.4.2. Résultats expérimentaux

Le spectre d'absorption infrarouge de G2-100/1A, typique pour cette série d'échantillons est indiqué figure 6.

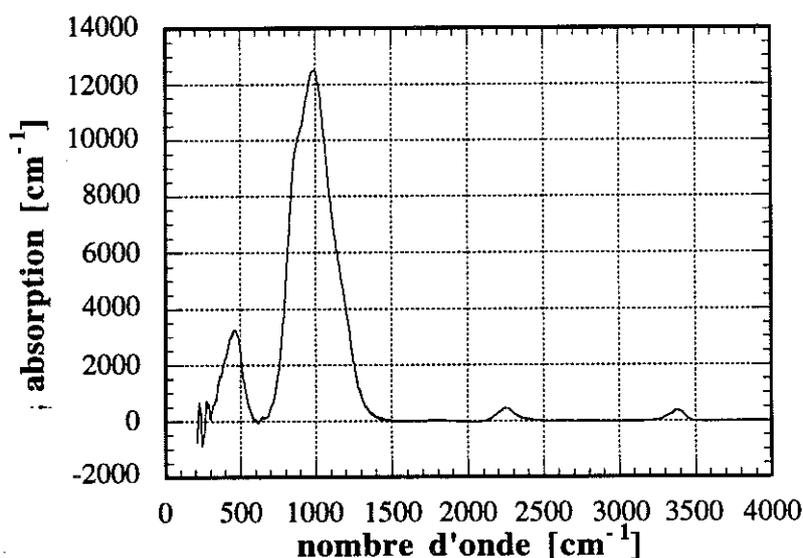


Fig. 6: Spectre de transmission infrarouge typique de la famille N₂O (G2-100/1A).

En comparant avec le spectre de la famille d'essai O₂ (figure 1), nous remarquons que les aires des bandes d'absorption des liaisons Si-H (2250 [cm⁻¹]) et N-H (3385 [cm⁻¹]) sont devenues comparables alors que N-H était prépondérant dans la famille O₂. D'autre part, le pic principal Si-O-Si-N est devenu plus large, avec un épaulement à 880 [cm⁻¹] à gauche du pic principal à 992 [cm⁻¹] alors que pour la famille

O₂, cet épaulement n'était pas observé dans le pic, plus fin, dû à Si-O-Si-N.

La figure 7 donne les densité d'hydrogène [H] en fonction de la composition.

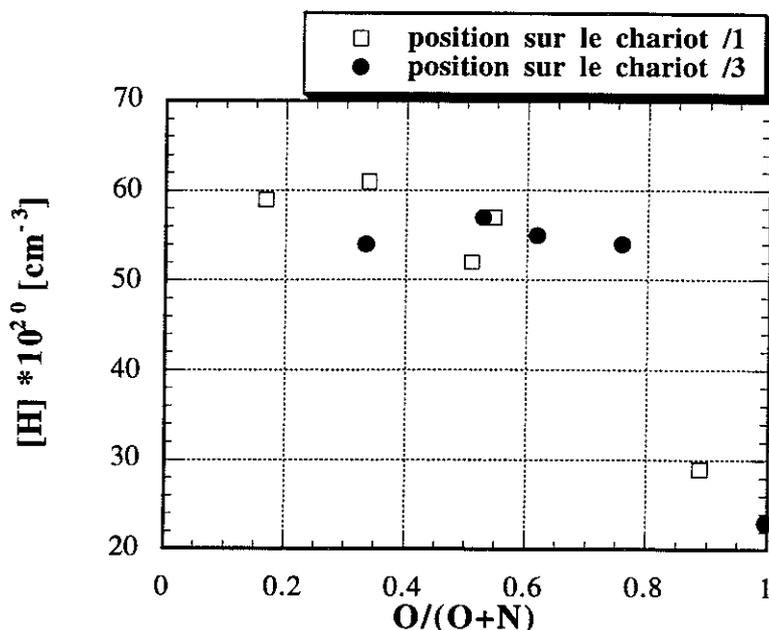


Fig. 7: Densité d'hydrogène en fonction de O/(O+N) pour la famille d'essai N₂O.

La concentration totale d'hydrogène présente une dispersion réduite avec la position sur le chariot. Elle vaut, pour O/(O+N) = 0,5, **trois fois moins** que la densité trouvée pour les oxynitrides riches en hydrogène préparés avec NH₃ ([10],[11]). Nous notons, que pour la famille d'essai N₂O, les échantillons de la position du début de chariot (position /1) sont les plus nitrurés (O/(O+N) inférieur) alors que dans la famille d'essai O₂, ils étaient les plus oxydés.

Nous constatons aussi que l'écart entre les valeurs de O/(O+N) obtenues en positions /1 et /3 peut encore atteindre 0,1. C'est un résultat insuffisant et nous avons décidé d'abandonner la géométrie 2 pour revenir à la géométrie standard 1 afin de préparer une série définitive d'oxynitrides avec SiH₄, N₂, N₂O et He.

Chapitre 2 :

**Elaboration et propriétés
physico-chimiques des
oxynitrides faiblement
hydrogénés**

2. Elaboration et propriétés physico-chimiques des oxynitrures faiblement hydrogénés

2.1. Choix des conditions expérimentales pour les dépôts

2.1.1. Discussion des limitations de notre réacteur

Dans la première partie nous allons essayer de comprendre les problèmes de non reproductibilité et non homogénéité des couches rencontrés pendant les premiers essais décrits dans le chapitre précédent. Avec les mélanges gazeux comprenant l'oxygène, nous n'avons pas atteint les deux objectifs indispensables que sont la reproductibilité des couches déposées à partir d'un jeu donné de paramètres de dépôt et l'homogénéité des couches, en composition, sur une grande surface du chariot porte échantillon. L'oxygène s'incorporait dans les couches tout de suite après sa rentrée dans le réacteur et, dans la partie intermédiaire du chariot, l'appauvrissement du mélange en O_2 était tel qu'on obtenait des couches fortement nitrurées. Nos tentatives d'augmenter le libre parcours moyen des molécules dans le réacteur et de limiter leur nombre de collisions en diminuant la pression totale ou en augmentant le débit d'hélium n'ont pas donné d'effets suffisants par suite des limites de notre réacteur; les limites en débit de pompage et le générateur basse fréquence. Nous rappelons que nous travaillons avec un plasma à basse fréquence (25 kHz) et que notre pression de travail est de l'ordre 1,3 mbar (1 Torr).

Pourtant l'utilisation de l'oxygène pur pour la préparation des films de SiO_2 avec une bonne uniformité et des propriétés morphologiques acceptables a été proposée par Lin I et L. W. Ting [18] qui ont utilisé le mélange de SiH_4 , O_2 dans l'argon. Un autre exemple d'utilisation de O_2 , N_2 , SiH_4 et He est donné par Lucovsky et al. [19] pour la préparation des oxynitrures de silicium.

Nous allons tenter d'expliquer les problèmes que nous avons rencontrés par les limitations de notre réacteur et la basse fréquence de fonctionnement de notre générateur, facteurs qui nous ont empêché de diminuer considérablement la pression de travail.

2.1.1.1. Généralités sur les plasmas

Il faut rappeler quelques considérations générales concernant les plasmas gazeux

[20]. Le premier point important concerne la distribution des énergies des particules dans le plasma. Pour illustrer nos idées, prenons seulement en compte les particules chargées une fois, les électrons et les ions positifs, dans un système excité par un couplage de type capacitif. Au bout du temps t inférieur au temps moyen entre deux collisions, l'énergie cinétique W_k acquise par les particules sous l'action du champ électrique E est égale à :

$$W_k = \frac{(eEt)^2}{2m} \quad (1 - 9)$$

où e est la charge élémentaire, m la masse des particules. A cause de la relation $m_i \gg m_e$, la masse des ions m_i est beaucoup plus grande que la masse des électrons m_e , **ce sont principalement les électrons qui gagnent de l'énergie cinétique par action du champ électrique**. Pour maintenir le processus d'ionisation, en compétition avec la recombinaison, il est nécessaire qu'existent, dans le plasma, assez d'électrons ayant une énergie d'au moins 12 eV. Les énergies d'ionisation pour les molécules et les atomes constituant le plasma en discussion sont résumées dans le tableau T4

espèce	énergie d'ionisation [eV]
He	24,5
H ₂	15,6
N ₂	15,5
N	14,5
O	13,6
H	13,5
SiH ₄	12,2

Tableau T4 : Les énergies d'ionisation pour les atomes utilisés dans nos dépôts.

Les trajectoires des électrons dépendent de la fréquence imposée par le champ électrique oscillant. Pour les **basses fréquences et les faibles pressions** la probabilité pour un électron de subir une collision ionisante avant d'être capté par une électrode du générateur est petite, les électrons sont perdus pour le plasma et la décharge s'éteint. Par contre pour les hautes fréquences, les électrons peuvent rester plus longtemps sur des trajectoires fermées à cause des oscillations imposées par le champ électrique. Les trajectoires des électrons sont donc limitées dans l'espace et ils peuvent éviter la capture par des électrodes.

Il en résulte qu'avec une dimension géométrique du réacteur fixée, pour une fréquence donnée, il y a limitation du travail possible à basse pression.

2.1.1.2. *Le type de flux gazeux dans le réacteur*

D'autre part à une pression importante, le temps entre deux collisions est très court et les énergies des électrons restent plus faibles. Le paramètre important, le libre parcours moyen λ est caractérisé par des distances de l'ordre 0,005 cm pour 1 Torr de pression totale et de 5 cm pour 1 mTorr. Trois régimes de circulation des gaz dans le réacteur sont possibles : le flux gazeux de type moléculaire (les collisions entre les radicaux sont très rares avant que la particule ne touche les parois), le régime visqueux pour lequel les collisions entre les radicaux sont très nombreuses avant que la particule ne touche les parois et le flux gazeux transitoire, qui se situe à mi-chemin entre ces deux extrêmes. Les critères proposés dans la littérature [20] sont $\lambda < 0,001d$ pour le flux visqueux et $\lambda > d$ pour le flux moléculaire où d est la dimension caractéristique du réacteur (dans notre cas $d \approx 3$ cm).

Nous pouvons maintenant mieux comprendre la comparaison de nos conditions de travail avec celles trouvées dans la littérature [18], (fréquence de générateur du plasma 13,6 MHz, confinement magnétique des électrons et pression de travail < 10 mTorr) et [19] où les auteurs appliquent la technique de décharge plasma en distance (RPECVD - *Remote PECVD*) aux pressions 300 mTorr. La particularité de cette dernière technique consiste à séparer la zone d'existence du plasma radiofréquence et la zone de dépôt en ne soumettant au plasma que O_2 et N_2 dilués dans He. Le silane est introduit directement dans la zone de dépôt [21].

Dans les travaux [18],[19], les flux gazeux étaient de type moléculaire où transitoire, tandis que dans notre réacteur nous ne pouvons pas sortir du régime visqueux.

A cause de la forte réactivité chimique de SiH_4 avec O_2 , il faudrait maintenir le flux dans le régime transitoire (ou moléculaire) pour que le dépôt devienne plus contrôlable. Nous pouvons donc conclure pour l'utilisation de O_2 dans notre réacteur PECVD que les limitations techniques de ce dernier ne permettent pas d'établir les conditions indispensables pour obtenir le dépôt de couches ayant une homogénéité chimique acceptable.

L'augmentation de la distance offerte aux électrons pour subir l'accélération explique les caractéristiques des dépôts en géométrie 2. Le plasma n'est plus gêné par la forte pression partielle de l'hélium, nous avons pu même maintenir la décharge avec uniquement de l'hélium. Les fortes vitesses de croissance observées s'expliquent par les plus grandes densités de courant électrique dans le plasma ce qui donne des décharges plus intenses que celles obtenues avec le chariot en géométrie 1.

Pour les couches préparées avec réduction de surface des électrodes de la géométrie 2, nous avons trouvé que la concentration des liaisons Si-H était supérieure à la concentration des liaisons N-H ainsi qu'une largeur supérieure du pic principal SiON. Parce que le passage en géométrie 2 a conduit à un changement de la "chimie" du plasma que nous ne contrôlons pas bien par suite de l'absence de moyens d'étude du plasma, nous sommes revenus à la géométrie standard du chariot, mieux connue du fait des travaux antérieurs. Le retour à des dépôts effectués en géométrie standard 1, la même que pour les dépôts des oxynitrides fortement hydrogénés, facilitera aussi la comparaison de nos résultats avec les travaux précédents.

2.1.2. Choix des gaz

Finalement, notre but principal était d'obtenir des oxynitrides à faible contenu d'hydrogène comparé aux oxynitrides à fort contenu d'hydrogène bien connus dans le laboratoire afin d'observer et d'essayer de comprendre comment l'abaissement de la densité d'hydrogène influençait la qualité et le nombre de défauts de structures. Pour réduire ce contenu d'hydrogène, nous n'avons pas changé le gaz vecteur du silicium car le choix d'un nouveau gaz porteur aurait constitué une étude radicalement nouvelle et qu'il nous aurait été impossible de comparer avec les précédents échantillons.

Le choix de l'azote moléculaire N_2 à la place de NH_3 était clairement justifié par la prévision de la diminution du taux d'hydrogène contenu dans les couches. En effet, avec l'ammoniac, il y a beaucoup de radicaux NH et d'hydrogène atomique excités dans le plasma. Par conséquent on peut prévoir que l'incorporation de l'hydrogène sous forme de liaisons N-H sera favorisée. Enfin pour le gaz vecteur de l'oxygène, notre première idée avait été de prendre l'oxygène moléculaire pur. Compte tenu de notre impossibilité de contrôler les dépôts de façon acceptable avec ce gaz, nous avons été contraints de revenir à N_2O , beaucoup moins réactif que O_2 , comme gaz vecteur de l'oxygène.

2.2. Conditions de préparation

Nous allons maintenant présenter les conditions de préparation de la série des oxynitrides de Si préparés avec SiH_4 , N_2 , N_2O et He qui a fait l'objet d'une étude plus approfondie concernant la composition et les mesures de défauts par RPE.

Après cette présentation, nous décrirons les résultats relatifs aux mesures d'épaisseur et de spectroscopie infrarouge à transmission.

Nous diviserons nos échantillons en deux groupes, la série DN et la série DD.

Ces deux séries ont été préparées avec la **géométrie standard 1** du chariot, la pression de travail constante à **1,3 mbar** (1Torr) et une puissance du générateur plasma de **100W**.

2.2.1. Du nitrure à l'oxyde (dilution He constante): Série DN

La première série DN est caractérisée par une composition chimique variable entre le nitrure et la silice par variation des débits gazeux de N₂ et N₂O dont la somme est maintenue constante (tableau T5). La série DN est aussi caractérisée par une dilution constante He/SiH₄ = 50. Ces valeurs des débits ont été choisies pour permettre, avec les débits nominaux de nos débitmètres et les capacités de pompage, la préparation d'une autre série d'échantillons, la série DD, présentant une variation du taux de dilution d'hélium, tous les autres paramètres étant maintenus constants.

éch.	SiH ₄ [sccm]	N ₂ [sccm]	N ₂ O [sccm]	He [sccm]
DN2	40	968	0	2000
DN1	40	860	108	2000
DN3	40	753	215	2000
DN4	40	538	430	2000
DN5	40	0	968	2000

Tab. T5: Les conditions de dépôt pour les échantillons de la série DN préparés avec la dilution 50.

2.2.2. L'influence du taux de dilution par l'hélium (composition constante): Série DD

La série DD (Tableau T6) est obtenue en maintenant le débit de silane à 40 sccm, la somme des débits de N₂ + N₂O à 968 sccm comme pour toute la série DN et le rapport entre eux identique à celui de DN3, et en faisant varier le taux de dilution à l'hélium autour de la valeur 50 choisie pour DN3. Les échantillons de la série DD sont donc, à priori, de composition chimique comparable à celle de l'échantillon DN3 de la série DN.

échantillon	SiH ₄ [sccm]	N ₂ [sccm]	N ₂ O [sccm]	He [sccm]	dilution He/SiH ₄
-------------	----------------------------	--------------------------	----------------------------	--------------	---------------------------------

DD1	40	753	215	2740	68,5
DD2=DN3	40	753	215	2000	50
DD3	40	753	215	1000	25
DD4	40	753	215	520	13
DD5	40	753	215	0	0

Tab. T6: Les conditions de dépôt pour les échantillons de la série DD à dilution variable.

2.3. Détermination de la composition relative O/(O+N), position du pic SiON, indice optique et vitesse de gravure

2.3.1. Famille DN

Dans le tableau T7, nous avons classé les échantillons dans l'ordre croissant de la composition chimique relative O/(O+N) obtenue avec les équations empiriques (1 - 7) et (1 - 8). Nous avons trouvé un bon accord entre les valeurs établies à partir de la position du pic SiON et celles obtenues à partir de l'indice optique. Ces valeurs sont exprimées avec deux chiffres décimaux pour illustrer la cohérence des deux méthodes. Bien que nous ayons estimé que l'erreur absolue sur la détermination de O/(O+N) était de 0,1, nous constatons que la différence entre les deux évaluations est inférieure à 0,1. On peut aussi estimer l'accord entre les deux évaluations sur le graphique de la figure 8 où la droite représente la variation de l'indice en fonction de la position du pic SiON obtenue à partir des deux équations empiriques (1-7) et (1-8). Nous concluons que la gamme des compositions chimiques accessible par la technique PECVD à partir des gaz SiH₄, N₂, N₂O dilués dans hélium se situe entre le nitrure avec O/(O+N) ≅ 0 et l'oxynitrure riche en oxygène de composition (O/(O+N) = 0,85) certes proche de SiO₂, mais comportant encore des atomes d'azote en quantité non négligeable.

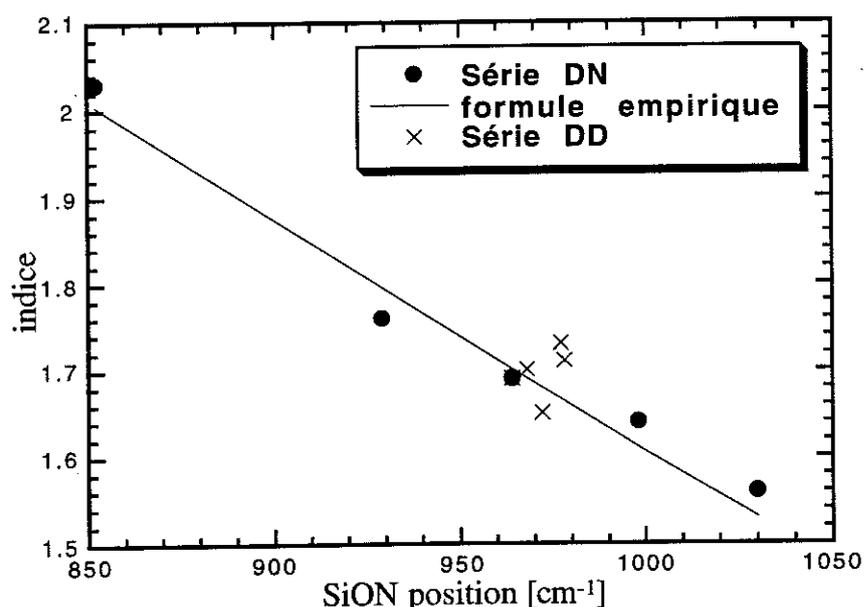


Fig. 8: Correspondance entre indice de réfraction et position SiON pour les séries DN et DD. La droite représente la fonction linéaire déduite des équations (1 - 7) et (1 - 8).

échantillon	$\frac{O}{O+N}$	SiON position [cm ⁻¹]	$\frac{O}{O+N}$ à partir SiON	indice	$\frac{O}{O+N}$ à partir indice
DN2	0,04	852	0,04	2,03	0,0
DN1	0,39	929	0,39	1,75	0,45
DN3	0,55	964	0,54	1,69	0,55
DN4	0,70	998	0,70	1,64	0,64
DN5	0,85	1030	0,85	1,56	0,77

Tab. T7: La détermination de la valeur O/(O+N) - famille DN.

La vitesse de gravure chimique, qui est aussi une manière d'évaluer la composition chimique et le taux d'incorporation de l'hydrogène, évolue, pour la série DN selon la figure 9. Rappelons, pour montrer l'intérêt de cette courbe, que dans les oxynitrures de silicium à fort taux d'hydrogène, la vitesse de gravure augmentait de 80 nm/mn à 160 nm/mn pour O/(O+N) passant de 0,04 à 0,9 [14] alors que dans cette nouvelle série d'oxynitrures à faible taux d'hydrogène, elle passe de 1,8 à 101,3 nm/mn. C'est une indication de **l'importante réduction du taux d'hydrogène** que nous avons réussi à obtenir, sur toute la gamme de composition des oxynitrures. La réduction de la vitesse de gravure est très importante côté nitrure (facteur 40), plus limitée côté oxyde (facteur 1,6). Le minimum côté nitrure est comparable à la vitesse de gravure

mesurée pour le nitrure LPCVD et légèrement supérieur au 1 nm/mn obtenu, dans le Laboratoire, par B. Reynès [41] dans son étude sur les nitrures de silicium densifiés.

Toutes ces caractéristiques de base de la série DN sont résumées dans le tableau T8.

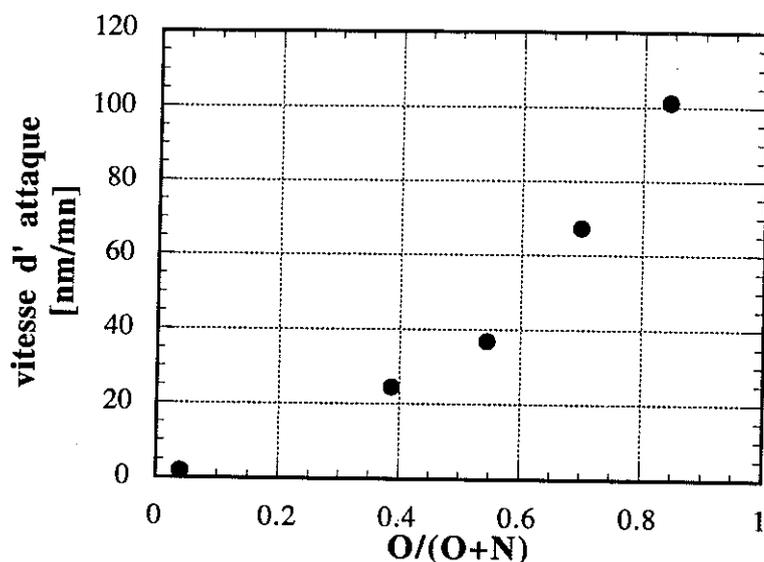


Fig. 9: Vitesses d'attaque en fonction de la composition relative pour la série DN.

échantillon	$\frac{O}{O+N}$	vitesse d'attaque [nm/mn]	vitesse de croissance [nm/mn]	épaisseur [nm]
DN2	0,04	1,8	8,5	583
DN1	0,39	24,5	14,5	581
DN3	0,55	34,7	15,3	535
DN4	0,70	67,4	21,3	640
DN5	0,85	101,3	26,3	395

Tab. T8: Résumé des propriétés physico-chimiques des échantillons de la famille DN.

2.3.2. Famille DD

Les valeurs numériques de $O/(O+N)$ déduites soit à partir de la position du pic SiON, soit à partir de l'indice optique, sont indiquées Tableau T9. On obtient la valeur de $0,58 \pm 0,04$ à partir de la position SiON et de $0,55 \pm 0,08$ à partir de l'indice optique sans qu'on puisse observer, à partir d'aucune des deux séries d'évaluation, d'évolution

régulière de la composition $O/(O+N)$ avec l'augmentation du taux de dilution. Nous constatons sur la figure 10 que la position du maximum du pic SiON ne change pas sur toute la gamme des valeurs de dilution. On peut cependant observer une tendance à l'apparition d'un pic à 875 cm^{-1} de plus en plus net au fur et à mesure que le taux de dilution diminue. L'apparition de cette contribution particulière est accompagnée par une légère augmentation de la largeur du pic principal.

Compte tenu de la précision sur la détermination de la composition chimique et parce que toute la série DD a été préparée avec les mêmes débits de N_2 et N_2O , **nous concluons que la composition chimique $O/(O+N)$ reste stable** malgré la variation du taux de dilution à l'hélium.

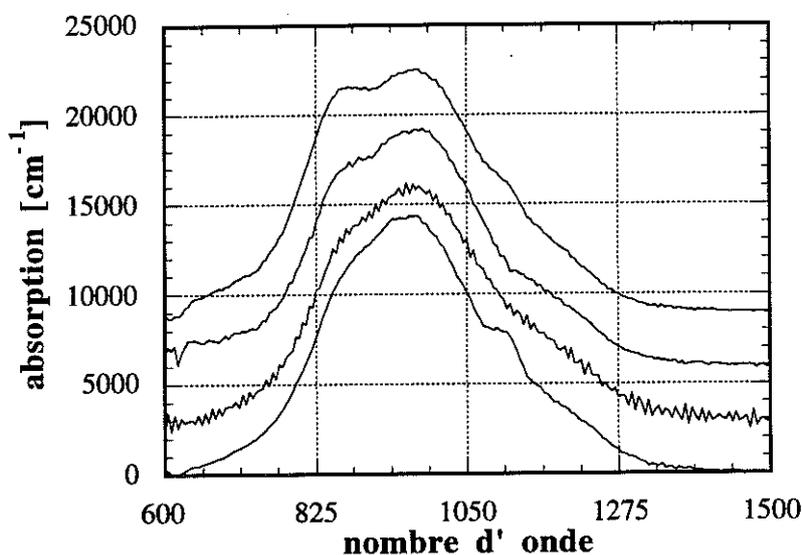


Fig. 10: De haut en bas, dilution croissante. De haut en bas, spectres infrarouge pour les échantillons DD5, DD4, DD2 et DD1 (dilution 0, 13, 50 et 68). Les spectres sont décalés pour la clarté de la figure, le niveau zéro d'absorption est repéré à la position 1500 cm^{-1} pour chaque courbe.

La Figure 11 montre la variation de la vitesse de gravure chimique en fonction du taux de dilution. Elle diminue de 45 nm/mn pour la couche préparée sans dilution jusqu'à la valeur de 25 nm/mn pour le dilution 68. Notons pour l'instant qu'une interprétation "classique" de la vitesse de gravure, généralement associée dans les études faites sur le nitrure de silicium [41bis] à la valeur du taux d'hydrogène total (la vitesse de gravure croît si le taux d'hydrogène croît), nous ferait conclure que la densité d'hydrogène décroît si la dilution augmente. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 3.1.2., après l'exposé des résultats de spectroscopie IR.

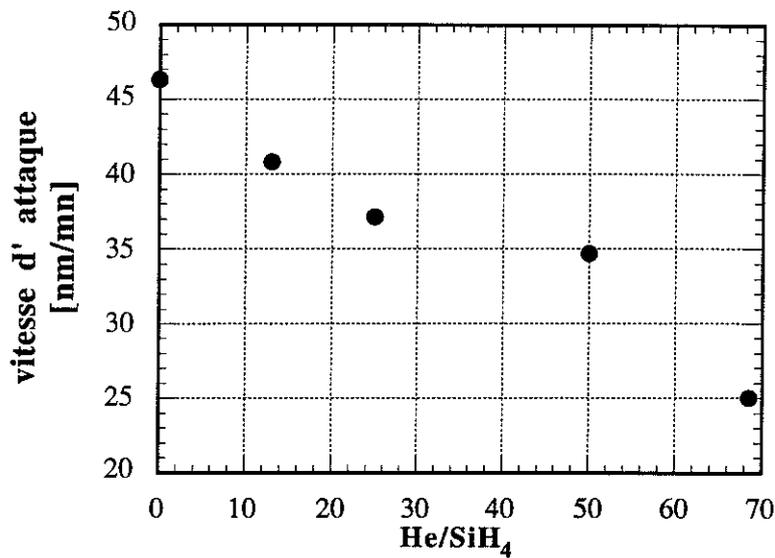


Fig. 11: Vitesse de gravure en fonction de la dilution à l'hélium.

échantillon	dilution He/SiH ₄	SiON position [cm ⁻¹]	$\frac{O}{O+N}$ à partir de SiON	indice	$\frac{O}{O+N}$ à partir de l'indice
DD1	68,5	964	0,54	1,65	0,63
DD2	50	972	0,58	1,69	0,55
DD3	25	977	0,60	1,73	0,49
DD4	13	978	0,61	1,70	0,54
DD5	0	968	0,56	1,71	0,52

Tab. T9: Détermination des valeurs de O/(O+N) pour les échantillons de la famille DD.

échantillon	dilution He/SiH ₄	vitesse d'attaque [nm/mn]	vitesse de croissance [nm/mn]	épaisseur [nm]
DD1	68,5	25,0	12,1	267
DD2=DN3	50	34,7	15,3	535
DD3	25	37,1	18,6	2785
DD4	13	40,8	21,1	3883
DD5	0	46,3	22,5	289

Tab. T10: Résumé des caractéristiques des échantillons de la série DD.

Chapitre 3 :
**Etude de l'incorporation de
l'hydrogène**

3. Etude de l'incorporation de l'hydrogène

3.1. Spectroscopie infrarouge par transmission

Nous sommes particulièrement attentifs aux **modes d'incorporation de l'Hydrogène dans les oxynitrides de silicium**, parce que, comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, ils pourraient être reliés aux propriétés électriques de nos isolants oxynitrides de silicium.

Les spectres infra-rouge des oxynitrides de la famille DN sont du type de celui indiqué figure 1, ils présentent deux bandes d'absorption importantes correspondant aux vibrations longitudinales (stretching) des liaisons N-H ($3340/3400\text{ cm}^{-1}$) et Si-H ($2230/2320\text{ cm}^{-1}$). Les aires d'absorption N-H restent toujours dominantes par rapport au Si-H, mais le rapport entre ces deux bandes est bien moins important que par exemple dans les $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à fort taux d'H. Les autres bandes d'absorption relatives aux liaisons avec de l'hydrogènes, modes de vibration "bending" du groupement $\text{N}=\text{H}_2$ (1560 cm^{-1}) et "stretching" des liaisons O-H (3660 cm^{-1}) ne sont pas détectées dans nos spectres. Le pic des modes collectifs des ensembles de liaisons Si-O-Si-N-Si-etc, dit pic principal SiON, est plus large que celui observé dans les $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à fort taux d'H.

3.1.1. Les résultats expérimentaux des mesures d'absorption infra-rouge pour les séries DN et DD

Nous avons effectué les spectres d'absorption IR de toutes nos couches selon la procédure décrite chapitre 1.1.3. et déterminé les concentrations des liaisons Si-H et N-H à partir de l'équation (1 - 5) avec les forces d'oscillateur du tableau T1 et les épaisseurs des couches indiquées tableaux T8 et T10. La concentration totale en hydrogène est calculée avec la relation (1 - 6) dans laquelle ne figurent que les vibrations stretching Si-H et N-H car nous n'avons pas détecté d'autres bandes relatives à l'hydrogène dans nos séries DN et DD.

Le tableau T11 résume les résultats expérimentaux obtenus pour la famille DN.

Dans la figure 12, nous présentons les densités de liaisons N-H, Si-H pour les 5 échantillons de la famille DN et la densité totale d'atomes d'hydrogène obtenus par la somme des deux densités précédentes en fonction de la composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$.

Nous observons :

- que les densités de liaisons que nous noterons [N-H] sont, pour toutes compositions, plus nombreuses que les densités de liaisons que nous noterons [Si-H];

- qu'on distingue deux zones de compositions pour lesquelles l'évolution des densités de liaisons sont différentes. Pour $O/(O+N)$ de 0 à 0,5; [N-H] augmente et [Si-H], 2,5 à 3 fois plus faible, reste constante jusqu'à $O/(O+N) = 0,4$. Pour $O/(O+N)$ de 0,5 à 0,9; [N-H] diminue ainsi que [Si-H];

- qu'il existe un maximum de [N-H] pour $O/(O+N)$ autour de 0,5 et que ce maximum est aussi observé, plutôt vers $O/(O+N) = 0,4$, pour la densité totale d'hydrogène;

- que la densité totale d'H est plus faible côté oxyde de Si que côté nitrure de Si.

Nous insistons sur l'existence d'un maximum d'incorporation de l'hydrogène dans le réseau amorphe pour une composition intermédiaire entre le nitrure et la silice, ce maximum n'a pas été observé pour les couches $SiO_xN_yH_z$ à fort taux d'H préparées avec l'ammoniac.

échantillon	$\frac{O}{O+N}$	SiON position [cm ⁻¹]	SiON largeur [cm ⁻¹]	[N-H] *10 ²⁰ [cm ³]	N-H pos. [cm ⁻¹]	[Si-H] *10 ²⁰ [cm ³]	Si-H pos. [cm ⁻¹]	[H] *10 ²⁰ [cm ³]
DN2	0,04	852	257	49	3336	20	2241	69
DN1	0,39	929	289	56	3384	21	2259	77
DN3	0,55	964	291	62	3388	10	2267	72
DN4	0,70	998	284	48	3398	6	2283	54
DN5	0,85	1030	190	42	3403	5	2311	47

Tab. T11: Caractéristiques principales, positions, largeurs à mi-hauteur des trois raies principales du spectre IR des échantillons de la série DN préparés avec le taux de dilution 50. Densités des liaisons hydrogène et de l'hydrogène atomique total.

Le tableau T12 résume les résultats expérimentaux obtenus pour la famille DD qui correspond à la variation du taux de dilution à l'He pour une composition $O/(O+N) = 0,55$ (comme DN3).

La figure 13 représente les densités de liaisons N-H, Si-H pour les échantillons de la famille DD et la densité totale d'atomes d'hydrogène obtenus par la somme des deux densités précédentes en fonction du taux de dilution à l'He.

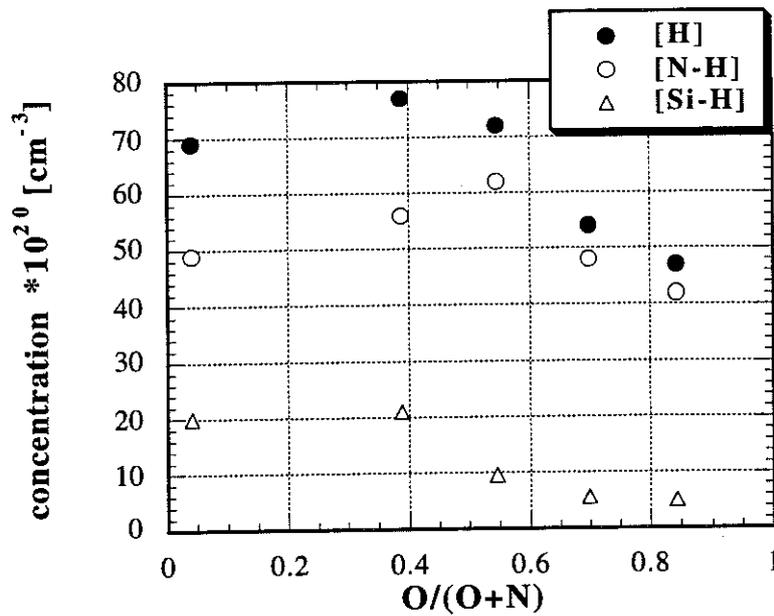


Fig. 12: Densités des liaisons N-H et Si-H et densité atomique H total pour la série DN en fonction de la composition chimique $O/(O+N)$. Le taux de dilution pour tous ces échantillons est de 50.

échantillon	dilution	SiON	[N-H]	N-H	[Si-H]	Si-H	[H]
	He/SiH ₄	position [cm ⁻¹]	*10 ²⁰ [cm ⁻³]	pos. [cm ⁻¹]	*10 ²⁰ [cm ⁻³]	pos. [cm ⁻¹]	*10 ²⁰ [cm ⁻³]
DD1	68,5	964	71	3392	6	2270	77
DD2=DN3	50	972	62	3389	10	2267	72
DD3	25	977	36	3390	17	2256	53
DD4	13	978	42	3390	29	2250	71
DD5	0	968	43	3396	31	2246	74

Tab. T12 : Caractéristiques principales, positions, largeurs à mi-hauteur des trois raies principales du spectre IR des échantillons de la série DD de $O/(O+N) = 0,55$. Densités des liaisons hydrogène et de l'hydrogène atomique total.

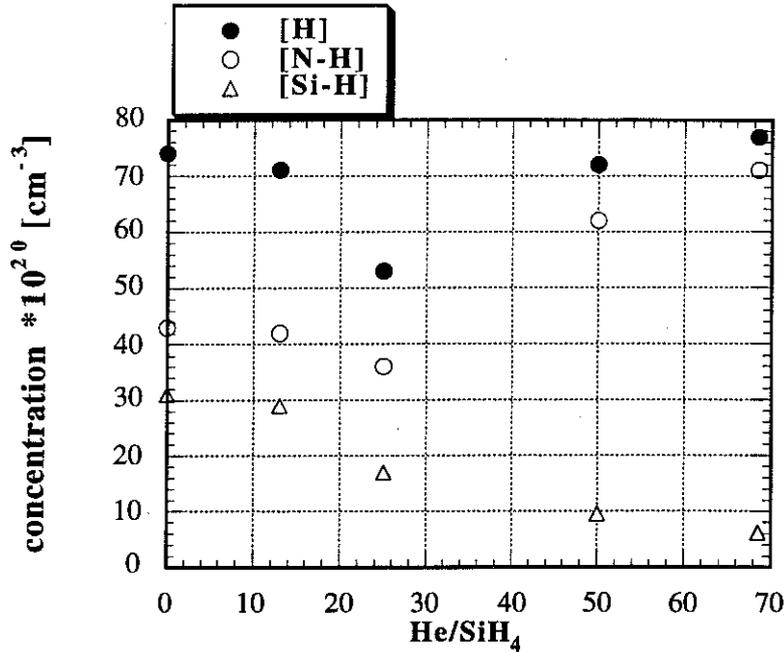


Fig. 13: Les densités des liaisons N-H et Si-H et densité atomique H total pour la série DD ($O/(O+N) = 0,55$) en fonction du taux de dilution à l'hélium, He/SiH_4 .

Nous observons :

- que les densités de liaisons [N-H] restent, à tous taux de dilution, plus nombreuses que les densités de liaisons [Si-H];
- que [N-H] présente un minimum très net pour la dilution 25 alors que [Si-H] présente une décroissance monotone avec un léger changement autour de la dilution 25;
- que l'évolution de [N-H] n'est cependant pas symétrique car [N-H] avec dilution nulle ne vaut qu'environ 60% de sa valeur à forte dilution;
- que pour une dilution croissante au dessous de la valeur 25, [N-H] et [Si-H] contribuent toutes deux à la diminution de [H] alors qu'au dessus, il agissent en sens inverse, l'influence de (N-H) l'emportant toutefois, ce qui explique que [H] présente un minimum très net à la dilution 25;
- qu'à forte dilution, on a surtout des liaisons [N-H], de 6 à 10 fois plus nombreuses que [Si-H] et qu'à faible dilution (< 20), [Si-H] devient comparable à [N-H].

Une influence similaire de la dilution à l'hélium (transition entre le régime de croissance avec plus de Si-H ou plus de N-H) a été trouvée pour les nitrures de silicium préparés par PECVD par Parsons et al. [64].

Finalement la figure 14 représente la comparaison de l'hydrogène total incorporé, en fonction de la composition, dans les $SiO_xN_yH_z$ à fort taux d'H et les

SiO_xN_yH_z à faible taux d'H de la présente étude. Nous constatons que sur toute la gamme de composition O/((O+N)), nous avons réussi à obtenir des oxynitrides de silicium moins hydrogénés. Ce résultat justifie à posteriori le nom de SiO_xN_yH_z à faible taux d'H que nous avons utilisé depuis le début pour désigner nos matériaux. Nous remarquons que l'effet de diminution de l'hydrogène total est très important côté nitrure (4 fois moins) et reste plus limité côté oxyde, à O/(O+N) = 0,84 (2 fois moins).

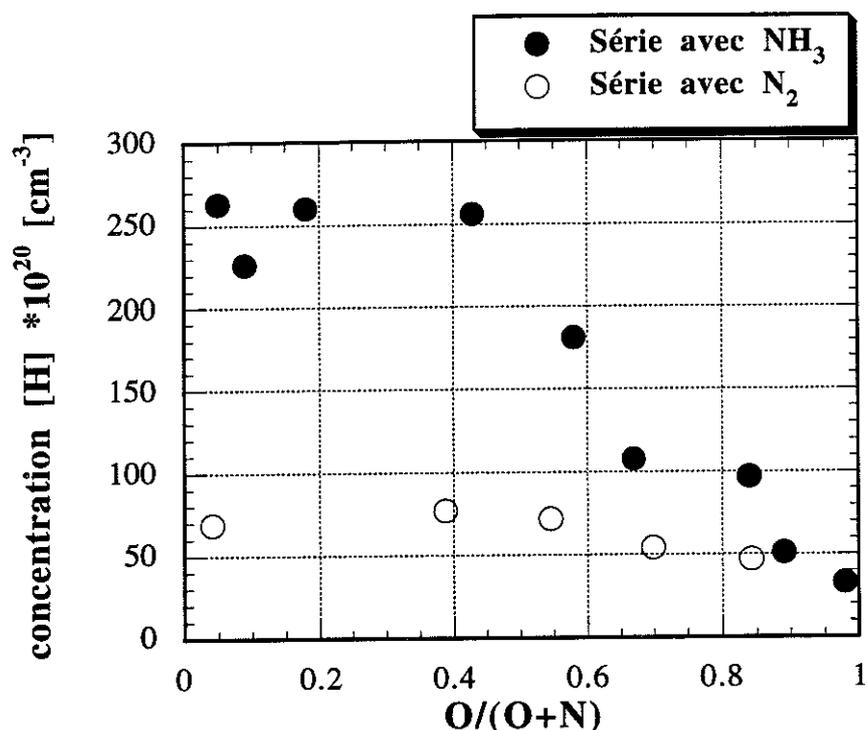


Figure 14 : Comparaison de l'hydrogène total en fonction de la composition dans les SiO_xN_yH_z à faible taux d'H et les SiO_xN_yH_z à fort taux d'H.

3.1.2. La bande de vibrations longitudinales (stretching) Si-H

3.1.2 1. Si-H dans les SiO_xN_yH_z à fort taux d'H

Dans les oxynitrides fortement hydrogénés étudiés précédemment au laboratoire, la densité d'hydrogène incorporé sous forme de liaisons Si-H était de l'ordre de 5 10²⁰ liaisons/cm³ alors que nous sommes, dans nos oxynitrides faiblement hydrogénés, entre 5 10²⁰ et 20 10²⁰ liaisons/cm³.

La figure 15 représente la variation de la position du maximum de la bande d'absorption Si-H des oxynitrides fortement hydrogénés en fonction de la composition. La droite indique la prévision de la position calculée par Lucovsky sur la base d'un modèle impliquant les électronégativités des atomes [23].

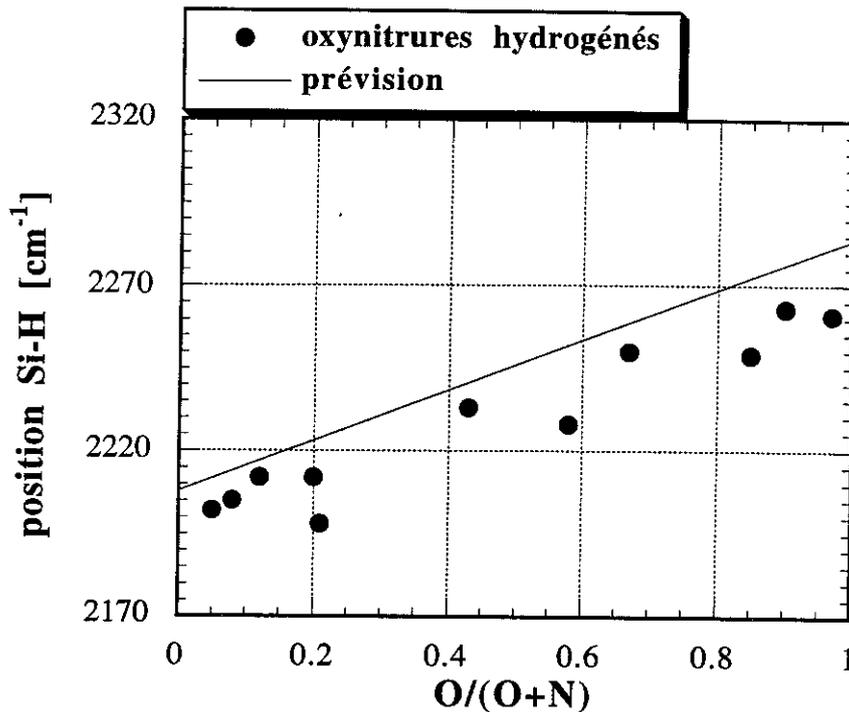


Fig. 15: Position du maximum d'absorption de la bande Si-H pour les échantillons fortement hydrogénés. La prévision de la position par la théorie appuyée sur la somme des électronégativités est indiquée par la droite.

3.1.2.2. La bande Si-H des séries DN et DD

La figure 16 indique la variation de la position du maximum de la bande d'absorption Si-H de la série DN en fonction de la composition avec les valeurs tirées du tableau T11.

La figure 17 indique la variation de la position du maximum de la bande d'absorption Si-H de la série DD en fonction du taux de dilution par l'hélium avec les valeurs tirées du tableau T12.

Nous constatons que tous nos points expérimentaux de la série DN sont situés en moyenne à 20-30 cm^{-1} au dessus de la droite de Lucovsky [27]. Nous discuterons plus loin ces résultats.

La position du maximum de la bande Si-H évolue presque linéairement avec la dilution pour la série DD. Pour l'échantillon non dilué elle est égale 2246 cm^{-1} et elle remonte jusqu'au 2270 cm^{-1} pour la dilution 68,5 soit une variation de 24 cm^{-1} .

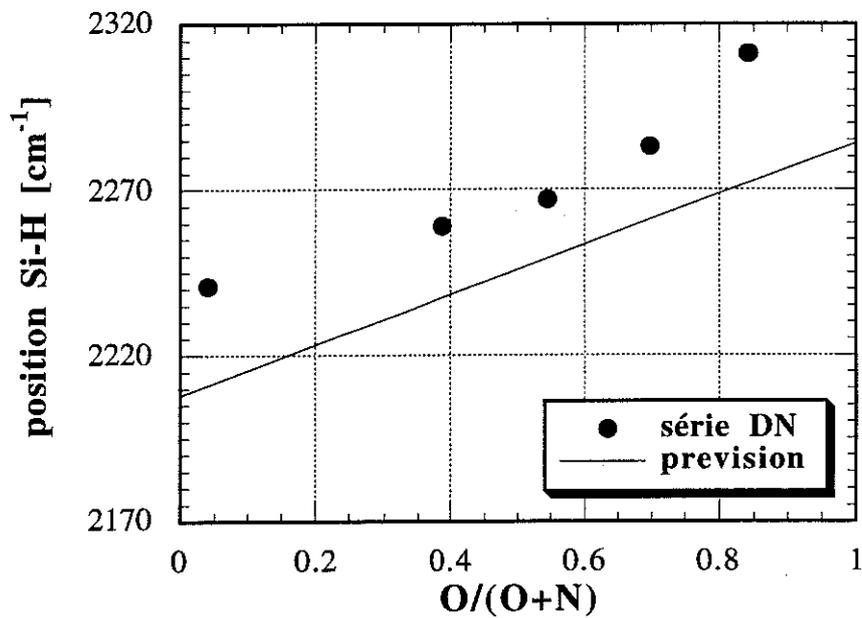


Fig. 16: Position du maximum d'absorption de la bande Si-H pour nos échantillons faiblement hydrogénés. La prévision de la position par la théorie appuyée sur la somme des électronégativités est indiquée par la droite.

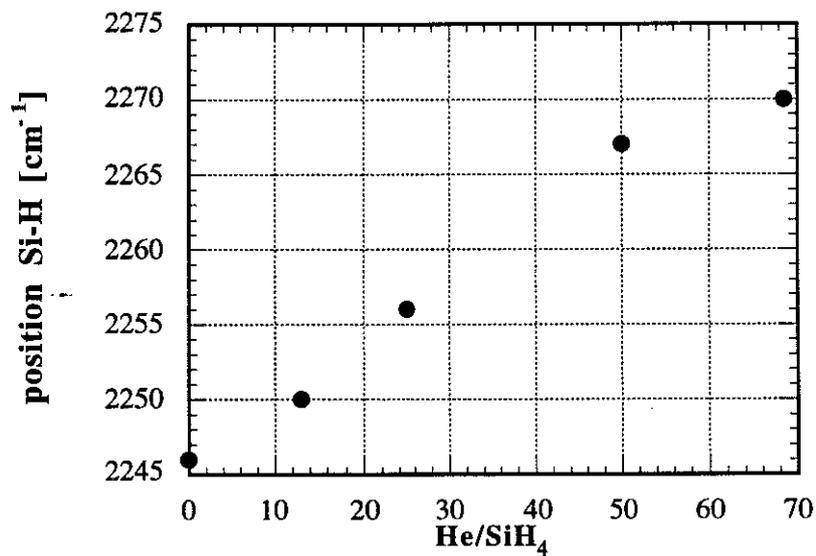


Fig. 17: Position du maximum d'absorption de la bande Si-H pour nos échantillons de la série DD en fonction du taux de dilution à l'hélium.

3.2. Spectroscopie infrarouge en réflexions multiples

3.2.1. Principe de la réflexion multiple interne

Pour augmenter la sensibilité des mesures infrarouge, nous avons expérimenté la technique de réflexions multiples internes. (**MIR multiple internal reflections**; également appelée ATR, *attenuated total reflection*).

Pour mettre au point cette technique, nous avons utilisé le livre de N. J. Harrick [46] dédié à cette technique, les ouvrages d'optique de J. P. Mathieu [47], M. Born et E. Wolf [48] et l'article de W. N. Hansen [49] pour l'aide à la déduction des formules.

Nous allons tout d'abord en décrire le principe.

Il s'agit d'introduire un faisceau IR dans un milieu (1) dont l'indice optique est plus élevé que celui du milieu (2) ($n_1 > n_2$) selon les conditions expérimentales décrites dans la figure 23.

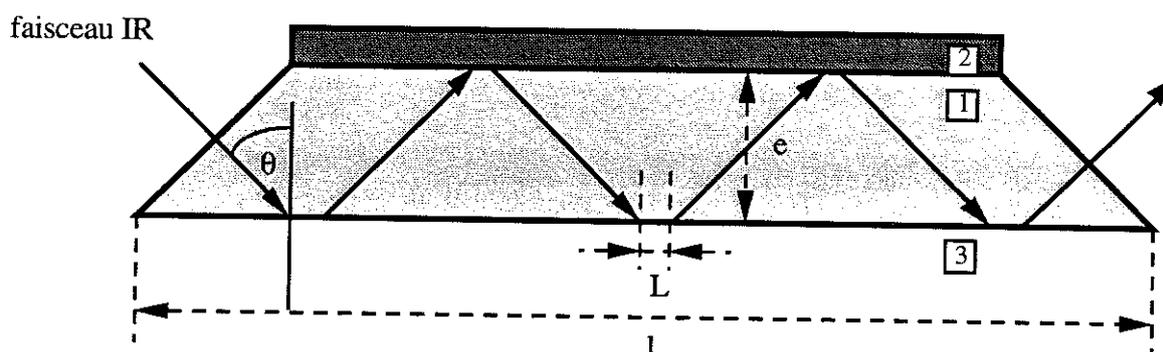


Fig. 23: Trajectoire optique dans un élément MIR; milieu (1) - prisme en Si; milieu (2) - couche d'oxyde de silicium, milieu (3) - azote, l - la longueur, e - l'épaisseur, θ - l'angle d'incidence aux interfaces Si/azote et Si/SiO₂, L - décalage de Goos et Hänchen; les proportions géométriques sont exagérées pour donner plus de clarté à la figure.

Le faisceau subit plusieurs réflexions internes, avant de quitter le milieu (1) et continue sa trajectoire habituelle dans le spectromètre. L'astuce de cet arrangement consiste à utiliser le phénomène de réflexion totale.

3.2.2. Théorie de base

Considérons deux milieux (1) et (2) non absorbants, tels que l'indice optique $n_1 > n_2$ (dans toute la suite nous appellerons milieu optiquement plus dense ou

seulement **milieu plus dense** celui de l'indice n_1 et milieu optiquement moins dense ou seulement **milieu moins dense** celui de l'indice n_2 moins élevé).

Pour l'angle d'incidence θ plus grand que l'angle critique θ_c donné par :

$$\theta_c = \sin^{-1} n_{21}; \quad \text{où } n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3 - 2)$$

il n'y a pas de propagation du rayonnement dans le milieu (2) et toute l'énergie du faisceau est réfléchié dans le milieu (1), cependant les valeurs des vecteurs champs électrique et magnétique ne sont pas nulles près de l'interface dans le milieu (2), il y a une pénétration du rayonnement dans le milieu (2) sous forme d'une **onde évanescente**. Si le milieu (2) est **absorbant** on obtient un changement d'intensité du faisceau par absorption du matériau (2).

Sur la figure 24 nous montrons l'évolution des ondes stationnaires (pour l'amplitude incidente égale 1) qui s'établit près d'une interface totalement réfléchissante grâce à la superposition des ondes incidente et réfléchié [50].

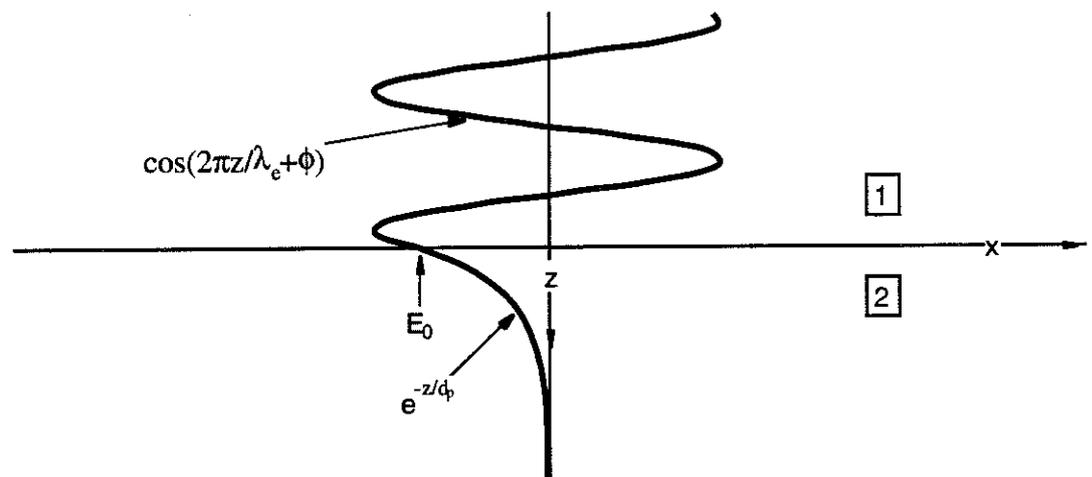


Fig. 24: Ondes stationnaires à l'interface du milieu (1) et (2) formée par le plan x,y , $n_1 > n_2$; E_0 - valeur de l'amplitude de champ électrique à l'interface, λ_1 - la longueur d'onde dans milieu (1), $\lambda_e = \frac{\lambda_1}{\cos\theta}$ sa projection sur la normale à l'interface à cause de l'angle θ , ϕ facteur de phase donné par le rapport des indices optiques et l'angle d'incidence, d_p - profondeur du pénétration

On voit qu'il y a une variation sinusoïdale dans le milieu (1) et une décroissance exponentielle dans le milieu moins dense (2). La réflexion totale est caractérisée par la proximité du maximum de l'onde stationnaire près de l'interface, cela donne une importante interaction entre le milieu (2) et l'onde réfléchié, parce que les valeurs d'amplitude de champ électrique à l'interface sont importantes.

Pour mieux comprendre les valeurs des composantes spatiales du vecteur \mathbf{E}

nous voulons maintenant préciser son orientation. Les ondes planes, qui représentent le faisceau du spectromètre, peuvent être décrites par deux modes: le mode TE (*transverse électrique*) où le vecteur \mathbf{E} total est perpendiculaire au plan d'incidence (le plan x,z sur le figure 25) et le mode TM (*transverse magnetic*) où c'est le vecteur champ magnétique \mathbf{B} qui est perpendiculaire au plan d'incidence soit encore le vecteur \mathbf{E} parallèle à ce même plan.

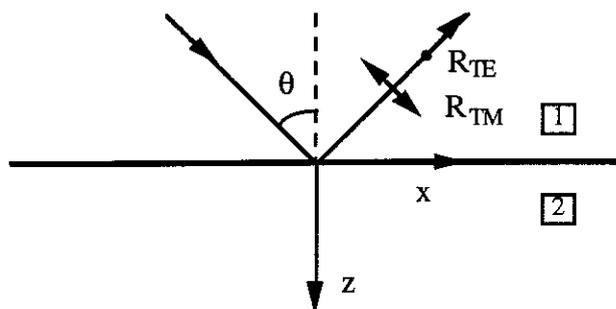


Fig 25: Orientation des modes TE et TM à l'interface des milieu (1) et (2). θ - angle d'incidence, R_{TE} - l'onde réfléchie dans le cas du mode TE, R_{TM} - l'onde réfléchie selon le mode TM.

Le vecteur champ électrique \mathbf{E} du mode TE n'a qu'une composante E_y ; le vecteur champ électrique \mathbf{E} du mode TM a deux composantes E_x et E_z .

Les conditions de continuité imposent la continuité des composantes tangentielles de \mathbf{E} à l'interface ($z=0$). La composante normale du vecteur de déplacement $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ sera aussi continue car il n'y a pas de charges à l'interface, il y aura donc discontinuité de la composante E_{z0} . Pour une onde incidente d'amplitude égale à l'unité et pour l'angle critique θ_c , on trouve $E_{z0} = 2n_{21}$ dans le milieu plus dense et $E_{z0} = 2n_{12}$ dans le milieu moins dense. E_z est donc amplifié par le facteur n_{12}^2 dans le milieu moins dense. L'évolution des amplitudes en fonction de l'angle d'incidence est représentée sur la figure 26.

Les courbes sont calculées pour un oxynitride de composition O/(O+N) intermédiaire, d'indice optique égal à 1,75 et à la longueur d'onde de $5\mu\text{m}$. Nous rappelons que E_y est le champ dans le cas d'une polarisation perpendiculaire et E_x, E_z les composantes du champ dans le cas d'une polarisation parallèle.

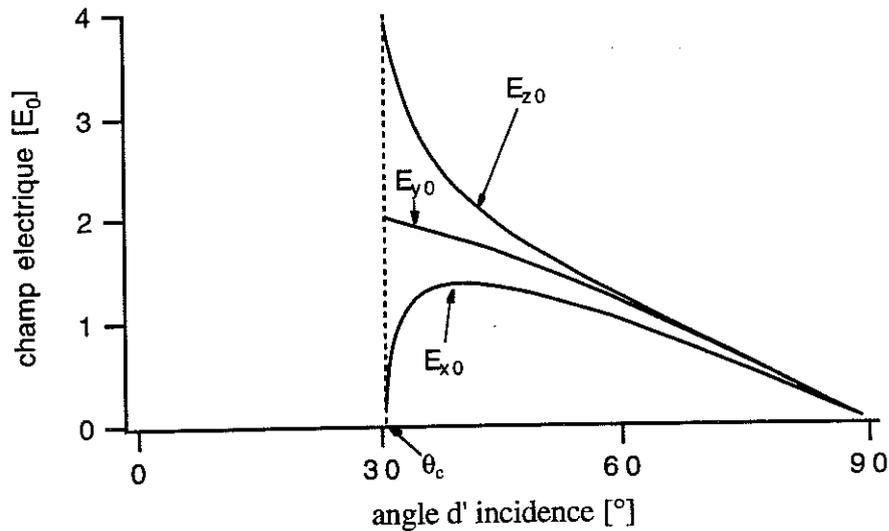


Fig. 26: Composantes spatiales du champ électrique calculées pour un champ incident égal à l'unité, E_{x0} , E_{y0} , E_{z0} représentent les composantes du vecteur E à l'interface dans milieu moins dense, θ_c est l'angle critique. Les courbes sont calculées pour $\lambda = 5 \mu\text{m}$, $n_2 = 1,75$, $n_1 = 3,42$

Nous remarquons que :

- **près de l'interface, le champ électrique de l'onde évanescente existe selon toutes les orientations spatiales**, il va donc pouvoir exciter les dipôles vibrants constituant le milieu diélectrique moins dense dans toutes les directions, l'absorption de l'onde électromagnétique sera accrue par rapport à l'absorption par transmission dans laquelle le vecteur E , perpendiculaire à la direction de propagation, ne va exciter que les dipôles orientés dans la même direction.

les valeurs E sont différentes pour différentes orientations spatiales; donc le signal d'absorption dépend du degré de polarisation du rayonnement incident.

3.2.2.1. Pénétration de l'onde évanescente

On a vu que la décroissance du champ électrique dans le milieu moins dense est contrôlée par la **profondeur de pénétration**, d_p , selon la relation :

$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad (3 - 3)$$

E_0 - amplitude à l'interface. La profondeur de pénétration est donnée par :

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (3 - 4)$$

où $\lambda_1 = \lambda / n_1$ est la longueur d'onde dans le milieu plus dense.

3.2.2.2. Définition de l'épaisseur effective

Pour pouvoir facilement comparer les effets d'absorption dans le cas des réflexions internes, il paraît utile d'introduire la notion d'**épaisseur effective** [51].

La loi d'absorption de l'intensité transmise à travers une couche absorbante est donnée par :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3 - 5)$$

avec I_0 , I - intensités incidentes, resp. transmises, α - coefficient d'absorption.

Pour les **faibles absorptions**, $\alpha d < 0,1$ on peut écrire :

$$I = I_0 (1 - \alpha d). \quad (3 - 6)$$

L'épaisseur effective d_e est définie par la relation de la réflexivité R pour la réflexion interne :

$$R = 1 - \alpha d_e \quad (3 - 7)$$

Pour N réflexions dans un appareillage à réflexions multiples la puissance réfléchie sera donnée par :

$$R^N = (1 - \alpha d_e)^N \quad (3 - 8)$$

Dans la limite des faibles absorptions $\alpha d_e \ll 1$ on peut enfin écrire :

$$R^N \cong 1 - N\alpha d_e \quad (3 - 9)$$

ce qui donne la proportionnalité des pertes avec le nombre des réflexions.

L'épaisseur effective introduite de cette manière représente l'épaisseur réelle de la couche qu'il serait nécessaire de traverser, en transmission standard, pour obtenir la même absorption.

On peut calculer aussi d_e à partir du champ électrique en appliquant la formule

$$d_e = \frac{n_{21}}{\cos \theta} \int_0^d E^2 dz \quad (3 - 10)$$

d - l'épaisseur réelle de la couche. Selon la valeur de d , on peut distinguer deux cas limites:

- $d > 3d_p$ - l'épaisseur réelle est plus grande que 3 fois la profondeur de pénétration, c'est pratiquement le cas du milieu semi-infini, du **matériau réfléchissant en volume**, la sommation se fait jusqu'à $d = \infty$ et injectant (3-3) dans (3-10), on obtient :

$$d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d_p}{2 \cos \theta} \quad (3 - 11)$$

En remplaçant les valeurs E_0^2 par les expressions pour les polarisations TE et TM, on obtient deux valeurs différentes d'épaisseurs effectives. Pour $\theta = 45^\circ$ on peut montrer que $d_{eTE} = 1/2 d_{eTM}$ et que la valeur moyenne de l'épaisseur effective est pratiquement égale à la profondeur de pénétration. Nous remarquons que, compte tenu des relations (3

- 4) et (3 - 11), l'épaisseur effective augmente avec la longueur d'onde λ .

- $d \ll d_p$ - C'est le cas de la **couche mince** pour laquelle on peut prendre $E =$ constante dans la couche. La valeur pour l'épaisseur effective se réduit à :

$$d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d}{\cos \theta} \quad (3 - 12)$$

Les expressions pour E sont maintenant plus complexes, parce qu'il faut prendre en compte 3 milieux car l'onde évanescente pénètre dans le milieu qui entoure l'ensemble prisme - couche.

La réflexion interne sur des **couches minces** a plusieurs particularités, nous en citons quelques unes:

- les mesures peuvent être effectuées sur une gamme d'angles plus larges que pour le matériau en volume, l'angle critique est donné par $\theta_c = \sin^{-1} n_{31}$, il n'y a pas de discontinuité de l'épaisseur effective quand l'angle passe par la valeur $\theta = \sin^{-1} n_{21}$,

- comme on a pris l'approximation du champ constant dans la couche mince, c'est la même épaisseur effective donnée par (3-12) qui devra être prise pour toutes les raies du spectre MIR.

- l'épaisseur effective pour le mode TM peut être plus grande ou plus petite que celle du mode TE selon la valeur du rapport n_{32}^4 / n_{31}^2 comparé à 1.

3.2.3. Point de vue expérimental

Les articles concernant la spectroscopie IR en réflexions internes multiples se rangent selon les trois critères généraux suivants :

- description des résultats qualitatifs,
- recherche des sensibilités extrêmes,
- examen des faisceaux polarisés,

Dans le premier groupe, nous citerons R. Koba et al. [52] qui ont étudié le processus de nitruration de SiO_2 par de l'ammoniac à 1150 °C et G. A. Ruggles et al. [53] qui se sont intéressés au changement des modes de vibration IR de l'hydrogène après exposition de la silice SiO_2 au mélange $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ou NH_3 .

Dans le deuxième groupe, nous citerons les articles des auteurs travaillant avec des géométries de prismes spéciales afin d'augmenter le nombre de réflexions et d'atteindre les extraordinaires sensibilités de l'ordre de 5% de monocouche d' H adsorbé sur la surface du c-Si nettoyé [54]. A. Hartstein et al. [55] (108 réflexions) donnent les valeurs des concentrations de Si-H, Si-OH et H_2O dans la silice thermique respectivement de l'ordre de 10^{15} , 10^{17} et 10^{17} cm^{-3} . Nous noterons l'utilisation par J.

E. Olsen et al. [56], de l'effet de l'amplification optique pour les couches minces en choisissant correctement le rapport des indices optiques dans la relation n_{32}^4/n_{31}^2 . Cette amplification correspondra à une épaisseur effective élevée et à l'obtention d'une grande sensibilité avec seulement 15 réflexions.

Enfin, parmi les travaux utilisant les faisceaux polarisés, nous citerons V. A. Burrows et al. [57], G. S. Higashi et al. [58] et F. Müller et al. [59]. Les deux premiers auteurs désiraient surtout observer et décrire les modes de vibration Si-H à l'échelle de la monocouche sur la surface nettoyée du Si. Le troisième, pour étudier la couche d'oxyde natif sur c-Si, supprime le mode TE par métallisation sur cette même couche.

3.2.3.1. Description de notre appareillage

Pour nos mesures d'absorption par réflexions multiples internes, nous avons utilisé un prisme de dimensions 52x20x2 mm avec des faces d'entrée et de sortie à 45° l'une de l'autre pour avoir une incidence normale du faisceau IR par rapport à la surface du prisme et des angles de réflexions internes à 45° (Figure 23). Avec cette géométrie, nous obtenons 25 réflexions internes. Cependant, nous n'avons pu déposer nos couches que sur la surface plus petite du trapèze constituant le prisme et ne pouvons de ce fait utiliser que 12 réflexions. Le prisme a été fabriqué à partir d'un monocristal de silicium obtenu par la technique de Czochralsky, la résistivité du c-Si est de l'ordre de 20 Ωcm .

Pendant le dépôt de la couche les faces d'entrée et de sortie du prisme ont été couvertes par des petites feuilles en molybdène pour prévenir un dépôt parasite sur ces surfaces. Le prisme et sa couche déposée ont été fixés sur l'accessoire de notre spectromètre, avec un angle de 45° par rapport au faisceau. **Tous nos spectres ont été obtenus avec un faisceau IR non polarisé.**

3.2.3.2. L'allure des spectres expérimentaux

La figure 27 indique le spectre brut du prisme Si sans dépôt. Nous observons qu'il présente une zone de transparence entre 4000 cm^{-1} et environ 2300 cm^{-1} . On peut observer aussi trois discontinuités qui sont dues au changement du réseau et du facteur d'amplification à 600, 2000 et 2500 cm^{-1} . Au dessous du 1540 cm^{-1} le faisceau IR subit pendant sa trajectoire optique dans le prisme une très importante absorption due aux vibrations du réseau cristallin du silicium et aux impuretés, cette zone est inutilisable pour la mesure des couches déposées sur le prisme.

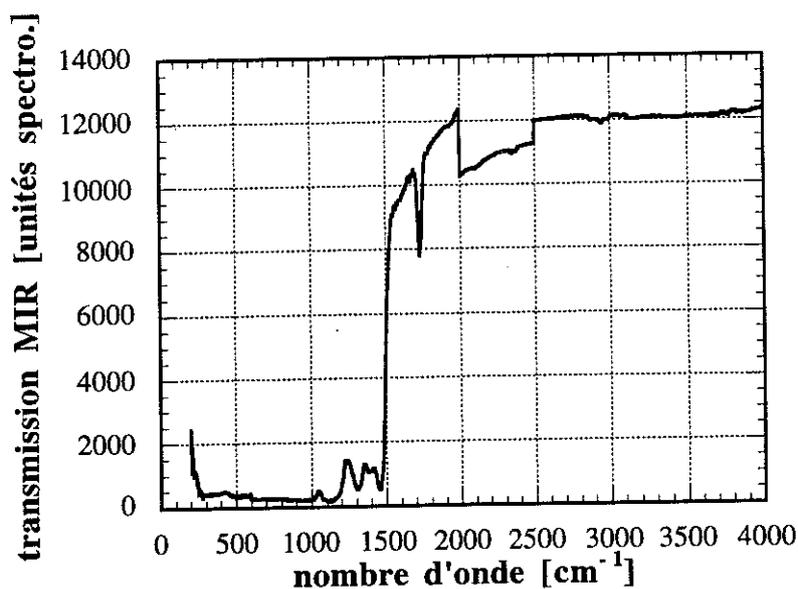


Fig. 27: Spectre MIR, à 45°, du prisme Si sans dépôt. L'axe vertical est en unités du spectromètre.

On remarque la présence d'un pic d'absorption caractéristique, à 1730 cm^{-1} . Cette absorption provient des vibrations des liaisons de l'oxygène interstitiel avec les atomes de Si du cristal décrites par B. Pajot et al. [60]. Nous notons l'accord parfait entre la valeur de largeur, FWHM 31 cm^{-1} , publiée par cet auteur et la nôtre et un léger décalage de position avec 1720 cm^{-1} donnés en [60].

Si les qualités optiques des faces polies du prisme changent considérablement, ce qui est le cas après une exposition au plasma, on observe un changement de transparence (- 5%) du système MIR et un changement de la ligne de base. Cela se manifeste par l'apparition de "résidus" des discontinuités dans le spectre. C'est pour cela que dans nos expériences nous avons utilisé la procédure suivante qui donne toute satisfaction :

- nettoyage standard du prisme avant le dépôt;
- dépôt PECVD, puis mesure MIR;
- enlèvement de la couche par HF et nettoyage;
- enregistrement du signal du prisme nu pour la ligne de base, immédiatement après cette attaque.

3.2.3.3. Traitement informatique des spectres

Pour accéder aux concentrations des liaisons vibrantes dans nos spectres, il faut

traiter nos signaux. On commence par diviser le spectre avec la couche par le signal du prisme de silicium sans couche. On enlève ainsi la ligne de base du système MIR ainsi que le signal du Si. Après cette opération, le signal de base obtenu n'est pas horizontal comme on pourrait s'y attendre, il présente toujours une décroissance vers les petits nombres d'onde et cette tendance s'accroît dans la région au-dessous de 2100 cm^{-1} . Nous attribuons cet effet au fait que les deux signaux que nous manipulons, celui du système avec deux milieux optiques (1) et (3) pour le prisme nu et celui d'un autre système avec trois milieux optiques (1), (2) et (3) pour le prisme avec le dépôt, comportent, pour leur ligne de base, une légère différence. Nous ignorons, pour le moment, l'origine détaillée de ce changement de l'absorption à cause du prisme. Nous avons tracé une "enveloppe" pour rectifier ce signal, en construisant le signal "enveloppe" de telle sorte que la transmission du système MIR soit calée à 1 à 1540 cm^{-1} . La partie du spectre entre 1540 et 2100 cm^{-1} est cependant un peu délicate, parce qu'on se situe déjà dans la zone d'absorption du prisme. La deuxième opération a donc consisté à diviser par l'"enveloppe".

Nous avons donc trouvé (figure 28) qu'à condition de respecter la procédure décrite plus haut, on obtient un signal d'absorption de la couche bien défini dans la région $1540 - 4000\text{ cm}^{-1}$ avec un prisme en silicium. Nous remarquons que grâce à la nature de la trajectoire optique, nous n'avons pas rencontré le problème d'enlèvement des interférences, comme c'était le cas pour la transmission.

3.3. Les résultats expérimentaux en MIR

3.3.1. Etude préliminaire

Nous avons fait deux types d'expériences avec la technique de MIR :

- Une étude de la variation de la surface intégrée des aires d'absorption d'une bande donnée en fonction de l'épaisseur de la couche déposée pour pouvoir remonter aux calculs quantitatifs;

- puis une évaluation de la quantité des liaisons Si-H et N-H pour la série DD de nos échantillons (augmentation du taux de dilution à l'hélium).

Nous allons travailler avec des épaisseurs de couches qui seront entre les couches très épaisses et les couches très fines, les deux cas limites, examinés chapitre 3.2.2.2. Nous n'avons de ce fait aucune idée de la valeur de l'épaisseur effective de couche que nous devons prendre pour accéder à des évaluations quantitatives. Pour

faciliter la comparaison du signal MIR avec celui de la transmission, nous avons chaque fois calculé la fonction $(\ln(1/T_{\text{MIR}}))/\sigma$ où T_{MIR} est le signal MIR traité selon la procédure décrite plus haut et ω le nombre d'onde. Tous nos spectres MIR seront présentés sous cette forme. La concentration d'une liaison vibrante d'atome d'hydrogène se calculera avec la formule:

$$[X-H] = A \frac{1}{d} \int_{\sigma_{X-H}} \frac{\ln \frac{1}{T_{\text{MIR}}}}{\sigma} d\sigma \quad (3 - 13)$$

où A - est une constante de proportionnalité qu'il faudra préciser et dont nous parlerons plus loin, d - l'épaisseur de la couche, σ_{X-H} - représente l'intégration sur la bande d'absorption, et T - le signal de la transmission

3.3.1.1. Les résultats expérimentaux en spectroscopie MIR

Nous avons effectué cette étude pour une composition intermédiaire, celle de l'échantillon DD4/4F avec $O/(O+N) = 0,55$. Nous avons préparé une couche d'épaisseur $3\mu\text{m}$, que nous avons ensuite attaquée de façon contrôlée. Après chaque attaque, nous avons mesuré l'épaisseur, le signal MIR et le signal de transmission ordinaire.

Nous avons observé qu'il y a une évolution des bandes en fonction de l'épaisseur et une saturation lorsqu'on atteint la limite du milieu semi-infini, nous présenterons cet aspect au chapitre suivant. Nous commencerons par présenter le type de spectres obtenus. Sur la figure 28 nous indiquons les spectres observés d'une part lorsque l'épaisseur a été suffisamment diminuée pour ne plus être en saturation, approximation milieu semi-infini (début de non saturation à $1,664\mu\text{m}$) et d'autre part le dernier signal MIR obtenue pour la plus petite épaisseur réalisée, soit $0,150\mu\text{m}$.

Nous distinguons deux raies d'absorption principales qui diminuent avec l'épaisseur. Une symétrique, centrée à 2250 cm^{-1} que nous attribuons aux vibrations Si-H dans le réseau d'oxynitride, l'autre à 3390 cm^{-1} , présentant un élargissement vers les petits nombres d'onde et qui possède la forme typique de la bande des liaisons N-H, décrite par exemple par Z. Yin et al. [61]. Le petit épaulement présent à 3500 cm^{-1} est celui du stretching des groupement $N = H_2$ observé par exemple par E. Bustarret et al. [62].

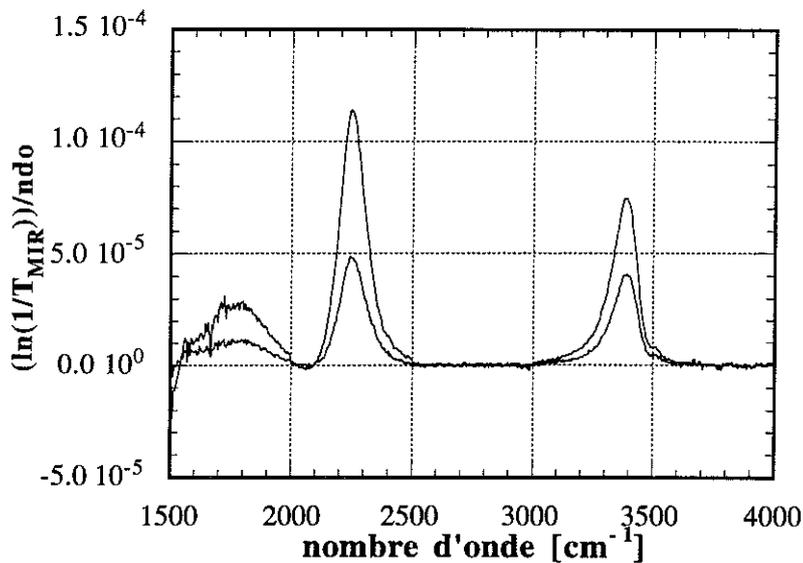


Fig. 28: Spectres MIR pour l'échantillon DD4/4F, la courbe en haut pour l'épaisseur 1,664 μm , en bas pour l'épaisseur 0,150 μm .

Nos courbes présentent une troisième bande d'absorption à 1795 cm^{-1} ainsi qu'une autre structure assez petite, presque cachée dans le bruit et placée à 1560 cm^{-1} que nous attribuons au bending de $\text{N} = \text{H}_2$.

La bande à $1795\text{ [cm}^{-1}]$, assez large, diminue avec l'épaisseur de la même façon que les autres bandes. Si c'était un artefact résultant du traitement du signal dans le début de la zone d'absorption du prisme, ce ne serait pas le cas. Cette bande est pour le moment d'origine non identifiée et nous reviendrons sur cette question plus loin. Notons qu'une absorption similaire à $1770\text{ [cm}^{-1}]$ a été observée par A. Hartstein et al. [63] dans les couches de SiO_2 préparés par CVD.

3.3.1.2. Etude de l'influence de l'épaisseur

Nous présentons maintenant les résultats quantitatifs obtenus pour les liaisons Si-H et N-H en fonction de l'épaisseur des couches. La figure 29 représente la variation de l'aire d'absorption des bandes Si-H et N-H de l'échantillon DD4/4F en fonction de l'épaisseur de la couche. Les deux courbes montrent une saturation. Pour les liaisons N-H l'épaisseur limite est égale à $1,1\ \mu\text{m}$, pour Si-H cette valeur est atteinte à $1,7\ \mu\text{m}$. Au delà de ces valeurs, il n'y a plus de variation avec l'épaisseur car la couche est équivalente à un milieu semi-infini.

Nous remarquons que le premier point à $0,15\ \text{mm}$ n'est pas encore situé dans

une zone linéaire de la courbe et que le régime de couche mince pour lequel l'aire de la bande est proportionnelle à l'épaisseur de la couche est situé encore plus bas. Il faut remarquer aussi que le rapport des aires Si-H/N-H augmente avec l'épaisseur de 1,14 jusqu'à 1,4 environ, la valeur de saturation pour Si-H se situant plus haut que pour les N-H.

Ces valeurs expérimentales de l'épaisseur de saturation sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de $3 d_p$ (d_p , calculé avec $n_2 = 1,7$, vaut $0,27 \mu\text{m}$ pour N-H et $0,41 \mu\text{m}$ pour Si-H).

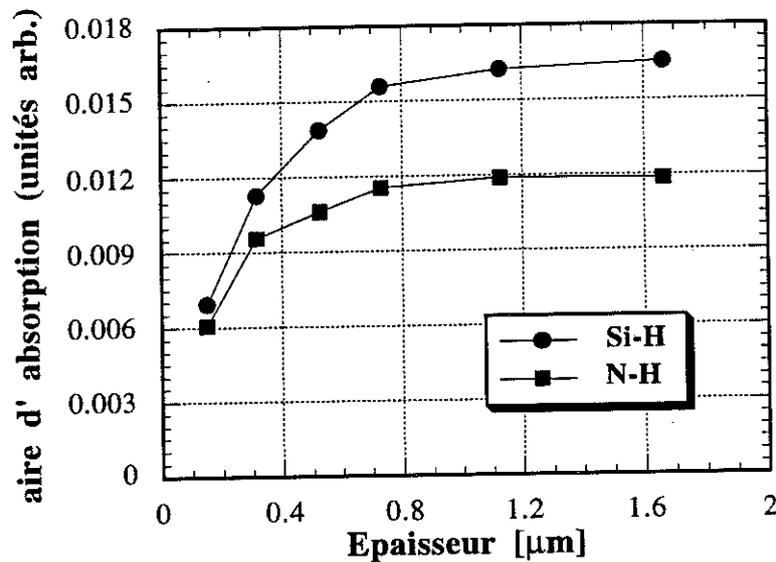


Fig. 29: Evolution des aires d'absorption pour l'échantillon DD4/4F en fonction de l'épaisseur.

3.3.1.3. Evaluations quantitatives à partir du signal MIR

L'épaisseur typique de nos couches se situe entre $0,2 - 0,4 \mu\text{m}$ (Tableaux T8 et T10). Ces épaisseurs correspondent à des valeurs intermédiaires entre les cas limites de la couche mince et du matériau semi-infini. Le calcul théorique dans cette zone est en général très compliqué parce qu'il faut prendre en compte les deux polarisations, les orientations des dipôles vibrants, les trois milieux optiques, paramètres qui agissent de façons variables selon l'épaisseur et finalement il faut intégrer les expressions pour les champs électriques sur toute l'épaisseur réelle de la couche en tenant compte de l'inhomogénéité en épaisseur de nos couches qui est de 5 à 10% selon les échantillons et des mesures d'épaisseur et d'indice qui sont aussi affectées d'une erreur de l'ordre de 5%.

Pour toutes ces raisons nous avons choisi une approche plus empirique. Nous

avons étalonné une fonction de correspondance pour la densité $[C_{X-H}]$ de chaque liaison en fonction de l'épaisseur à partir de la correspondance entre les aires d'absorption observées pour la transmission ordinaire et pour le spectre MIR. Cette fonction de correspondance $[C_{X-H}]$ est donnée par la relation :

$$C_{X-H} = \frac{\int_{\sigma_{X-H}} \frac{\ln \frac{1}{T_{MIR}}}{\sigma} d\sigma}{\int_{\sigma_{X-H}} \frac{\ln \frac{1}{T}}{\sigma} d\sigma} \quad (3 - 14)$$

où T est le signal de transmission; T_{MIR} le signal de transmission du système MIR et X représente Si ou N.

Les courbes de correspondance pour Si-H et N-H sont présentées sur la figure 30. L'expression mathématique pouvant être prise pour la courbe Si-H est ;

$$C_{(Si-H)} = 6,57 d^{-0,86}.$$

L'expression mathématique pouvant être prise pour la courbe N-H est :

$$C_{(N-H)} = 3,99 d^{-0,93}.$$

Pour le même prisme en c-Si, nous pourrions donc calculer les vraies concentrations en supposant que les orientations des dipôles et les homogénéités ne diffèrent pas trop de la couche de référence utilisée pour l'étalonnage de la fonction de correspondance.

La densité de liaisons N-H est alors obtenue par :

$$[N-H] = \frac{1}{C_{N-H}(d)} \frac{1}{d} \int_{\sigma_{N-H}} \frac{\ln \frac{1}{T_{MIR}}}{\sigma} d\sigma \quad (3 - 15)$$

où $C_{N-H}(d)$ est la valeur du coefficient de correspondance (figure 30) de la bande N-H à l'épaisseur d.

Nous rappelons qu'à cause de la dépendance compliquée de l'épaisseur effective avec l'indice optique n_2 , **les fonctions de correspondances que nous avons établies ne sont valables que pour des couches d'indice n_2 proche de 1,7.**

Pour les petites valeurs d'épaisseur il nous manque des points expérimentaux pour les liaisons Si-H. C'est parce que, dans nos couches où les liaisons N-H sont dominantes, le signal de transmission ordinaire pour les Si-H, très faible et bruité, n'a plus été mesurable. Pour cette raison, nous n'avons pas pu déterminer correctement la valeur de correspondance pour la plus faible épaisseur de notre série.

En regardant la figure 30, il est évident que l'intérêt de la technique MIR est surtout pour les faibles épaisseurs où on peut "gagner" en sensibilité un facteur de l'ordre de 20 pour l'épaisseur 0,2 μm . L'amplification du signal est toujours plus grande pour les liaisons Si-H ce qui s'explique par la plus grande épaisseur effective à prendre pour la plus grande longueur d'onde de la bande Si-H.

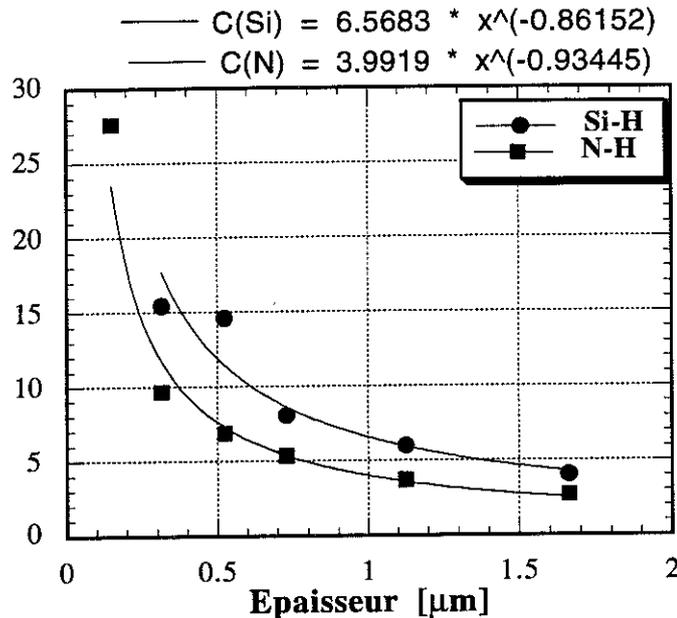


Fig. 30: Correspondance entre les aires des absorptions par MIR et par transmission ordinaire pour $n_2 = 1,7$, pour les deux bandes Si-H et N-H.

Il est évident que compte-tenu des erreurs qui ont pu être faites pour obtenir ces courbes et de l'erreur sur l'épaisseur de la couche à étudier, l'erreur relative avec laquelle on obtiendra la densité des liaisons est bien plus grande avec la MIR qu'avec l'absorption par transmission. L'intérêt de la spectroscopie MIR réside dans la détection de bandes qui sont noyées dans le bruit en spectroscopie IR ordinaire.

3.3.2. Effet de la dilution à l'hélium sur les bandes de stretching Si-H et N-H

Nous avons mesuré les spectres MIR des trois échantillons de la série DD. Nos mesures ellipsométriques nous ont donné un indice optique de $1,7 \pm 0,05$, ce qui nous permet d'utiliser les fonctions de correspondance pour calculer les concentrations Si-H et N-H. Nous présentons les trois spectres figure 31 et la table des valeurs calculées en T13.

Nous constatons sur la figure que les positions des maxima pour les bandes

Si-H et N-H déduites à partir de la transmission sont vérifiées pour les trois échantillons.

Le tableau T13 comparé au Tableau T12 indique que les tendances générales observées par transmission directe sont respectées bien que l'absence de mesure sur DD3 nous empêche de confirmer le minimum de N-H à cette dilution. Nous pouvons constater aussi, que avec l'amplification de l'échelle on peut détecter l'aire d'absorption des liaisons N=H₂, sans qu'il soit toutefois possible d'évaluer une évolution quantitative.

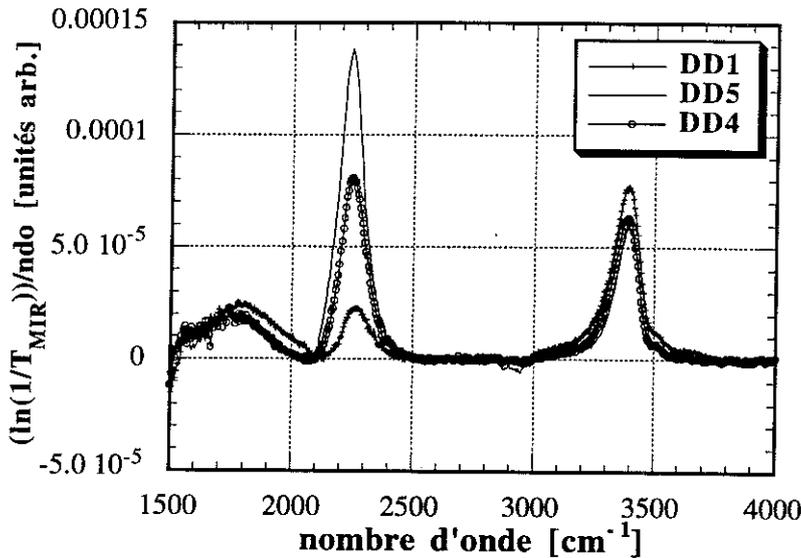


Fig. 31: Les spectres MIR pour la série avec la variation de dilution.

	[H]. 10 ²⁰ [cm ⁻³]	[Si-H] 10 ²⁰ [cm ⁻³]	[N-H] 10 ²⁰ [cm ⁻³]	épaisseur [μm]	dilution He/SiH ₄
DD5	71	26	45	0,268	0
DD4	66	15	51	0,316	13
DD1	72	4	68	0,290	68,5

Tab. T13: Les résultats numériques déduits des signaux MIR.

Ces premiers résultats expérimentaux en spectroscopie MIR, nouvelle dans notre Laboratoire, ont montré qu'elle pouvait conduire à des mesures quantitatives à condition d'avoir la courbe de correspondance en fonction de l'épaisseur pour la valeur de l'indice donnée. Cette courbe de correspondance est obtenue avec les spectres de transmission ordinaires. Or le fait d'avoir un spectre de transmission ordinaire exploitable rend inutile l'appel à la spectroscopie MIR qui est plus compliquée à mettre en oeuvre. Nous en concluons que pour le moment, la spectroscopie MIR pourra être utilisée dans les matériaux présentant des taux d'hydrogène indétectables par

spectroscopie en transmission et qu'elle sera alors une mesure qualitative pour indiquer la présence ou l'absence de telle ou telle liaison, ce que font d'ailleurs la plupart des auteurs dans leurs publications.

3.4. Discussion

3.4.1. Déplacement de la raie Si-H

Lucovsky a été le premier en 1979 [23] à mettre en évidence l'effet des électronégativités des atomes entourant la liaison Si-H. Dans cette étude, **conduisant à la droite indiquée fig. 16**, il considère le tétraèdre contenant la liaison Si-H comme isolé, et fait la somme des électronégativités des trois proches voisins, oxygène ou azote, de la liaison Si-H. Pour chaque composition O/(O+N), les proportions relatives de liaisons avec O ou N sont obtenues avec un modèle de liaisons aléatoires obéissant à la probabilité. Les valeurs des fréquences du maximum de Si-H pour a-Si, Si₃N₄ et SiO₂ ont été prises respectivement à 1985, 2180 et 2260 cm⁻¹. Avec des électronégativités de 2,62 pour Si, 3,55 pour H, 4,49 pour N et 5,21 pour O selon la définition de Sanderson [27bis]. Nous notons que ce modèle prend uniquement en compte les premiers voisins; et ne tient pas compte du fait que ces premiers voisins sont liés à d'autres atomes dans le solide. Il est étonnant de constater qu'un modèle aussi simple permet d'expliquer la position du pic Si-H de façon satisfaisante pour les oxynitrures à fort taux d'hydrogène.

Umezumi et al. [33] expliquent de manière qualitative le décalage vers les forts nombres d'onde par enrichissement de la composition des couches SiN_x en azote. Par contre d'autres travaux rapportent des résultats différents en mentionnant des valeurs de fréquence élevées pour les couches riches en silicium [31].

On trouve donc dans la littérature, des nombres d'onde de la liaison Si-H dans les nitrures entre 2160 - 2250 cm⁻¹, avec une position du pic Si-H dépendant de l'environnement autour de la liaison.

Ce qu'on peut retenir, c'est que chaque fois qu'on met en 1er voisin du silicium lié à H un atome d'O à la place de N, le maximum glisse vers les hauts nombres d'onde et chaque fois qu'on remplace une liaison Si-O ou Si-N par une liaison Si-Si, cela diminue le nombre d'onde du maximum de Si-H.

Nous trouvons, pour la série DN de compositions variables, des fréquences **systématiquement au-dessus** des valeurs prévues par le modèle des électronégativités (Fig. 16) ainsi que pour la série DD avec différents taux de dilution (Fig. 17) alors que ce modèle décrivait correctement la situation existant dans les oxynitrures à fort taux d'hydrogène (Fig. 15).

Il est difficile d'expliquer un tel décalage de 35 cm^{-1} par le fait que les valeurs de $O/(O+N)$ obtenues par IR sont systématiquement sous estimées, il faudrait pour cela dire que cette sous estimation de $O/(O+N)$ vaut 0,2, ce qui est considérable. Nous devons donc chercher d'autres hypothèses pour expliquer la position du pic Si-H dans les oxynitrides à faible taux d'hydrogène.

Nous remarquons tout d'abord, en observant la figure 17, que la position de Si-H sans dilution, 2246 cm^{-1} , se situe exactement, pour $O/(O+N) = 0,55$, sur la courbe de Lucovsky. L'augmentation de la dilution par l'hélium (Figure 13) a pour effet de diminuer les densités de liaisons Si-H et de décaler leur position vers les hauts nombres d'onde. Rappelons ce qui était constaté dans les oxynitrides à fort taux d'H [11, 15].

- L'échantillon D12, préparé sans dilution He, de composition $O/(O+N) = 0,58$, comportait des densités $[H] = 1,8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $[Si-H] = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, avec une position de Si-H à 2230 cm^{-1} .

- L'échantillon D29, préparé avec une dilution 314, de composition $O/(O+N) = 0,58$, comportait des densités $[H] = 1,04 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $[Si-H] = 1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, avec une position de Si-H à 2250 cm^{-1} .

La même influence de la dilution par l'He était déjà observée dans les oxynitrides à fort taux d'H, alors que les densités de Si-H y étaient beaucoup plus faibles (autour de $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ comparées à $31 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $10 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans nos échantillons DD5 et DN3 de composition $O/(O+N) = 0,55$)

Si la position de Si-H était inversement proportionnelle à la densité $[Si-H]$, nous devrions trouver que la position des raies Si-H dans nos oxynitrides à faible taux d'H est au-dessous de celle existant dans les oxynitrides à fort taux d'H; c'est l'inverse que nous observons sur la figure 15.

Le décalage des bandes Si-H vers les forts nombres d'onde est donc lié à l'effet de l'augmentation de la dilution à l'hélium. Cette dilution modifie le mécanisme de croissance de la couche et diminue la vitesse de croissance des couches (Tableau T10).

Cela entraîne, comme on l'a vu, en même temps une diminution de $[Si-H]$ et une augmentation de la fréquence de vibration de Si-H.

Certains auteurs proposent l'existence de régions de différentes compositions par rapport à la composition moyenne du matériau. Ici, par exemple, nous pourrions supposer qu'il existe une tendance à la ségrégation de phases entre des zones plus riches en azote et d'autres plus riches en oxygène. Si c'était le cas, nous aurions dû observer que les raies Si-H avaient une tendance à se dédoubler, au moins à s'élargir, ce qui n'a pas été remarqué dans nos spectres si on les compare aux largeurs observées dans les oxynitrides à fort taux d'hydrogène. Notamment les spectres MIR présentent les pics

Si-H bien homogènes et de bonne définition (figure 28 et figure 31).

Remarquant que dans les nitrures de silicium densifiés [42] il a été observé un accroissement de la position du maximum de Si-H jusqu'à 2255 cm^{-1} au fur et à mesure de la densification du matériau, nous pourrions proposer qu'un effet de densification de tous nos oxynitrures (la diminution des densités Si-H va dans le sens d'une augmentation de la densité) est à l'origine du décalage vers le haut de la position des raies Si-H.

Enfin, une étude récente des nitrures PECVD [36] constate un décalage du pic Si-H vers les hautes fréquences, dans des échantillons présentant des taux d'hydrogène et des indices optiques voisins, quand la contrainte compressive augmente. Dans les oxynitrures à fort taux d'H, la contrainte est faible et compressive à toutes compositions, c'est d'ailleurs un intérêt majeur des oxynitrures de Si de présenter de faibles contraintes pour des dépôts sur c-Si. Mais nous n'avons pas mesuré les contraintes dans nos matériaux, ni leur évolution avec la dilution à l'He et ne pouvons donc rien dire sur cet aspect.

En conclusion, nous proposons pour l'instant, que le décalage vers le haut des positions des bandes Si-H, bien mis en évidence par la dilution à l'He, provient d'une modification de la structure des matériaux, allant vers une densification. La dilution, en diminuant les vitesses de croissance, conduit à des couches plus relaxées et plus denses.

En tous cas, nous pouvons continuer d'affirmer que ces résultats renforcent l'hypothèse de l'absence de liaisons Si-Si en grande quantité dans nos matériaux. En effet la présence de nombreuses liaisons Si-Si aurait eu pour effet de diminuer les positions des maxima des bandes Si-H bien au-dessous de la droite théoriquement calculée, ce qui est le résultat inverse de celui que nous avons obtenu.

3.4.2. Déplacement de la raie N-H

Il est également difficile d'expliquer le décalage vers les grands nombre d'onde des positions de nos bandes N-H par rapport à la droite théorique des fig. 18 et 19.

Là encore, les résultats confirment l'hypothèse de l'absence de liaisons Si-Si, comme dans les oxynitrures à fort taux d'hydrogène car de telles liaisons auraient eu pour influence de descendre les points expérimentaux au-dessous de la droite calculée sans liaisons Si-Si.

Nous remarquons que la dilution à l'hélium a un effet négligeable sur la position de la raie N-H. Nous n'avons pas d'explication du décalage vers le haut de nos raies N-H comparées à leurs positions dans les oxynitrures à fort taux d'H.

3.4.3. La densité totale d'hydrogène

La caractérisation des couches préparés à partir des gaz SiH_4 , N_2 , N_2O a confirmé une forte décroissance du taux d'hydrogène dans les couches par rapport aux échantillons préparés avec SiH_4 , NH_3 et N_2O (Figure 14). L'ammoniac est une source importante d'hydrogène dans le plasma et favorise naturellement son incorporation sous forme de liaisons N-H. Le remplacement de l'ammoniac par l'azote pur a conduit à un régime de croissance favorisant un peu plus les liaisons Si-H, tout en conservant des liaisons N-H dominantes.

3.4.4. Les mécanismes de la dilution à l'hélium

De nombreux auteurs ont déjà utilisé ce gaz et ont discuté de ses effets sur leurs matériaux amorphes. Pour SiO_2 PECVD une évolution de la raie Si-H stretching avec le taux de dilution est observée [38]. Dans les nitrures et oxynitrures de silicium PECVD dilués à l'hélium il est proposé que l'hélium ait des propriétés effectives de gaz porteur dans le plasma par rapport à d'autres gaz neutres comme l'Argon, le Krypton et le Xénon [39].

L'hélium ne s'incorpore pas dans les couches (comme c'est le cas pour l'argon dont la taille est plus importante). Il a un effet diluant par rapport aux autres gaz réactifs (N_2O , SiH_4 et N_2) car leurs pressions partielles sont diminuées. A proximité de la surface il y a alors moins de précurseurs actifs, ceci pouvant expliquer la diminution de la vitesse de croissance du dépôt [40]. D'après Nguyen [19], l'hélium qui est un gaz léger et inerte, absorbe l'énergie électronique générée par la décharge plasma et devient excité dans un état métastable. L'énergie de cet état métastable (19,8 eV) est supérieure aux énergies d'ionisation de tous les autres atomes dans le plasma. L'atome d'hélium métastable peut alors favoriser l'ionisation ou la formation de radicaux des autres gaz réactifs (atomes ou molécules) par un procédé de transfert d'énergie de collision élastique plus connu sous le nom d'effet Penning. D'autre part l'absorption de l'énergie électronique du plasma par l'hélium sans ionisation instantanée rend le maintien du plasma plus difficile à forte dilution d'hélium.

On pourrait donc s'attendre dans ce cas à ce que l'hélium favorise l'incorporation de radicaux et donc augmente les vitesses de dépôts. Or ce n'est pas ce que nous observons. Une interprétation qualitative de la diminution des vitesses de dépôts serait que les effets cités sont antagonistes et que l'effet de dilution l'emporte sur l'effet "Penning" de transfert d'énergie aux autres radicaux.

Cette interprétation d'un rôle prépondérant de l'effet dilution est retenue par des auteurs [41] qui pensent que la dilution permet d'éliminer les problèmes associés à la germination inhomogène en phase gazeuse.

Pour expliquer les particularités des dépôts en présence de l'hélium :

- la diminution des vitesses de croissance observées dans la série DD,
- l'obtention sans difficultés de couches minces bien uniformes (et non de poudres) avec des molécules difficiles à casser comme N_2 ,

nous retiendrons que les deux effets de dilution et de transfert d'énergie (Penning) doivent exister simultanément dans le plasma.

Nous avons vu que la dilution par l'hélium du SiH_4 , N_2O et N_2 avait comme première conséquence de diminuer la vitesse de croissance. Ceci s'accompagne d'un changement net dans "la chimie" de croissance des couches. En effet, on passe d'une proportion équilibrée d'incorporation de l'hydrogène entre sites Si-H et N-H pour le dépôt sans dilution à une forte domination des N-H sur les Si-H à forte dilution. Nous voulons souligner l'importance des effets de dilution pour "la chimie" de croissance caractérisée par une importante incorporation des Si-H à partir d'un mélange non dilué. En d'autres termes : **pour la famille des oxynitrures préparés avec SiH_4 , N_2O et N_2 (sans dilution - liaisons Si-H équilibrées avec N-H) l'introduction de l'hélium a un effet notable, par contre pour les oxynitrures préparés avec SiH_4 , N_2O et NH_3 (sans dilution - liaisons N-H en dominance sur Si-H) l'effet de l'introduction de l'hélium dans le plasma sur les propriétés physico-chimiques est faible.**

On peut donc conclure que la présence de l'hélium favorise la cassure des radicaux SiH_x par création de nombreux atomes d'H excités diminuant ainsi le nombre de Si-H incorporés et favorisant en même temps la présence d'atomes d'azote et d'hydrogène excités, ce qui conduit à une incorporation plus forte de N-H. On peut aussi comprendre l'apparition du minimum de concentration totale pour l'hydrogène à une valeur de la dilution intermédiaire comme la manifestation de deux mécanismes antagonistes.

3.4.5. Vitesse de gravure

La vitesse de gravure est un important élément technologique qui donne une idée de l'homogénéité et de la densité du matériau. Les couches poreuses s'attaquent en général très facilement. Les couches oxydées s'attaquent naturellement plus vite que les

nitruées, ce qui est donné d'une part par la densité des matériaux et d'autre part par la réactivité de l'oxygène et par la flexibilité des sites Si-O-Si.

Les travaux de B. Reynes [42], menés sur des nitrures préparés à partir des trois gaz SiH₄, N₂ et NH₃ suggèrent que la vitesse de gravure dépend simultanément de la densité du matériau et du taux d'incorporation de l'hydrogène. Pour une forte densité ($\approx 2,9 \text{ g/cm}^3$) et une faible incorporation d'hydrogène ($\approx 8\%$), la vitesse de gravure peut descendre jusqu'à 1 nm/mn, tandis que dans le cas d'une faible densité et d'une forte incorporation d'hydrogène, elle atteint 70 nm/mn.

Nos échantillons de la série DN ont des vitesses d'attaque, pour les compositions extrêmes, comparables respectivement à celles du nitrure LPCVD et de la silice thermique (Figure 9). Ces résultats confirment que les matériaux n'ont pas de défauts de type porosité ou de type îlots dans la structure.

La série DD caractérisée par la même composition chimique présente une évolution de la vitesse d'attaque en fonction de taux de dilution à l'hélium (Figure 11). Nous remarquons que la vitesse de gravure et la densité de liaisons [Si-H] (Fig. 13) suivent des courbes de décroissance avec l'augmentation de la dilution qui sont remarquablement corrélées alors qu'il n'apparaît aucun lien avec la densité [N-H].

C'est un puissant argument pour l'hypothèse de l'augmentation de la densité des oxynitrures lorsque la dilution à l'hélium augmente. On pourrait dire que, dans un oxynitrure où existent déjà des ponts Si-O-Si, l'introduction d'une liaison Si-H dans le réseau amorphe va avoir un effet de diminution de la densité du matériau bien plus fort que l'introduction d'une liaison N-H. On peut comprendre cet effet en rappelant que, comme cela a été démontré par P. Ordéjon [15], un ensemble Si-NH-Si ressemble beaucoup aux ponts Si-O-Si déjà présents dans le réseau de l'oxynitrure, l'introduction d'un N-H crée un pont de plus dans un réseau qui en comporte déjà beaucoup; par contre, l'introduction d'un Si-H à la place d'une liaison Si-N ou Si-O crée un "trou" dans le réseau qui sera plus difficilement "rattrapé" par le réseau amorphe, avec comme conséquence une perte de densité plus forte.

3.4.6. Il n'y a pas de ségrégation des phases

S. Viscaino a proposé dans sa thèse [11] un modèle thermodynamique tendant à calculer, à partir de la composition chimique des oxynitrures de silicium mesurée par d'autres techniques, le type et la densité des liaisons Si-H, N-H et O-H existant dans le matériau. Elle a tout d'abord adapté le Modèle de l'énergie libre (FEM) en obtenant l'énergie libre de Gibbs à partir de l'enthalpie et de l'entropie de configuration d'un

échantillon donné. Puis elle a procédé à un calcul de minimisation de cette énergie dans trois cas :

- soit en prenant en compte la totalité des termes du modèle FEM;
- soit dans la situation limite où l'énergie minimum résulte seulement des énergies de liaisons, avec aucun degré de liberté de type statistique pour le système, ce qui revenait à prendre la température nulle. Ce cas est appelé le Modèle d'ordre chimique (Chemical Order Model, CO);
- soit la situation limite opposée, le modèle de liaisons aléatoires (Random Bond Model, RBM), dans lequel le désordre chimique est total et aucune réaction de formation de liaison n'est favorisée. Ce cas peut être assimilé avec la température infinie, l'équilibre correspond au minimum d'entropie.

Il a été montré que pour les Oxynitrides à **fort taux d'hydrogène**, les modèles FEM et RBM ne décrivaient pas correctement la réalité, que la description statistique des configurations de liaisons n'était pas adaptée. Malgré la présence des quatre éléments Si, O, N et H, la structure interne des matériaux **n'était donc pas complètement désordonnée**. Ce résultat était appuyé par l'accord existant entre le modèle CO et les données expérimentales. Il suggérait que les interactions chimiques entre atomes sont prépondérantes et qu'elles déterminent les configurations de liaisons. Un certain ordre chimique, qui favorise les liaisons pontantes (sites de type "Oxydes"), semble exister dans les Oxynitrides.

Ces tendances structurales étaient renforcées par le résultat indiqué Fig 21. Nous constatons que le désaccord entre les prévisions théoriques de la largeur de raie SiON, déjà mis en évidence dans les $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à fort taux d'H s'est accentué dans nos $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à faible taux d'H, notamment vers les compositions correspondant à $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,7$.

Ces résultats nous conduisent à penser que le réseau des $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à faible taux d'H, plus encore que celui des $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ à fort taux d'H, ne s'organise pas suivant une statistique de liaisons aléatoire mais selon un ordre chimique marqué. Ainsi, pour les Oxynitrides de compositions intermédiaires, il est tentant de proposer que la très forte augmentation de la largeur de raie infra-rouge constatée expérimentalement soit expliquée par un ordre chimique renforcé, c'est à dire par une légère tendance à la ségrégation de phase entre des zones riches en Azote (plutôt vers 850 cm^{-1} dans le nitrure LPCVD) et des zones riches en Oxygène (1075 cm^{-1} dans la silice thermique) ce qui se trouve aussi suggéré par l'observation de la figure 10 (Chapitre 2.3.2.) où l'on avait déjà noté l'existence d'un épaulement à 875 cm^{-1} , à côté du maximum principal du pic SiON.

Mais cette interprétation ne peut pas être retenue, car, comme nous

l'avons déjà dit, les raies Si-H et N-H observées seraient alors apparues élargies ou dédoublées, avec une accentuation de cet élargissement vers les faibles dilutions. La fig. 31 montre sans ambiguïté que cette évolution ne se produit pas.

Finalement, sur la base de l'évolution de la largeur de pic SiON, nous constatons que le réseau amorphe ne s'organise pas suivant une statistique de liaisons aléatoire, mais selon un ordre gouverné par les liaisons chimiques et que cette tendance est plus grande dans les oxynitrures de Si à faible taux d'H qu'à fort taux.

3.4.7. Origine de la bande à 1795 cm^{-1}

La raie d'absorption à 1795 cm^{-1} est caractérisée par sa grande largeur. Un signal moins large, mais d'un caractère étendu est observé dans [63]. Les auteurs détectent ce signal par la technique de réflexions multiples avec un prisme en silicium et les couches de films de SiO_2 riches en Si. Ces films ont été préparés par CVD à la température 700 °C à partir de mélange de SiH_4 et N_2O .

Ruggles et al. [53] observent dans les films nitrurés de silice thermique, deux bandes d'absorption à 1650 cm^{-1} et 1870 cm^{-1} . Ils les attribuent aux modes multiphonons du réseau nitruré SiO_xN_y .

Nous remarquons que les liaisons N-O présentent des vibrations dans la même région spectrale. Ces dernières n'ont jamais été détectées dans les oxynitrures. Nous en parlons pour avoir une image complète, en relation avec le radical nitroxyde, que nous discuterons dans le chapitre RPE. K. Nakamoto cite dans sa monographie sur les spectres infrarouge des composés inorganiques [44] plusieurs articles sur des différentes molécules contenant les liaisons N-O. Citons surtout l'article de Guillary et Hunter [45], qui ont déposé des films de NO sur une fenêtre optique à 15 K en utilisant plusieurs techniques. Ces auteurs observent des vibrations infra-rouge aux fréquences 1870, 1785, 1776 et 1764 cm^{-1} . On peut donc imaginer que l'absorption dans la région 1790 cm^{-1} , révélée par la technique très sensible des réflexions multiples, est une manifestation des liaisons N-O du groupement $\equiv\text{Si}-\text{NO}-\text{Si}\equiv$ où le deuxième électron de liaison provenant de l'oxygène se déplace vers l'atome d'azote pontant deux atomes de silicium. Cette configuration peut former un radical paramagnétique comme dans le cas des molécules biochimiques où, à la place des atomes de silicium figurent des atomes de carbone.

Chapitre 4 :
**Spectroscopie de la
résonance paramagnétique
électronique**

4. Spectroscopie de la résonance paramagnétique électronique

Ce chapitre est consacré à la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE; *Electron Spin Resonance* ESR). Nous traiterons d'abord les généralités de cette technique en nous appuyant sur les travaux de Pake et Estle [65] concernant les solides cristallins et sur ceux de Taylor, Baugher et Kriz [66] pour des solides amorphes. Nous nous aiderons, pour la mécanique quantique, des livres de Cohen-Tannoudji [67].

La RPE est très utile dans la recherche des défauts ponctuels. 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 semiconducteurs. De la forme des signaux RPE on peut (dans les conditions optimales) tirer les informations suivantes :

- la nature chimique des atomes porteurs d'un type de défaut et ainsi l'existence de plusieurs types de défauts,
- la symétrie locale existant autour des atomes porteurs d'un même type de défaut,
- la concentration de chacun des défauts dans l'échantillon étudié.

Le signal de RPE dans les solides révèle en fait les imperfections de la maille cristalline ou du réseau amorphe: lacunes, impuretés, électrons fortement délocalisés de ces sites etc. Comme les défauts révélés par RPE sont seulement ceux qui se trouvent dans un état paramagnétique, nous exploiterons dans nos études la technique de photocréation des défauts.

4.1. Contexte du problème

4.1.1. Défauts ponctuels et densité d'états électroniques

Les matériaux amorphes, comme les matériaux cristallins, présentent un ordre à courte distance. La présence de défauts de structure provoque une perte de symétrie et introduit de ce fait des niveaux d'énergie supplémentaires pour les électrons. Dans la représentation de la densité d'états électroniques, ces niveaux peuvent occuper différentes positions par rapport à la structure de bande des énergies permises, ils peuvent même être situés dans la bande interdite. Ce sont surtout ces derniers états qui affectent considérablement les propriétés du matériau. Ils peuvent alors constituer des pièges à

trous ou à électrons. C'est d'ailleurs par l'intermédiaire de cette propriété qu'ils peuvent être détectés dans une structure.

4.1.2. Position énergétique d'un défaut

Notons E_D le niveau d'énergie associé à un défaut.

- Si E_D est près d'un bord de bande, alors le porteur sera faiblement lié au défaut. Près de la bande de conduction, il s'agira d'un piège peu profond à électrons; près de la bande de valence d'un piège peu profond à trous.

- Si E_D est loin des bords de bande, le porteur sera fortement lié au défaut. Il s'agira de pièges profonds à électrons ou à trous.

4.1.3. Condition du paramagnétisme d'un défaut

Pour illustrer de façon simplifiée le phénomène du paramagnétisme nous prenons l'exemple d'un atome de silicium avec une liaison non satisfaite. Les 3 états de charge de l'orbitale formée par cette liaison pendante, notés respectivement Si_3^+ pour le centre chargé positivement, Si_3^0 pour le centre neutre et Si_3^- pour le centre chargé négativement, sont représentés sur la figure 32.

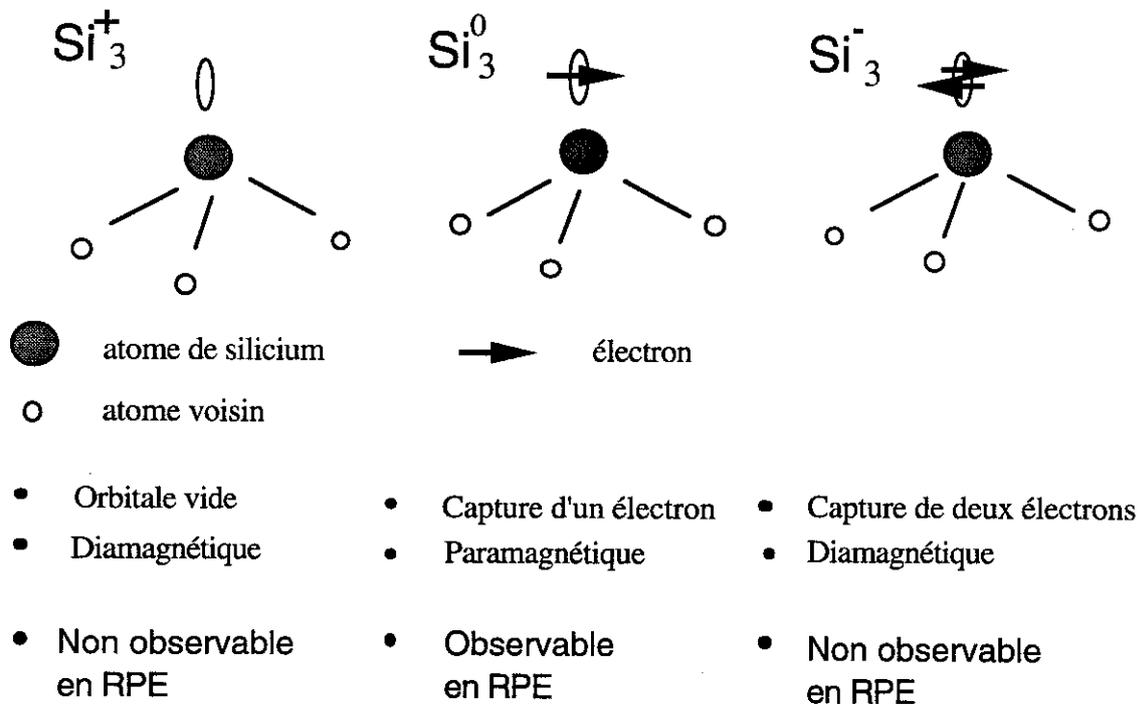


Fig. 32: Liaison pendante sur silicium et ses états de charge.

L'existence du spin de l'électron donne naissance au moment magnétique, qui possède, à distance, les mêmes propriétés qu'un dipôle magnétique provoqué par une boucle de courant. Le spin 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 on a le comportement diamagnétique, comme dans le cas où l'orbitale est vide.

4.1.4. L'état de charge des défauts dans les alliages à base de silicium

Le défaut peut être trouvé dans plusieurs états de charge. La particularité des oxynitrides de silicium, c'est d'avoir une bande interdite élevée, comprise entre celle du nitride de silicium hydrogéné (5.6 eV) et celle de la silice hydrogénée (8.9 eV) [67bis]. Les trois états de charge peuvent donc donner différents niveaux dans la bande interdite, comme cela a été proposé par exemple par Warren et al. [109] pour la liaison pendante sur silicium dans les nitrides de silicium hydrogénés et riches en azote. Les défauts peuvent donc constituer des pièges pour les électrons ou pour les trous selon leur état de charge initial.

Pour changer l'état de charge d'un défaut, on peut donc lui faire capturer un électron ou un trou. La méthode la plus facile pour créer de nombreuses paires électron-trou sera d'éclairer le matériau avec des photons d'énergie supérieure à la bande interdite. Les électrons et trous en excès ainsi créés, capturés par les centres pièges diamagnétiques, les transformeront en centres neutres paramagnétiques qui pourront alors être observés par RPE.

4.1.5. Principe de la détection RPE

Considérons le cas le plus simple de l'électron non apparié dans un site de la symétrie sphérique. Cet état électronique possède une double dégénérescence de niveau énergétique (spin "+", $M_s = +1/2$, spin "-", $M_s = -1/2$ où M_s est le nombre quantique magnétique de l'électron). Si on plonge ce défaut paramagnétique dans un champ magnétique statique et homogène, la dégénérescence est levée par effet Zeeman; on a deux niveaux d'énergies différentes dont la séparation est donnée par :

$$\Delta E = g \beta H_0 \quad (4 - 1)$$

avec

g facteur gyromagnétique du spin électronique,

β magnéton de Bohr, $eh/(4\pi m_e)$ avec respectivement, e et m_e la charge et la

masse de l'électron,

H_0 champ magnétique statique.

L'application d'un autre champ magnétique oscillant à la fréquence ν telle que :

$$h\nu = g \beta H_0 \quad (4 - 2)$$

avec

h la constante de Planck

produit les transitions entre les deux niveaux par absorption ou émission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$ (*spin flip-flop*). A cause des échanges de l'énergie avec le réseau et le système de spins, le retour au niveau d'équilibre de l'électron (la relaxation du système) se fait aussi par les processus non radiatifs et l'absorption des photon $h\nu$ produit donc un signal de caractère résonnant.

Pour des fortes excitations par le champ magnétique oscillant l'occupation des deux niveaux tend à s'égaliser et une saturation du signal apparaît.

Pour des fréquences du champ oscillant de l'ordre de 9 GHz (bande X) la condition de résonance donne une valeur de champ statique $H_0 \approx 3500$ G pour $g \approx 2$.

4.2. Traitement quantique de la RPE

Pour expliquer les signaux observés en RPE, nous allons chercher un modèle mathématique qui nous permette de déduire les énergies et les intensités des transitions des dipôles magnétiques. Comme il s'agit d'un phénomène régi par la mécanique quantique, nous utiliserons l'Hamiltonien, opérateur quantique d'énergie de notre système paramagnétique. Nous ferons toutes nos déductions dans la limite non-relativiste et en tenant compte seulement des effets de spin les plus importants. Nous proposerons plusieurs solutions concrètes de notre problème en fonction du nombre de termes inclus dans l'Hamiltonien, mais aussi en fonction des différentes approximations effectuées pour le même Hamiltonien étudié.

4.2.1. Hamiltonien d' un atome libre

Pour un atome isolé (sans application du champ magnétique extérieur), l'énergie totale comporte l'énergie cinétique (terme 1) et les termes d'énergie potentielle dont les plus importants sont l'énergie d'interaction Coulombienne entre le noyau et les électrons

(terme 2), l'énergie d'interaction Coulombienne entre les électrons eux-mêmes (terme 3), l'énergie d'interaction "spin-orbite", produite par l'interaction Zeeman du spin de l'électron avec le champ magnétique provoqué par son mouvement par rapport à la charge nucléaire (terme 4) et enfin les corrections apportées par diverses interactions du spin nucléaire (terme 5) :

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_i \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \nabla_i^2}_1 - \underbrace{\sum_i \frac{Ze^2}{r_i}}_2 + \underbrace{\sum_{i>k} \frac{e^2}{r_{ik}}}_3 + \underbrace{\sum_i \xi(r_i) l_i s_i}_4 + \underbrace{\sum_j \mathcal{H}_j(I)}_5 \quad (4-3)$$

où i - dénombre tous les électrons, j - dénombre les interactions du spin nucléaire I , $\mathcal{H}_j(I)$ - les Hamiltoniens dépendant du spin nucléaire, \hbar - constante de Planck, m - masse de l'électron, ∇_i - opérateur de quantité de mouvement, e - la charge élémentaire, Z - la charge du noyau, l_i et s_i respectivement les opérateurs quantiques du moment angulaire orbital et du spin pour chaque électron et la fonction ξ représente le couplage spin-orbite.

Dans un premier temps, nous négligerons le terme 5 relié au spin nucléaire.

On sait que pour trouver les valeurs propres de cet hamiltonien, il faut utiliser la théorie des perturbations. Les termes dominants sont les termes 1 et 2, il faudra ensuite comparer les termes 3 et 4, moins importants, pour savoir lequel l'emporte et détermine le niveau fondamental. Les fonctions propres de l'Hamiltonien pour chaque électron individuel sont appelées les orbitales.

Nous rappelons que deux cas se présentent alors:

- le terme 3 est le plus important, le couplage spin orbite sera traité comme une perturbation, c'est le modèle de couplage de Russel-Saunders.

- le terme 4 l'emporte sur le 3, c'est le modèle du couplage j-j.

Dans le cas des oxynitrides de Si, nous adopterons le modèle de couplage Russel Saunders, pour lequel les opérateurs moment angulaire $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ et moment de spin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ conduiront aux bons nombres quantiques.

Rappelons que, selon le principe de Pauli, chaque orbitale peut être occupée au maximum par deux électrons de spins antiparallèles.

4.2.2. Passage de l'atome libre aux solides

Pour le cas des solides le problème devient beaucoup plus complexe à cause du nombre d'atomes mis en jeu et de leurs interactions mutuelles qui introduisent des termes supplémentaires dans l'Hamiltonien du système. Un phénomène important se produit

dans les solides : la levée de dégénérescence par le champ cristallin qui est équivalent au blocage du moment orbital angulaire. Nous en parlerons plus en détail plus loin.

La question suivante se pose: quelle est la configuration électronique correspondant à l'énergie la plus basse pour un atome dans le solide et comment peut-on simplifier le problème des solides en général?

Nous notons que c'est la levée de dégénérescence (splitting) énergétique de ce niveau provoquée par l'effet Zeeman dû au champ magnétique statique extérieur qui suscite notre intérêt. Pour avoir une idée des ordres de grandeur, les énergies cinétique et coulombienne de l'électron lié à un atome peuvent être caractérisées par une valeur de l'ordre de 10 eV, alors que le terme d'énergie Zeeman électronique correspond à 10^{-4} eV environ. Nous pouvons donc considérer **l'effet Zeeman comme très petit devant la différence énergétique entre les deux configurations atomiques voisines les plus basses: l'état fondamental de l'atome et son premier état excité.** Avec des fréquences de l'ordre de 10 GHz et les valeurs du champ magnétique autour de 3500 G les états accessibles par RPE se trouvent aux environs de 10^{-3} eV de l'état fondamental. Nous appelons cet ensemble d'états **l'état fondamental dégénéré.**

4.2.3. Spin effectif et Hamiltonien de spin effectif.

En tenant compte des ordres de grandeur des énergies cités dans la partie précédente, seul les niveaux d'énergie les plus bas résultant du champ cristallin ou du couplage spin-orbite traités au premier ordre peuvent conduire à l'état fondamental dégénéré. Dans le cas de la plupart des défauts paramagnétiques il est difficile d'avoir une contribution du moment orbital à la dégénérescence de l'état fondamental, donc il reste seulement la dégénérescence du spin, et l'état fondamental dégénéré a des propriétés de transformation des fonctions propres du spin. Nous reviendrons brièvement sur cette question dans un des paragraphes suivants. Nous introduirons donc pour l'état fondamental dégénéré **un spin effectif, appelé seulement le spin.** Le concept de spin effectif permet d'ailleurs de travailler aussi bien avec les électrons, qu'avec les "trous" au sens de la théorie des semiconducteurs.

L'Hamiltonien de spin effectif (appelé Hamiltonien de spin) s'appliquera sur les fonctions du spin effectif mais il traduira tout le comportement de l'état fondamental dégénéré.

L'expression la plus générale, qui respecte les proportions énergétiques accessibles par RPE, est linéaire en champ magnétique externe (statique) \mathbf{H} et quadratique en vecteurs opérateurs du spin "électronique" \mathbf{S} et "nucléaire" \mathbf{I} (déduction de Pake et Estle [65]). **L'Hamiltonien du spin** en tenant compte seulement d'un noyau localisé au

centre de symétrie du défaut en cause s'écrit:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \underset{1}{\mathbf{g}} \mathbf{S} + \mathbf{S} \underset{2}{\mathbf{D}} \mathbf{S} + \mathbf{S} \underset{3}{\mathbf{A}} \mathbf{I} - \beta_n \mathbf{H} \underset{4}{\mathbf{g}_n} \mathbf{I} + \mathbf{I} \underset{5}{\mathbf{Q}} \mathbf{I} \quad (4 - 4)$$

les termes suivants représentent dans l'ordre les interactions avec les tenseurs de couplage:

terme 1, Zeeman électronique (champ magnétique statique avec spin effectif)

\mathbf{g} - tenseur gyromagnétique du spin électronique (tenseur \mathbf{g})

terme 2, structure fine (interaction entre spins effectifs)

\mathbf{D} - tenseur de la structure fine

terme 3, structure hyperfine (spin "électronique" avec spin nucléaire)

\mathbf{A} - tenseur de la structure hyperfine

terme 4, Zeeman nucléaire (champ magnétique statique avec spin nucléaire)

\mathbf{g}_n - tenseur d'interaction Zeeman nucléaire

terme 5, structure quadrupolaire (interaction entre spins nucléaires)

\mathbf{Q} - tenseur du moment nucléaire quadrupolaire

β magnéton de Bohr, β_n magnéton nucléaire valant $eh/(4\pi m_p)$ où m_p est la masse du proton.

Les objets mathématiques dits "tenseurs" de couplage ne sont pas de véritables tenseurs du deuxième ordre, parce qu'ils ont des propriétés de transformation des coordonnées en contraction différentes, mais la terminologie de tenseur est habituellement utilisée en raison de leurs propriétés de rotation, qui sont identiques à celles des vrais tenseurs. Cette terminologie est justifiée, car on utilise leurs propriétés seulement pour les rotations du système de coordonnées dans la théorie de la RPE.

Pour élargir encore l'Hamiltonien de spin, il est parfois nécessaire d'ajouter le terme d'**interaction dit super-hyperfine**, qui exprime en fait l'interaction du spin effectif avec-les noyaux des atomes premiers voisins du défaut.

$$\mathcal{H}_{SHF} = \sum_i \mathbf{S} \mathbf{A}_i \mathbf{I}_i \quad (4 - 5)$$

l'indice i dénombre les atomes voisins mis en jeu, \mathbf{I}_i - les spins nucléaires des atomes voisins, \mathbf{A}_i - les tenseurs de couplage. L'Hamiltonien devient relativement compliqué, néanmoins il est insuffisant pour la description de cas spéciaux comme l'interaction fine au quatrième ordre, les effets d'échange et le cas des ions de terres rares où il faut tenir compte du moment angulaire $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ à la place de \mathbf{S} seulement (couplage "j-j", avec \mathbf{L} , opérateur de moment orbital).

Cependant dans notre application pour les oxynitrures de silicium les

termes prédominants sont le terme Zeeman électronique (terme 1) et le terme d'interaction hyperfine (terme 3).

4.2.4. Principe de calcul des valeurs de tenseur g

4.2.4.1. Blocage du moment orbital angulaire dans les solides

Nous allons maintenant résumer le raisonnement de Pake et Estle [65] concernant le moment orbital \mathbf{L} d'un centre paramagnétique pour comprendre pourquoi on n'observe pas directement une contribution de \mathbf{L} dans l'Hamiltonien effectif.

Soit un site paramagnétique avec une symétrie sphérique dont nous pouvons exprimer l'opérateur de moment magnétique dipolaire μ par:

$$\mu = -\beta (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \quad (4 - 6)$$

avec \mathbf{L}, \mathbf{S} - opérateurs de moment orbital et de spin.

La constante g_e représente un facteur sans dimensions (facteur g), qui relie le moment de spin d'un électron à son moment magnétique dipolaire μ_s ,

$$\mu_s = -g_e \beta S \quad (4 - 7)$$

La valeur de g_e est égale à 2 dans la théorie du spin de Pauli et si on tient compte du couplage de l'électron avec le champ électromagnétique quantifié (théorie de l'électrodynamique quantique), on obtient une correction, qui donne la valeur :

$$g_e = 2,0023 \quad (4 - 8)$$

ce que confirme par exemple la résonance électronique cyclotron. Nous pourrions donc prendre la constante g_e comme la valeur pour le "spin libre" (électron libre) sans tenir compte du moment orbital.

Pour mieux comprendre l'effet de blocage du moment orbital, nous allons écrire l'Hamiltonien général du système sous la forme de deux parties :

- l'une, la partie dominante, appelée Hamiltonien non perturbé \mathcal{H}_0 comprenant, dans le modèle de couplage de Russell Saunders, les termes d'énergie cinétique, Coulombienne et du champ cristallin (en fait tous les termes indépendants du spin);

- la seconde, la perturbation \mathcal{H}_1 représentant toutes les corrections apportées par d'autres termes.

Nous allons aussi supposer que nous pourrions séparer les opérateurs des variables spatiales et des variables de spin électronique. Ainsi:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\alpha} F_{\alpha} T_{\alpha} \quad (4 - 9)$$

F_{α} - les opérateurs des variables spatiales seulement

T_α - les opérateurs des variables de spin seulement

α - dénombre les coordonnées.

La solution du problème consiste maintenant à résoudre d'abord séparément la partie indépendante du spin, donnée par l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}_0 \Phi_n = E_n \Phi_n \quad (4 - 10)$$

où E_n et Φ_n sont respectivement les valeurs propres et les fonctions propres des variables spatiales. $n = 0$ représente l'état fondamental pour lequel nous voulons lever la dégénérescence de spin avec la perturbation \mathcal{H}_1 .

La fonction d'onde totale d'un état non perturbé sera donnée par $\Phi_0 \chi_j$, où χ_j est une fonction d'onde de spin seulement. Si nous supposons encore que les fonctions d'onde du problème peuvent être complètement générées avec la combinaison des fonctions d'onde des orbitales atomiques, nous pouvons écrire finalement la fonction d'onde en tenant compte de la perturbation.

$$\Psi = \sum_j a_j \Phi_0 \chi_j + \sum_{n \neq 0} \sum_j b_{nj} \Phi_n \chi_j \quad (4 - 11)$$

où il reste à trouver les coefficients a_j et b_{nj} et les fonctions du spin χ_j .

La procédure, que nous ne développons pas ici, consiste à substituer la fonction d'onde Ψ dans l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$, et à **simplifier l'équation au premier ordre**. Le problème se réduira finalement à résoudre l'équation de l'Hamiltonien du spin pour les fonctions du spin

$$\mathcal{H}_s \chi = E_n \chi \quad (4 - 12)$$

où χ est la combinaison des χ_j et \mathcal{H}_s est représenté par

$$\mathcal{H}_s = \sum_\alpha \langle 0 | F_\alpha | 0 \rangle T_\alpha - \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | F_\alpha | n \rangle \langle n | F_{\alpha'} | 0 \rangle}{E_n - E_0} T_\alpha T_{\alpha'} \quad (4 - 13)$$

et

$$\langle n | F_\alpha | m \rangle = \int \Phi_n^* F_\alpha \Phi_m d\tau \quad (4 - 14)$$

représente l'élément de matrice pour les opérateurs des variables spatiales.

Nous pouvons maintenant répondre à la question, quelle sera la forme de l'Hamiltonien du spin si nous prenons comme perturbation l'interaction spin-orbite et l'interaction Zeeman électronique:

$$\mathcal{H}_1 = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (4 - 15)$$

λ - représente la fonction de couplage spin-orbite

\mathbf{H} - le champ magnétique extérieur.

Le fait que nous examinons la situation dans un milieu solide (cristallin où amorphe avec un ordre à courte distance bien défini) implique que les fonctions orbitales des électrons sont des ondes stationnaires (manifestation du "champ cristallin"). Cela se traduit dans le langage de la mécanique quantique par l'équation pour l'état singulet

$$\langle 0 | \mathbf{L} | 0 \rangle = 0 \quad (4 - 16)$$

appelé aussi le **blocage du moment orbital** (*quenching of the orbital angular momentum*).

4.2.4.2. Les termes de l'Hamiltonien de spin

Du premier terme dans l'Hamiltonien de spin (4 - 13), il reste seulement la partie avec l'opérateur de spin

$$\sum_{\alpha} \langle 0 | F_{\alpha} | 0 \rangle T_{\alpha} = g_e \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \equiv g_e \beta \sum_{\alpha} H_{\alpha} S_{\alpha} \quad (4 - 17)$$

et le deuxième terme (4 - 13) donne pour les termes de \mathcal{H}_1 avec l'opérateur du moment orbital \mathbf{L} (nous négligerons toutes les contributions de type $\mathbf{H}^a \mathbf{S}^b$ où $a+b > 2$) une contribution de deuxième ordre

$$-\lambda^2 \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha, \alpha'} S_{\alpha} S_{\alpha'} - 2\lambda\beta \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha, \alpha'} H_{\alpha} S_{\alpha'} - \beta^2 \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha, \alpha'} H_{\alpha} H_{\alpha'} \quad (4 - 18)$$

$$\text{où} \quad \Lambda_{\alpha, \alpha'} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_{\alpha} | n \rangle \langle n | L_{\alpha'} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (4 - 19)$$

Nous pouvons encore regrouper les termes du type $H_{\alpha} S_{\alpha'}$ de l'Hamiltonien de spin (4 - 17), (4 - 18) dans la forme

$$\beta \sum_{\alpha, \alpha'} H_{\alpha} (g_e \delta_{\alpha, \alpha'} - 2\lambda \Lambda_{\alpha, \alpha'}) S_{\alpha'} \quad (4 - 20)$$

et comparer le résultat de l'Hamiltonien de spin ainsi déduit (4 - 21) avec les deux premiers termes de l'Hamiltonien de spin présentés dans la partie précédente (4 - 4).

$$\mathcal{H} = -\lambda^2 \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha, \alpha'} S_{\alpha} S_{\alpha'} - \beta \sum_{\alpha, \alpha'} H_{\alpha} (g_e \delta_{\alpha, \alpha'} - 2\lambda \Lambda_{\alpha, \alpha'}) S_{\alpha'} - \beta^2 \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha, \alpha'} H_{\alpha} H_{\alpha'} \quad (4 - 21)$$

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} - \beta_n \mathbf{H} \mathbf{g}_n \mathbf{I} + \mathbf{I} \mathbf{Q} \mathbf{I}$$

Le terme du type $H_{\alpha} H_{\alpha'}$ représente un décalage énergétique identique pour tous les niveaux et il n'est donc pas observable par RPE. Finalement, cette démonstration, qui a pris comme point de départ une perturbation du type de l'interaction spin-orbite et l'interaction Zeeman électronique, nous a donné la forme des deux premiers termes de l'expression (4 - 4). Pour les autres termes dans (4 - 4) il faudrait partir d'une forme de l'Hamiltonien de perturbation plus complexe, qui va caractériser les effets du dipôle magnétique relié avec le spin nucléaire. Nous voulons aussi souligner une importante caractéristique de la formule (4 - 21); elle montre comment le couplage spin-orbite contribue aux tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{D} .

Cette démonstration montre le principe du calcul théorique de l'Hamiltonien de spin effectif. Concernant la levée de dégénérescence, l'hamiltonien de spin effectif qui opère sur les fonctions de spin effectif, donne les mêmes séparations entre les niveaux énergétiques que l'Hamiltonien "total" avec les "vraies" fonctions du défaut paramagnétique examiné et peut donc être utilisé en RPE. Elle permet aussi de comprendre la signification physique des divers termes dans l'Hamiltonien de spin que nous allons maintenant détailler.

4.2.4.3. La signification du tenseur \mathbf{g}

Nous venons de montrer (au moins théoriquement) la méthode pour calculer les composantes du tenseur \mathbf{g}

$$g_{\alpha, \alpha'} = g_e \delta_{\alpha, \alpha'} - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_{\alpha} | n \rangle \langle n | L_{\alpha'} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (4 - 22)$$

Pour les éléments légers, comme ceux présents dans les oxyures de silicium, dans le cadre de l'**approximation de Russel-Saunders**, λ est très petit devant la différence entre deux niveaux énergétiques E_n et E_0 .

Les valeurs principales du tenseur g peuvent être écrites sous la forme :

$$g_{x,y,z} = g_e - c \lambda \Delta E \quad (4 - 23)$$

où ΔE - est une séparation de l'énergie typique, c - une constante qui prend d'habitude la valeur comprise entre 1 et 10. Les composantes du tenseur g sont donc proches de la valeur g_e du spin libre.

On trouve en fonction de la valeur de λ (la fonction du couplage spin-orbite) pour les ions paramagnétiques dont la dernière couche électronique est au plus demi-remplie, des valeurs de $g < g_e$ et pour les ions où le taux de remplissage de la dernière couche électronique est supérieur à un demi $g > g_e$. Cette tendance ne peut cependant pas être généralisée pour tous les cas.

4.3. Les termes de l'Hamiltonien et les spectres de RPE

Dans les chapitres précédents, nous avons montré comment on pouvait déduire les divers termes de l'Hamiltonien de spin pour décrire un défaut électronique. Nous allons maintenant examiner l'influence des différents termes de l'Hamiltonien de spin sur les spectres expérimentaux. Nous commencerons à traiter les milieux cristallins, plus simples; puis nous transposerons quelques résultats aux matériaux amorphes. De ces propriétés nous déduirons l'aspect des spectres attendus pour les défauts dans les milieux réels.

4.3.1. La levée de dégénérescence par le terme Zeeman

Le premier terme de l'Hamiltonien de spin traduit l'influence du champ magnétique extérieur statique sur le spin effectif. Pour examiner son comportement nous réduirons l'Hamiltonien de spin à la forme

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} \quad (4 - 24)$$

Il faut remarquer qu'il est possible de travailler, en fonction des conditions désirées, dans trois systèmes de coordonnées spatiales. On pourrait prendre le système ayant un axe aligné sur le vecteur $\mathbf{H} g$ ou celui ayant un axe aligné avec \mathbf{H} , cependant le plus utilisé est celui qui a pour axes les axes principaux du tenseur g .

C'est dans ce dernier système que nous nous placerons, avec les axes principaux du tenseur g désignés par x, y, z et les cosinus directeurs

d'un vecteur notés respectivement l, m, n . Le vecteur \mathbf{H} prend donc la forme

$$\mathbf{H} = (l, m, n) H \quad (4 - 26)$$

où H est le module de \mathbf{H} et le tenseur \mathbf{g} qui prends la forme

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad (4 - 27)$$

L'énergie associée à l'Hamiltonien de spin s'écrit

$$E = \beta |\mathbf{H} \mathbf{g}| M_s = \beta H \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} M_s \equiv \beta H g M_s \quad (4 - 28)$$

avec

$$g = \sqrt{g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2} \quad (4 - 29)$$

et M_s , nombre quantique magnétique, qui varie entre $-S$ et $+S$ avec un pas de $+1$. Pour une différence $\Delta M_s = +1$ nous obtenons donc $E(M_s) - E(M_s - 1) = \Delta E = g \beta H = h\nu$ qui constitue la condition de la résonance

$$H = \frac{h\nu}{\beta g} \quad (4 - 30)$$

Cette relation est valable en général pour toutes les formes d'anisotropie du tenseur \mathbf{g} et nous pouvons maintenant examiner le comportement des spectres RPE en fonction de l'orientation des défauts par rapport au champ magnétique.

Pour illustrer les idées nous prenons le cas simplifié de la symétrie axiale où

$$g_x = g_y = g_{\perp} \quad g_z = g_{\parallel} \quad (4 - 31)$$

et seulement un cosinus directeur est nécessaire $\cos\theta$, où θ est l'angle entre le champ \mathbf{H} et l'axe de symétrie de \mathbf{g} . Le facteur g se réduit donc

$$g = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2\theta + g_{\parallel}^2 \cos^2\theta} \quad (4 - 32)$$

S'il existe un seul défaut à symétrie axiale, il y a une seule raie et la valeur du champ magnétique correspondant à la résonance varie entre $h\nu/g_{\parallel}\beta$ et $h\nu/g_{\perp}\beta$ pour une variation de l'angle θ entre 0 et 90° , comme le montre la figure 33.

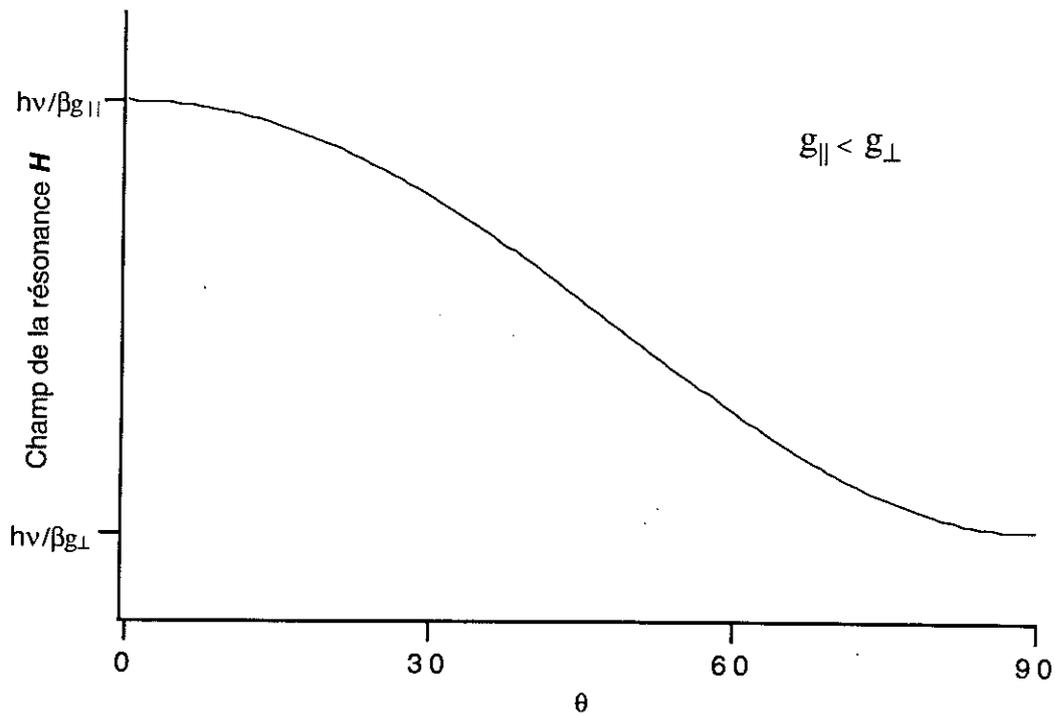


Figure 33: Variation de la valeur du champ magnétique pour la résonance. θ - l'angle entre le champs magnétique et l'axe de la symétrie.

Pour aller plus loin, prenons le cas d'un cristal cubique. Nous supposons que les défauts à symétrie axiale s'orienteront avec leur axe aligné de façon équiprobable selon un des trois axes d'ordre 4 du cristal. Pour toute orientation du champ magnétique, nous supposons que ces trois directions restent également peuplées car nous n'avons pas considéré d'autre effet. Comme la symétrie axiale du défaut est caractérisée par deux composantes transverses du tenseur g égales, on obtiendra un spectre constitué par deux raies seulement (et non de trois), une première raie (notée 1x sur la figure 34) et une deuxième raie d'intensité double (notée 2x sur la figure 34).

La figure 34 représente la variation des deux champs de la résonance en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du cristal dans la cas où $g_{\parallel} < g_{\perp}$.

4.3.2. La levée de dégénérescence par le terme de structure fine

Rajoutons à l'Hamiltonien (4 - 24) le terme supplémentaire de la structure fine :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} \quad (4 - 33)$$

Pour déterminer la solution générale de cet Hamiltonien de spin nous faisons appel aux deux cas limites suivants:

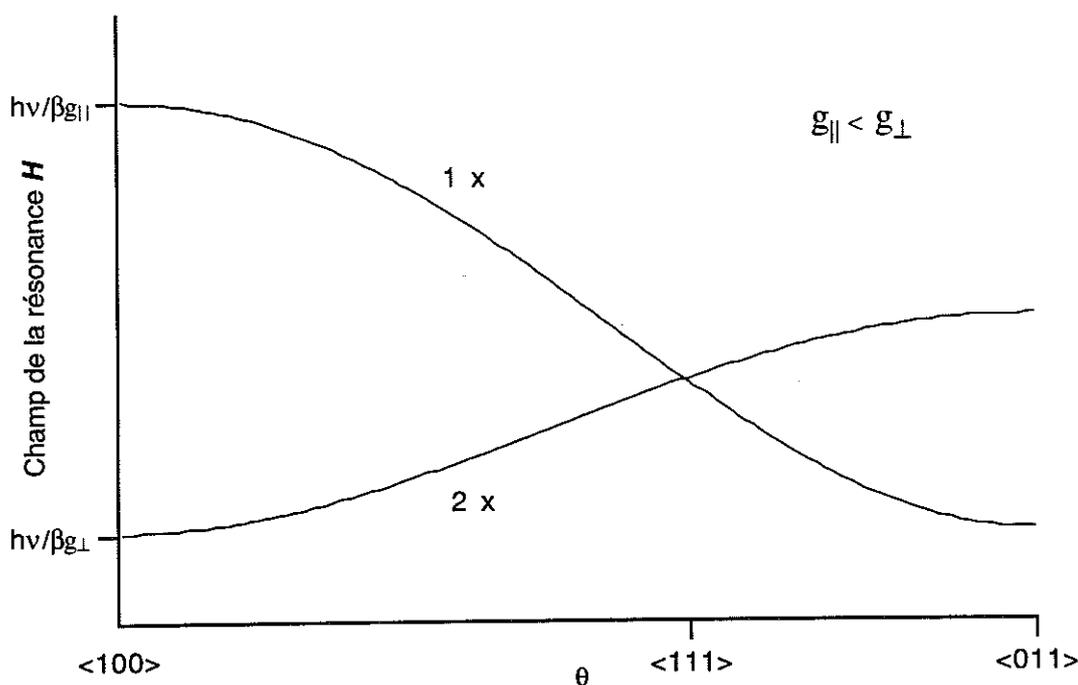


Figure 34: Variation de la valeur des champs magnétiques de résonance pour un défaut à symétrie axiale aligné aléatoirement suivant un des axes quaternaires du cristal. θ représente l'angle entre le champ magnétique et l'axe cristallographique $\langle 100 \rangle$. Deux spectres parmi les trois orientations possibles du défaut sont superposés, ce qui est indiqué par la note 2 x.

- dans le premier cas, le terme de la structure fine est petit devant le terme Zeeman, ce qui conduit à une petite séparation énergétique des niveaux pour $\mathbf{H} = 0$,

- dans le second cas, c'est le terme Zeeman qui est petit devant celui de structure fine (cas inverse du précédent) et il y a une séparation énergétique considérable pour $\mathbf{H} = 0$.

Pake et Estle ont montré que le tenseur \mathbf{D} a seulement 5 composantes indépendantes [65].

Dans le premier cas où nous prenons en compte le terme de structure fine comme une perturbation, la procédure de détermination des niveaux énergétiques consiste à développer le terme $\mathbf{S D S}$ et à poser la trace du tenseur \mathbf{D} égale à zéro. Ce procédé aboutit à une relation donnant les valeurs des énergies propres E en fonction du nombre quantique magnétique M_s :

$$E = \beta |\mathbf{H g}| M_s + \frac{\mathbf{H g D g H}}{|\mathbf{H g}|^2} \frac{1}{2} [3M_s^2 - S(S+1)] \quad (4 - 34)$$

où S est la valeur du spin. Pour un changement de $\Delta M_s = +1$, cette équation

conduit à la condition de la résonance :

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{\mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{D} \mathbf{g} \mathbf{H}}{g\beta g^2 H^2} \frac{3}{2} (2M_s - 1) \quad (4 - 35)$$

où le produit scalaire $\mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{D} \mathbf{g} \mathbf{H}$ traduit la dépendance angulaire de la structure fine.

En particulier **pour $S = 1/2$, M_s doit valoir $1/2$ et il n'y a pas de structure fine** et $S \geq 1$ donne naissance à $2S$ lignes également espacées en énergie (parce que nous avons pris en compte seulement le premier ordre dans la théorie des perturbations).

Dans le second cas où le terme de structure fine est important, on montre qu'il y a différents niveaux énergétiques pour un champ magnétique $\mathbf{H} = 0$. Ce cas correspond aux atomes plus lourds, les métaux par exemple. En résumé, nous rappellerons seulement qu'alors les spectres de la structure fine présentent une dépendance de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique, que les lignes d'absorption dans les spectres ne sont plus équidistantes même au premier ordre et que l'intensité des raies (ici représenté par I) s'écrit pour les différentes transitions :

$$I \propto S(S+1) - M_s(M_s - 1) \quad (4 - 36)$$

On montre aussi que la présence dans l'Hamiltonien d'opérateurs de spin à une puissance supérieure à 2 augmente la probabilité de transitions avec $\Delta M_s > +1$ qui donnent lieu à des raies observables.

Dans les oxynitrures de silicium, nous n'avons jamais observé de signaux RPE indiquant la présence des système avec le spin supérieur à $1/2$ ou des systèmes avec le terme de la structure fine important. Par conséquent la structure fine n'interviendras pas dans l'Hamiltonien de spin pour la description de nos spectres.

4.3.3. La levée de dégénérescence par le terme de structure hyperfine

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour les oxynitrures de silicium nous nous attendons principalement à des signaux provenant des liaisons pendantes éventuellement présentes sur les constituants du matériau (Si, O, N, H) et portant un électron non apparié. Dans ces conditions, on a un spin effectif $S = 1/2$. Les interactions de ce spin avec les spins nucléaires provoquent une structure hyperfine . Cet

effet est modélisé par l'introduction, dans l'Hamiltonien de spin effectif, du terme de structure hyperfine opérant comme une perturbation :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} \quad (4 - 37)$$

L'interaction avec le spin nucléaire permet de déduire, à partir des spectres RPE, l'origine chimique des atomes "porteurs" du défaut. En partant de la connaissance des compositions isotopiques naturelles des éléments et de leurs spins nucléaires respectifs, on peut prévoir la forme du spectre et la comparer au spectre expérimental. Soulignons que les différents isotopes du même élément sont chimiquement équivalents.

Le tableau T14 présente les compositions isotopiques et les spins nucléaires des atomes constituant les oxynitrures.

atome	I	%
¹ H	1/2	99,985
² H = D	1	0,015
¹⁴ N	1	99,63
¹⁵ N	1/2	0,37
¹⁶ O	0	99,963
¹⁷ O	5/2	0,037
²⁸ Si	0	95,3
²⁹ Si	1/2	4,7

Tab. T14: La composition isotopique naturelle des atomes constituant les oxynitrures. La colonne I présente la valeur du spin nucléaire de l'atome et la colonne % indique la composition isotopique naturelle.

On voit facilement que les constituants de base des oxynitrures dans leurs compositions naturelles permettent d'observer l'interaction hyperfine seulement pour les défauts liés à l'azote ou à l'hydrogène atomique (l'hydrogène non lié au réseau amorphe, décrit par exemple par Griscom [68] dans les verres de SiO₂ irradiés à basse température < 100K).

Pour trouver le champ de résonance, on utilise les procédures de la théorie des perturbations avec le terme hyperfin, perturbation du terme Zeeman. Cette approximation est valable car il n'existe pas de structure fine dans nos matériaux. Les énergies propres sont développées seulement au **premier ordre**. La relation, qui donne l'énergie des niveaux de la structure hyperfine dans un champ magnétique extérieur, s'écrit :

$$E = g\beta HM_s + KM_s M_I \quad (4 - 38)$$

où M_I est le nombre quantique magnétique du spin nucléaire qui varie entre $-I$ et $+I$,

avec
$$K = \frac{1}{gH} |\mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{A}| \quad (4 - 39)$$

où les autres symboles ont la même signification que dans les chapitres précédents. La déduction de la condition de résonance est compliquée lorsque les tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} n'ont pas les mêmes axes principaux.

Cependant pour les systèmes ayant les axes principaux colinéaires (par exemple la symétrie orthorombique) on peut écrire le produit de (4 - 39) avec les valeurs diagonales:

$$\mathbf{H} \mathbf{g} \mathbf{A} = (A_x g_x l, A_y g_y m, A_z g_z n) H \quad (4 - 40)$$

et

$$K = \frac{1}{g} [A_x^2 g_x^2 l^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2]^{1/2} \quad (4 - 41)$$

et la condition de la résonance peut s'écrire

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{K}{g\beta} M_I \quad (4 - 42)$$

pour des transitions avec $\Delta M_s = \pm 1$.

Les spectres consistent donc en $2I + 1$ lignes également espacées (parce qu'on se limite au premier ordre). Dans les cristaux l'espacement des raies s'écrit :

$$\Delta H = \frac{K}{g\beta} \quad (4 - 43)$$

où K et g , indépendants de l'intensité du champ magnétique, varient seulement avec l'angle entre le champ magnétique et les axes de symétrie.

Pour un défaut de symétrie axiale nous pouvons encore réduire la formule pour K

$$K = \frac{1}{g} [A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2\theta]^{1/2} \quad (4 - 44)$$

avec A_{\parallel} - valeur principale de \mathbf{A} dans la direction de l'axe de symétrie (indiqué aussi souvent comme A), A_{\perp} - la valeur principale de \mathbf{A} dans les directions perpendiculaires à

l'axe de symétrie (indiqué aussi souvent comme B). Pour une **symétrie cubique ou sphérique**, il se produit une nouvelle simplification :

$$K = A \quad (4 - 45)$$

où A est la seule valeur unique de la diagonale de A.

Les orbitales moléculaires de type σ , produites par la combinaison des orbitales atomiques s et p toutes seules, présentent la symétrie axiale, ce qui souligne l'importance des expressions pour ce type de symétrie. La plupart des articles publiés sur la RPE des poudres et couches minces des nitrures, oxynitrures et oxydes de silicium limitent le traitement des signaux à ce type de symétrie.

4.3.4. La levée de dégénérescence par le terme de structure super-hyperfine

Pour la structure super-hyperfine nous pouvons généraliser la structure hyperfine à l'entourage du défaut, avec l'Hamiltonien de spin suivant

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} g \mathbf{S} + \sum_i \mathbf{S} \mathbf{A}_i \mathbf{I}_i \quad (4 - 46)$$

La sommation sur l'indice i représente tous les atomes de spin nucléaire différent de zéro ($I_i \neq 0$) qui se trouvent au voisinage du défaut paramagnétique de spin S . Le tenseur de couplage \mathbf{A}_i dépend de la nature du noyau voisin i et présente la symétrie correspondant à la position, dans le réseau, de ce noyau i par rapport au défaut. L'intensité d'interaction hyperfine dépendant de la densité électronique de l'orbitale, l'influence des premiers voisins est prépondérante et sera seule prise en compte.

La relation pour les niveaux d'énergie au premier ordre s'écrit :

$$E = g\beta H M_s + \sum_i \frac{|\mathbf{H} \mathbf{A}_i|}{H} M_s m_i \quad (4 - 47)$$

avec $-I_i \leq m_i \leq I_i$, où I_i correspond à la valeur du spin nucléaire d'indice i . Pour chaque indice i il existe plusieurs possibilités pour la valeur de m_i , ce qui donne une multiplicité de raies avec différentes intensités dans les spectres.

Si on se limite au cas de N noyaux avec **des interactions hyperfines identiques**, il y aura **$2NI + 1$ lignes également espacées**, et les intensités I seront proportionnelles aux coefficients $p_N(M_I)$

$$I \propto p_N(M_I) = \frac{1}{(2I+1)^N} \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{N}{j} \binom{NI - M_I - j(2I+1) + N - 1}{N-1} \quad (4-48)$$

où

$$M_I = \sum_{i=1}^N m_i, \quad (4-49)$$

k est le plus grand nombre entier $\leq (NI - M_I)/(2I + 1)$ et $\binom{a}{b}$ est un coefficient binomial. Le cas de l'interaction super-hyperfine peut être extrêmement utile pour l'identification de la nature chimique du défaut et pour la détermination de sa position par rapport à la maille cristalline.

4.4. Forme de la raie de RPE

Nous suivrons l'exposé didactique de I. Ursu [69] pour aborder la discussion sur la forme des raies dans un milieu cristallin. Jusqu'à présent nos raisonnements se sont limités au modèle élémentaire où l'absorption de quanta d'énergie du champ oscillant se produit pour une seule valeur du champ magnétique "statique" donnée par la condition de résonance. Dans les cristaux, on peut représenter cette raie de largeur infiniment petite par une fonction δ de Dirac. En réalité, la raie de résonance expérimentale a une certaine largeur et une certaine forme.

La largeur des raies est conditionnée par divers mécanismes physiques assez complexes, mais ils obéissent tous au principe d'incertitude d'Heisenberg: $\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi$, où ΔE est l'incertitude sur l'énergie d'un état quantique, Δt est sa durée de vie et h la constante de Planck.

Nous pouvons classer les mécanismes d'élargissement selon deux groupes principaux: **l'élargissement homogène**, représenté par une fonction $F_l(\nu)$ de type Lorentzien et **l'élargissement inhomogène**, représenté par une fonction $F_g(\nu)$ de type Gaussien (ν est la fréquence correspondante à l'énergie de transition pour un champ magnétique extérieur constant). Les fonctions $F_l(\nu)$ et $F_g(\nu)$ doivent être normalisées

$$\int_0^{\infty} F_l(\nu) d\nu = \int_0^{\infty} F_g(\nu) d\nu = 1 \quad (4-50)$$

Le processus d'élargissement de la raie du spectre peut être exprimé par une convolution de la fonction du mécanisme d'élargissement avec la fonction δ représentant la raie infiniment étroite.

4.4.1. L'élargissement homogène Lorentzien des raies RPE

Pour expliquer la forme Lorentzienne des raies, on fait appel aux modèles similaires de la spectroscopie optique, basés sur des oscillateurs harmoniques. On assimile les spins à des oscillateurs et les interactions à des collisions de particules portant le spin, en supposant que la durée d'une collision est négligeable par rapport au temps moyen entre les chocs. A la suite d'une collision, il se produit une modification brusque de la phase de l'oscillateur et toutes les valeurs de la phase finale ont la même probabilité.

Dans un cristal, chaque électron (spin) individuel (bien voir qu'il ne s'agit pas de la notion du spin effectif) est entouré par d'autres spins, qui se trouvent en interaction avec le premier. Dans le cadre de l'approximation dite binaire, on ne considère que les interactions entre plus proches voisins. Les spins sont couplés entre eux par une interaction de type magnétique ou par une interaction de nature électrostatique, dite d'échange. En fait l'interaction d'échange a lieu en raison du recouvrement des fonctions d'onde de deux électrons individuels, s'ils se rapprochent considérablement. Par l'intermédiaire de ces interactions, il se produit un déphasage assimilé à une collision du spin considéré.

L'équation de l'oscillateur harmonique placé dans un champ de fréquence élevée avec la condition d'équiprobabilité des phases après la collision, conduit à la fonction $F_1(\nu)$ de la forme de la raie

$$F_1(\nu) = \frac{2\tau}{1 + (2\pi\tau)^2(\nu - \nu_0)^2} \quad (4 - 51)$$

où ν est la fréquence imposée par le champ haute fréquence extérieur, ν_0 est la fréquence dans le cas idéal sans collisions et τ est le temps moyen entre deux collisions. L'expression de la forme lorentzienne de la raie peut être aussi bien donnée en fonction du champ magnétique comme $F_1(H)$. Du fait que les transitions quantiques dans le cadre du système se font précisément au moment des collisions, **le temps τ caractérise aussi les processus de relaxation**. On a introduit ainsi le temps de relaxation **spin-spin** pour les collisions dans le système des spins.

Le processus de collision des spins est la principale cause de l'élargissement des raies de résonance. Un autre processus, qui contribue au mécanisme homogène d'élargissement des raies est **la relaxation spin-réseau**, qui peut être déduite de façon similaire en partant du système des spins en collision avec les vibrations du réseau cristallin. En général, elle est moins importante car les temps de relaxation spin-réseau

sont généralement plus grands, mais elle peut jouer un rôle important pour les températures proches de l'Hélium liquide.

4.4.2. L'élargissement inhomogène Gaussien des raies RPE

Nous avons brièvement résumé dans la partie précédente les mécanismes de base contribuant à la largeur finie de la raie dans un cristal. Dans les spectres réels, on rencontre souvent des cas où la largeur de raie est plus grande que la valeur attendue du fait du mécanisme de l'élargissement homogène. C'est un autre mécanisme qui devient alors prépondérant et qui se produit lorsqu'un paramètre influençant la position de la raie RPE présente une distribution aléatoire. Il peut s'agir d'un défaut d'uniformité du champ magnétique statique extérieur, ou de l'hétérogénéité de l'échantillon, ou bien d'un effet du désordre structural dans l'amorphe.

En raison de ces défauts, chaque spin est situé dans un champ local quelque peu différent ou se situe dans une orbitale légèrement différente, ce qui provoque l'élargissement de la raie de résonance. La forme de la raie est dans ces cas donnée par une fonction $F_g(\nu)$ de type gaussien :

$$F_g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4 - 52)$$

avec la condition de normalisation (4 - 50).

4.4.3. La forme de raie dans un milieu cristallin

Dans les échantillons réels, les deux mécanismes principaux précédents sont souvent présents simultanément et la forme de la raie peut être bien approchée par la fonction dite de "Voigt", qui est la convolution mathématique de la lorentzienne et de la gaussienne représentant séparément les deux mécanismes :

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F_l(t) F_g(\nu - t) dt \quad (4 - 53)$$

avec la condition (4 - 50).

Kittel et Abrahams [70] ont montré que, avec f représentant la probabilité d'occupation d'un noeud de la maille par le défaut dans un cristal diamagnétique, la forme de la raie de résonance pour les ions paramagnétiques évolue entre la forme

lorentzienne pour les faibles valeurs de f et la forme gaussienne pour f compris entre 0.1 et 1.

4.4.4. Les formes de raies dans les milieux polycristallins et amorphes

Dans les cristaux, la position de la raie de résonance varie en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins parce que les défauts sont orientés de façon régulière par rapport à la maille cristalline. Dans les polycristaux (les poudres) ou les matériaux amorphes, l'orientation des défauts paramagnétiques se produit de façon aléatoire et équiprobable par rapport à la direction du champ magnétique statique. Le spectre de résonance est alors une somme sur les valeurs de résonance pour toutes les orientations possibles des centres paramagnétiques.

Dans ce cas la forme $S^i(H)$ de la raie i (par exemple une raie hyperfine) du spectre d'un défaut paramagnétique est donnée par :

$$S^i(H) = \int_{\Omega} f(H - H_0^i(\Omega)) d\Omega \quad (4 - 54)$$

où Ω étant l'angle solide spatial, l'intégration se fait sur toute les orientations possibles données de l'espace; où $f(H - H_0^i(\Omega))$ est la forme élargie (lorentzien, gaussien, voigt) de la raie d'absorption; où la dépendance avec Ω du champ de résonance $H_0^i(\Omega)$ exprime l'anisotropie de la condition de résonance. La condition de normalisation, équivalente à (4 - 50), s'écrit avec n raies de la structure :

$$\int_0^{\infty} S^i(H) dH = \frac{1}{n} \quad (4 - 55)$$

Pour certains cas spéciaux il est possible de donner des expressions analytiques pour les formes $S^i(H)$ avec la fonction $f(H - H_0^i(\Omega)) = \delta(H - H_0^i(\Omega))$. Ces fonctions sont appelées formes de poudre (*powder pattern* ou *powder shape*). Pour le terme de Zeeman, elles ont été tabléées par Sands [71] pour un défaut caractérisé par le tenseur \mathbf{g} de symétrie axiale et par Kneubühl [72] pour un défaut caractérisé par le tenseur \mathbf{g} asymétrique. Neiman et Kivelson [73] ont proposé la formule complète pour les termes Zeeman et hyperfin dans le cas d'un défaut à symétrie axiale.

La fonction de forme idéale $S(H)$ ainsi définie joue un rôle équivalent à la fonction $\delta(H)$ dont nous avons discuté dans la partie concernant la largeur infinitésimale des raies idéales dans les cristaux. La forme réelle $S_r^i(H)$ peut donc être exprimée comme

une convolution de la forme idéale $S_i^i(H)$ avec la fonction représentant l'élargissement $f(H)$ (en général de type voigt) :

$$S_i^i(H) = \int_{-\infty}^{\infty} S_i^i(t) f(H - t) dt \quad (4 - 56)$$

La valeur en champ de la distance crête à crête de la dérivée de la fonction $f(H)$ sera notée facteur d'élargissement f_e (équivalent à ΔH_{pp} pour les signaux isotropes).

Nous allons maintenant discuter en détails les cas spéciaux de fonction $S(H)$ correspondant aux défauts de symétrie axiale et au terme Zeeman présentant une asymétrie complète du tenseur g .

4.5. Les expressions analytiques pour les formes des raies dans les amorphes et les simulations numériques

4.5.1. Les défauts avec la symétrie axiale

4.5.1.1. Terme Zeeman seul

Pour un défaut à symétrie axiale, la fonction de forme idéale du seul terme Zeeman s'écrit [71] :

$$S(H) = \frac{H_{\perp}^2 H_{\parallel}}{H^2 \sqrt{(H_{\parallel}^2 - H_{\perp}^2)(H^2 - H_{\perp}^2)}} \quad (4 - 57)$$

où les constantes H_{\perp} et H_{\parallel} sont données par les conditions de résonance pour $H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta}$ et

$H_{\parallel} = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta}$. La fonction idéale de forme est donnée par (4 - 57) pour H compris entre H_{\perp} et

H_{\parallel} et vaut zéro pour les autres valeurs H (figure 35). La fonction n'est pas définie pour $H = H_{\perp}$ où existe une divergence. Grâce à la condition (4 - 55) la convolution avec la fonction d'élargissement existe toujours et elle représente la forme réelle de l'absorption. La dérivée de la fonction de poudre avec le mécanisme d'élargissement gaussien est représentée sur la figure 35. L'amplitude du signal correspondant à ce défaut pris comme exemple, obéit à la condition (4 - 55).

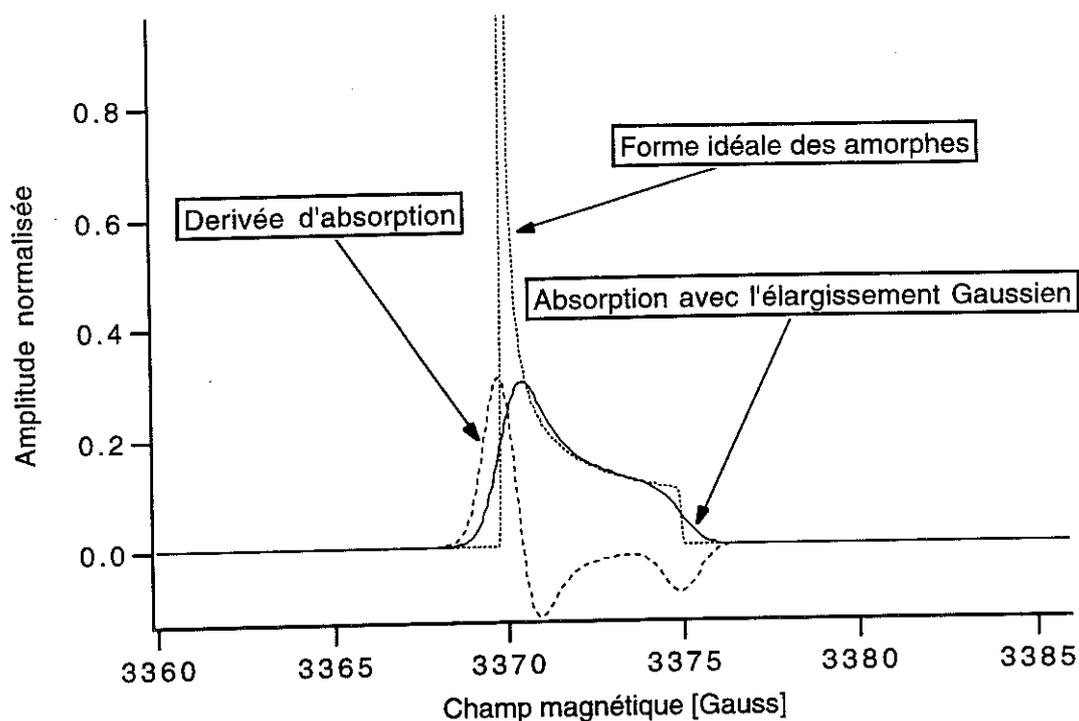


Figure 35: Les signaux RPE correspondant au terme de Zeeman pour un défaut paramagnétique hypothétique caractérisé par une symétrie axiale avec $H_{\perp} = 3370$ G, $H_{\parallel} = 3375$ G et $f_e = 1$ G.

4.5.1.2. Formule complète pour la structure hyperfine

Le cas de la formule complète pour les raies d'absorption en fonction du champ magnétique prenant en compte les termes Zeeman et hyperfins est plus compliquée, car il n'en existe pas de forme analytique. Cependant elle peut être donnée en fonction du paramètre θ , l'angle entre le champ magnétique et l'axe de la symétrie du défaut [73]. A cause des conditions de symétrie, l'angle θ peut être restreint à l'intervalle $\langle 0, \pi/2 \rangle$. En utilisant les équations (4 - 32), (4 - 42) et (4 - 44), on obtient un système de deux équations $H = H(\theta)$ et $S(\theta)$.

$$H(\theta) = \frac{h\nu}{\beta g(\theta)} - \frac{M_I K(\theta)}{\beta g(\theta)} \quad (4 - 58)$$

$$S(\theta) = \left| \frac{1}{\frac{2\cos(\theta)}{g^2(\theta)} \left[\frac{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) h\nu}{2\beta g(\theta)} + \frac{M_I}{\beta} \left(\frac{g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2 A_{\perp}^2}{2K(\theta)g(\theta)} - \frac{K(\theta)(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)}{g(\theta)} \right) \right]} \right| \quad (4 - 59)$$

Remarquons la particularité de l'équation (4 - 59). Si on prend $M_I = 0$, l'équation (4 - 59) se ramène à (4 - 57). Pour $M_I \neq 0$ la fonction $S(\theta)$ diverge pour $\theta = \pi/2$, ce qui correspond à la valeur du champ magnétique

$$H(\pi/2) = H_{\perp} - \frac{M_I A_{\perp} H_{\perp}}{h\nu} \quad (4 - 60)$$

et elle a une valeur finie pour $\theta = 0$, $S(0) = \text{constante}$; pour une valeur du champ magnétique

$$H(0) = H_{\parallel} - \frac{M_I A_{\parallel} H_{\parallel}}{h\nu} \quad (4 - 61)$$

Pour certaines combinaisons des paramètres, la fonction $S(\theta)$ peut en plus avoir une troisième singularité en forme de divergence pour une valeur $0 < \xi < \pi/2$. Ce cas a lieu quand la fonction $H(\theta)$ n'est pas monotone et $H(\xi)$ correspond au maximum (ou minimum pour d'autres exemples) de la fonction comme le montre la figure 36 calculée pour le cas discuté par Neiman et Kivelson [73]. La conséquence la plus remarquable de cette singularité supplémentaire est la forme "composée" de trois pics pour la dérivée d'une seule raie spectrale correspondant à M_I approprié. Pour comprendre dans le détail la complexité des spectres obtenus en résonance paramagnétique électronique pour le cas des milieux amorphes avec des défauts de symétrie axiale nous citons l'article de Lee, Ames et Putnam [74]. Les auteurs présentent trois exemples de défauts avec un comportement de singularité supplémentaire dans au moins une des lignes hyperfines, et discutent les quatre types possibles de singularités supplémentaires. Ils soulignent aussi l'importance de l'expression de la condition de résonance dans le système d'axes principaux du tenseur g où on néglige seulement les termes non séculaires par rapport à d'autres approximations reliées au système de coordonnées du laboratoire (axe z parallèle au champ magnétique). Dans ce dernier, on néglige souvent aussi, pour la raison de simplicité de l'expression de la formule, les termes pseudo-séculaires et par conséquent on perd complètement le comportement de singularité supplémentaire.

4.5.2. Les défauts caractérisés par le tenseur g asymétriques

Si le défaut paramagnétique est caractérisé par trois valeurs principales du tenseur g ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$) complètement différentes, la fonction de forme pour le seul terme Zeeman s'écrit [72] :

$$S(H) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 H_2 H_3}{H^2 \sqrt{(H_2^2 - H_1^2)(H_3^2 - H^2)}} K\left(\frac{1}{k}\right)$$

pour $H_1 \leq H < H_2$

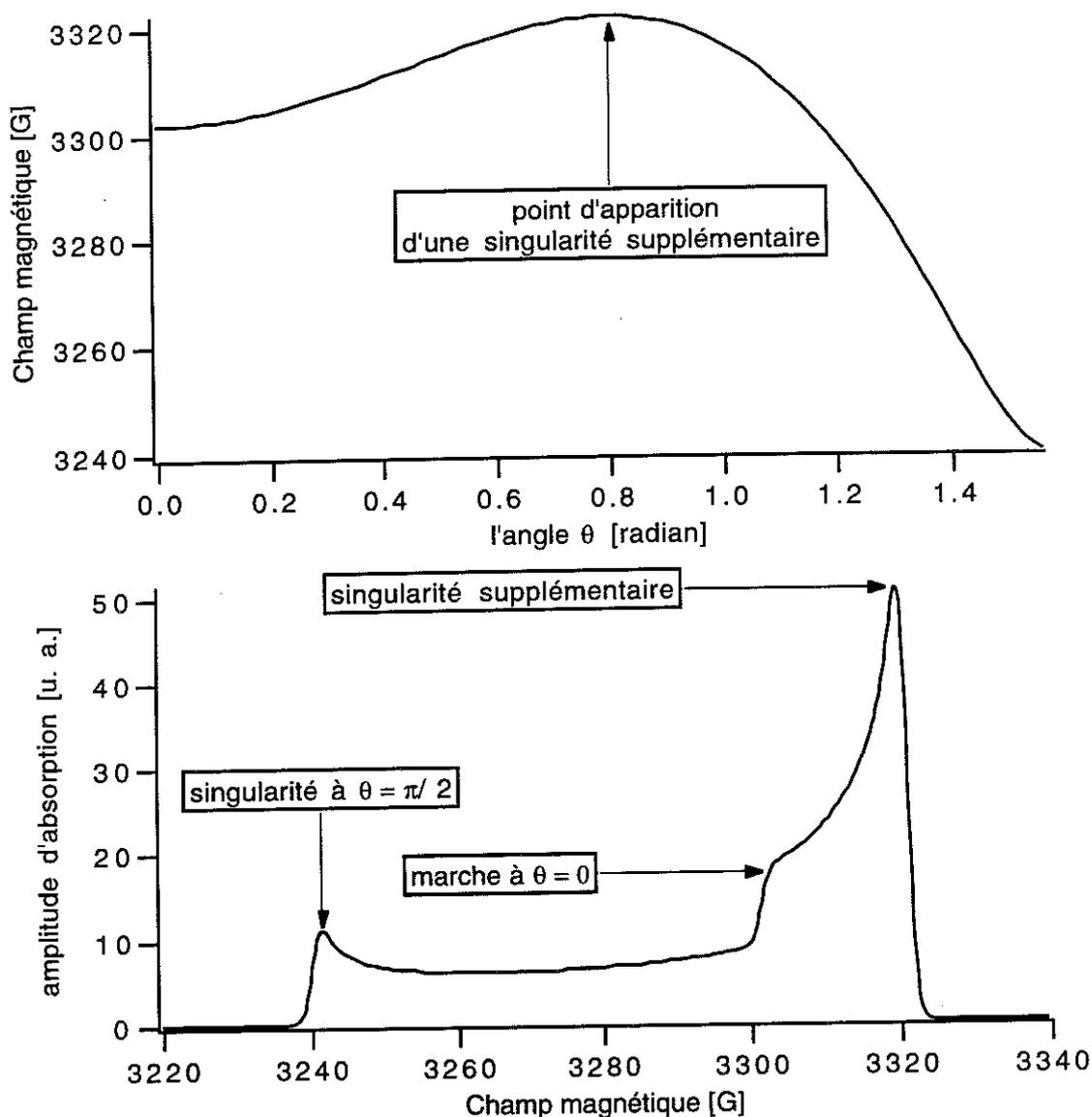


Figure 36: Evolution du champ magnétique à la résonance en fonction de l'angle entre l'axe de symétrie du défaut et champ magnétique (en haut), la forme de l'absorption d'une seule raie hyperfine élargie (en bas) calculée avec le champ magnétique représenté en haut, pour le cas d'une singularité supplémentaire discuté dans [73].

$$S(H) = \frac{2}{\pi} \frac{H_1 H_2 H_3}{H^2 \sqrt{(H^2 - H_1^2)(H_3^2 - H^2)}} K(k) \quad (4 - 62)$$

pour $H_2 < H \leq H_3$

pour $S(H) = 0$
 $H < H_1$ ou $H_3 < H$

avec
$$H_i = \frac{h\nu}{g_i\beta} \text{ et } i = 1, 2, 3$$

où
$$k^2 = \frac{(H_2^2 - H_1^2)(H_3^2 - H^2)}{(H_3^2 - H_2^2)(H^2 - H_1^2)}$$
 et $K(k)$ est l'intégrale elliptique complète du premier type. Cette fonction $S(H)$ présente une divergence pour $H = H_2$ et des valeurs finies pour H_1 et H_3 . Elle est représentée sur la figure 37 ainsi que la courbe élargie et sa dérivée. Rappelons que les valeurs numériques des paramètres choisis en figure 37 ne correspondent pas à un signal expérimental et ont simplement été choisies pour faire comprendre l'impact des divers paramètres. Notons surtout l'apparition de la troisième "raie" sur la dérivée, qui pourra être plus éloignée de la partie centrale, en fonction de la différence entre H_1 et H_2 .

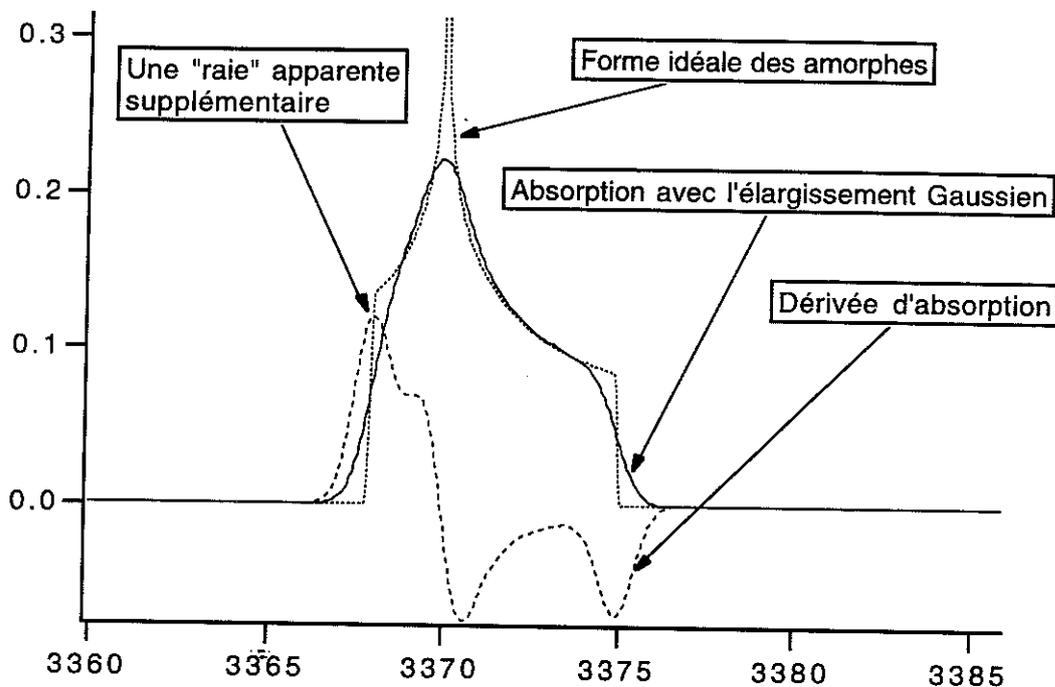


Figure 37: Les signaux RPE d'interaction Zeeman envisageables pour un défaut paramagnétique asymétrique avec $H_1 = 3368$ G, $H_2 = 3370$ G et $H_3 = 3375$ G et $f_e = 1$ G.

4.5.3. Distribution des valeurs g

Dans les milieux amorphes, on rencontre souvent des cas pour lesquels les valeurs g_i du tenseur g sont données par une distribution, le plus souvent gaussienne, avec une valeur moyenne et une dispersion (la largeur de la gaussienne de distribution, si

c'est le cas). Le spectre réel est donné par la somme de tous les spectres possibles, pondérée par la valeur statistique pour chaque valeur g_i appropriée (voir l'annexe 2). C'est en fait un mécanisme d'élargissement inhomogène spécifique, qui s'applique différemment aux composantes du tenseur g et qui peut produire des formes de raie très diverses. En réalité ce mécanisme exprime l'influence du désordre structural sur certaines propriétés de symétrie du site paramagnétique dans les amorphes.

A titre d'exemple, rappelons les travaux de Griscom sur le centre noté E' dans la silice vitreuse [75],[76].

4.5.4. Les simulations numériques et les décompositions des spectres

Les équations que nous avons présentées dans les chapitres précédents constituent la base des simulations numériques des spectres expérimentaux de nos couches. Pour décomposer les signaux obtenus, nous avons développé des procédures de calcul à l'aide du logiciel Igor (*Interactive Graphical Operations for Research*) pour les spectres les plus simples et un modèle écrit en langage Think C pour les spectres plus complexes, contenant notamment la structure hyperfine et utilisant les équations (4 - 58) et (4 - 59) (annexe 3). Ce modèle est couplé à la procédure d'ajustement (fit) par la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt, mise au point et gracieusement communiquée par L. Puech du CRTBT/CNRS de Grenoble. Nous avons pu reproduire nos signaux de RPE avec les formes gaussiennes, lorentziennes, de voigt et les formes en général assez complexes correspondant aux spectres des amorphes. Nous sommes à même de reproduire toutes les raies hyperfines associées à la symétrie axiale ainsi que la raie Zeeman dans le cas d'un défaut caractérisé par le tenseur g asymétrique.

Les résultats de simulation de nos signaux présentant les formes des amorphes bien résolues seront tracés en fonction du champ magnétique et caractérisés par les valeurs des tenseurs g et A et par le facteur d'élargissement que nous noterons f_e . L'élargissement des raies sera appliqué comme une convolution numérique des formes idéales issues des formules analytiques. Les signaux simulés, qui correspondent aux amplitudes réelles peuvent servir pour le calcul quantitatif de la concentration des défauts contenus dans la couche. Par double intégration et par calibration à l'aide d'un échantillon contenant un nombre de spins bien connu (pour les détails voir 5.1.4.), nous calculons la concentration des défauts par unité de volume.

Chapitre 5 :
**Résultats expérimentaux de
RPE**

5. Résultats expérimentaux de RPE

5.1. Résumé des aspects expérimentaux

5.1.1. L'appareillage et les substrats

Nous avons mesuré les spectres de RPE avec le spectromètre Bruker du LEPES fonctionnant en bande X (9,4 GHz) et nous avons fait effectuer des mesures en bande K (20 GHz) par l'équipe du Professeur A. Stesmans de l'Université de Leuven. La description détaillée du fonctionnement du spectromètre RPE est développée annexe 4.

Les échantillons que nous avons étudiés sont, comme nous l'avons vu, des couches minces déposées sur des substrats dont le volume est 1000 fois plus grand. La grande sensibilité de la mesure de RPE impose donc la bonne connaissance des défauts paramagnétiques présents dans le substrat. C'est pourquoi, nous avons fait l'étude préliminaire de nos substrats de tétrasil et de silicium. Le tétrasil est une silice synthétique très pure (1000 ppm de OH) qui présente, après un grand nombre de passages, un spectre RPE plat. Le substrat de silicium est le même que celui utilisé pour l'absorption IR, presque intrinsèque de résistivité 100 Ωcm . Il est découpé en parallélépipèdes de dimensions conformes à la cavité RPE. Le signal RPE du substrat de silicium seul présentera des raies, certaines pouvant masquer les signaux provenant de la couche d'oxynitride déposée, d'autres pouvant servir comme étalonnage de position. D'autre part, la découpe des supports de Si fera apparaître un important signal RPE qui sera minimisé par un traitement chimique adéquat. Avec un oxynitride déposé sur les deux types de substrats, la comparaison des spectres bruts permettra de déterminer les signaux incontestablement originaires de la couche. Les spectres RPE des couches de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ sont généralement très complexes. Il se trouve que les différents défauts au sens chimique ou seulement structural, c'est-à-dire avec une certaine configuration des atomes voisins de l'atome portant la liaison pendante, ont des propriétés de relaxation différentes et on peut modifier leurs amplitudes relatives dans le signal total en variant la puissance micro-onde. On utilisera avec profit cette propriété de différences de saturation en puissance des divers défauts pour déterminer sans ambiguïté les types de défauts présents dans ces matériaux.

5.1.2. Décomposition des signaux

Une fois le signal de la couche déposée obtenu, nous chercherons à le reconstituer par la somme d'un ensemble de signaux élémentaires, chacun d'entre eux étant évidemment associé à un défaut ponctuel bien repéré.

Cette décomposition utilisera les simulations décrites dans la partie théorique. Pour un spectre complet brut, nos résultats de décomposition seront présentés, en fonction du champ magnétique, caractérisés par les valeurs des paramètres de chaque type de défaut et le facteur d'élargissement f_e exprimé en gauss (voir le commentaire suivant l'équation (4-56)).

Les paramètres choisis pour caractériser un type de défaut seront :

Pour un défaut à symétrie axiale, avec ou sans structure hyperfine;

- le g_{\perp} relié à H_{\perp} par la relation $H_{\perp} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta}$ qui donne par ailleurs la position de la

divergence pour la raie centrale Zeeman s'il y en a;

- le g_{\parallel} relié à H_{\parallel} par la relation $H_{\parallel} = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta}$ qui donne par ailleurs la position de la

marche pour la raie centrale Zeeman s'il y en a;

- $A_{\perp} / g_{\perp}\beta$ donné par (4-42) qui donne les écartements entre les divergences à $\theta = \pi/2$ des raies hyperfines et de la raie Zeeman;

- le $A_{\parallel} / g_{\parallel}\beta$ donné par (4-42) qui donne les écartements entre les marches à $\theta = 0$ des raies hyperfines et de la raie Zeeman;

Pour un défaut isotrope;

- le facteur g ;

- la largeur crête à crête du signal dérivé, en Gauss.

5.1.3. L'intérêt de l'illumination des couches

Nous présenterons en premier lieu les résultats des mesures effectuées sur les couches sans aucun traitement après dépôt (as deposited). Nous avons vu que les défauts peuvent correspondre à trois états de charge dont un seulement est paramagnétique donc détectable en RPE. Pour révéler les défauts qui se trouvent dans les états diamagnétiques après le dépôt et rendre observable la plupart d'entre eux, nous procédons ensuite à

l'illumination de nos échantillons. L'augmentation du nombre de défauts paramagnétiques sous l'action de rayonnements électromagnétiques de différentes énergies (irradiation UV, rayons X et γ) est connu depuis les premiers travaux sur les défauts dans le quartz. L'explication de ce mécanisme de photo-accroissement de la RPE sous lumière (LESR) est encore un sujet controversé. En résumé, deux types de modèles ont été avancés. Le premier type regroupe toute la famille des modèles mettant en jeu des changements d'état de charge transformant des centres diamagnétiques en centres paramagnétiques, le second type invoque la création de nouveaux défauts de structure par rupture de liaisons par les photons. Le photo-accroissement de la RPE sous illumination par des photons d'énergie au moins égale à la bande interdite est aussi observé dans les oxynitrides de silicium. La bande interdite des oxynitrides varie de 5,6eV côté nitrure jusqu'à 8,9eV côté oxyde. Pour envoyer des photons d'énergie supérieure au gap, nous avons utilisé le spectre total d'une lampe à arc de deutérium émettant un spectre de photons de 4eV à 11eV. Toutes nos illuminations ont été faites sous vide secondaire d'une pompe à diffusion, avec un spectre VUV (Vacuum ultra-violet).

Nous avons vérifié que sous cette illumination, l'augmentation du signal RPE atteint une valeur à saturation au bout de 5 heures.

Par la suite, lorsque nous parlerons de signal RPE sous lumière, (LESR), il s'agira de la valeur atteinte à saturation après un éclaircissement supérieur à 5 heures.

5.1.4. La mesure quantitative de centres paramagnétiques

Pour mesurer la quantité de défauts N contenue dans la couche, il faut travailler à une puissance micro-onde faible pour éviter la saturation en puissance (la condition de nonsaturation est équivalente à la relation pour l'aire intégrée : $A \sim P^{1/2}$) du signal RPE associé au défaut et avec une amplitude de modulation du champ magnétique faible devant la largeur du signal associé au défaut.

Dans ces conditions, le nombre total de spins N est donné par :

$$N = K \frac{A(P)}{P^{1/2}} \quad (4 - 63)$$

où A représente le double intégrale de la totalité du signal pour un défaut donné, P est la puissance micro-onde envoyée vers la cavité et K une constante déterminée à l'aide d'un échantillon étalon mesuré, à l'exception de la puissance, avec les mêmes paramètres expérimentaux que la couche (gain électronique, constante de conversion, fréquence de modulation, température de l'échantillon etc.).

L'échantillon de référence est un morceau du silicium de 0,205 mg dopé au phosphore et enrobé d'une couche de polyéthylène. On observe une ligne unique situé à $g = 1,9988$ et de largeur 1,2 G [81]. Le nombre total de spins est connu et il est donné par une courbe expérimentale en fonction de la température, par exemple de $5,7 \cdot 10^{13}$ spin à 80K et de $5,1 \cdot 10^{13}$ spin à 20K.

A 20K, nous trouvons pour la puissance klystron de 0,1 mW, une valeur de la constante K égale à $9,65 \cdot 10^6$.

5.2. Les signaux RPE des substrats

5.2.1. Substrat de tétrasil

5.2.1.1. *Tétrasil A à basse température*

Le tétrasil A est une silice pure sous sa forme amorphe, donc un verre de SiO_2 . Sans illumination il ne présente pas de signal RPE. Après 4 heures d'illumination VUV par la lampe au deutérium, on observe un spectre donné sur la figure 38. Ce spectre a déjà été observé par S. Viscaino [11] et B. Ruf [77]. Sur le spectre on voit une raie principale située à $g = 2,0009$ et de largeur $\Delta H = 2,6\text{G}$. Il y a une légère asymétrie par rapport à la ligne de base; en effet, nous observons systématiquement que l'amplitude de la dérivée d'absorption est plus grande pour la partie située au-dessous de la ligne de base.

L'autre raie, bien plus faible, est située à $g = 2,010$.

Le signal à $g = 2,0009$ est situé à une valeur très proche d'un des signaux observés dans les couches d'oxynitrures. Une étude plus détaillée menée par B. Ruf [77], a montré qu'avec une amplitude de modulation suffisamment basse (0,3G), le signal présente une forme qui rappelle l'anisotropie du tenseur g du centre E' . Le centre E' , observé pour la première fois par Weeks [78] dans la silice SiO_2 cristalline (quartz) et amorphe (quartz fondu) irradiées par des neutrons rapides, a été noté E_1' par Weeks et Nelson [79]. Ce type de défaut a ensuite été étudié par de nombreux auteurs et plus spécialement par D. L. Griscom [75],[76],[80].

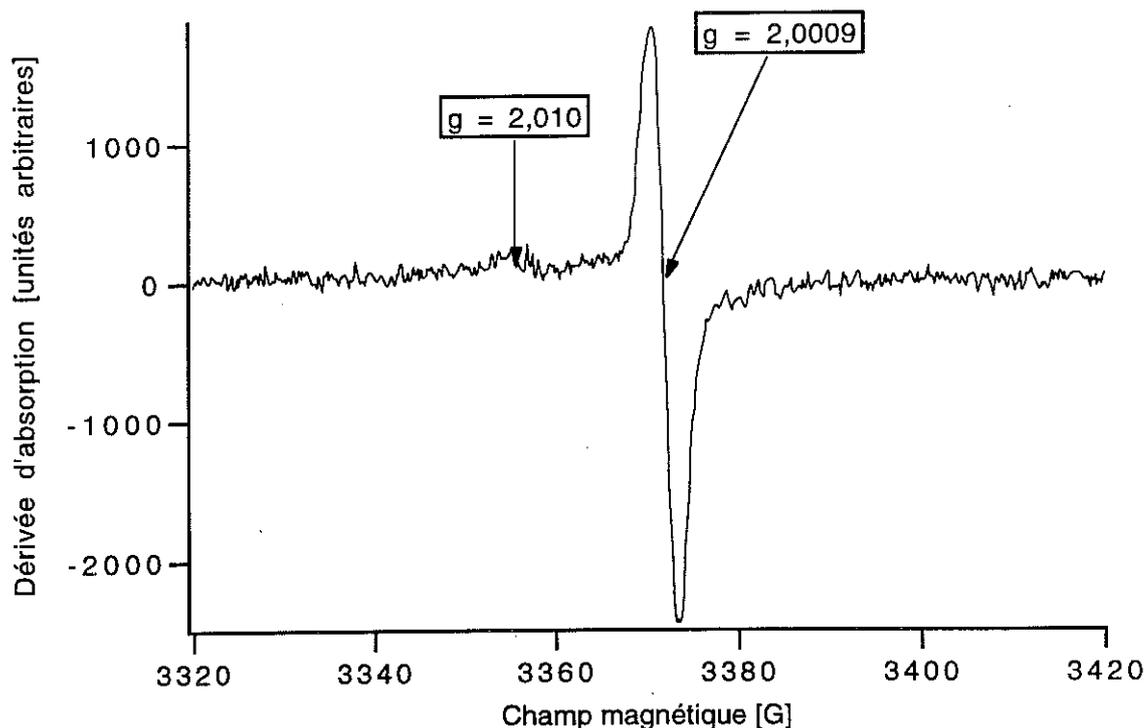


Figure 38: Signal LESR du tétrasil A illuminé 5 heures sous VUV et mesuré avec une amplitude de modulation de 3 G.

Cependant la forme de signal donnée dans la littérature est légèrement différente de celle observée dans notre substrat de tétrasil (courbe du bas - signal VUV, figure 39). Pour éclaircir ce problème nous avons soumis notre tétrasil à une irradiation de 24h par des rayons X d'énergie 40keV fournie par un appareil de diffraction X à anode tournante. Le spectre que nous avons obtenu (courbe intermédiaire sur la figure 39) ressemble à celui issu de l'illumination VUV. Ensuite, nous avons exposé notre échantillon à une dose de 1Mrad de rayons γ à 1,33MeV émis par une source de ^{60}Co (avec la gracieuse contribution de B. Lamotte DRF, CENG). Le signal RPE obtenu après cette irradiation est indiqué par la courbe du haut, Fig. 39, il est trouvé, à basse température, identique au signal après l'illumination VUV ou irradiation X.

5.2.2. *Tétrasil A à la température ambiante*

Le signal de tétrasil irradié par ^{60}Co est suffisamment intense pour être mesuré à la température ambiante. La fig 40 met alors en évidence la forme typique du signal E'. Les références précédentes citées sur le centre E' présentaient des spectres mesurés à la température ambiante. En conclusion, la forme du signal est bien reproduite par la simulation avec la fonction de forme des amorphes présentant la symétrie axiale (voir l'annexe 2). Les paramètres du signal, à l'ambiante et à 20K, sont indiqués dans les

commentaires des figures 39 et 40. Nous constatons que les simulations effectuées à ces deux températures conduisent à des facteurs g_{\perp} et g_{\parallel} identiques et que seul le facteur d'élargissement f_e diminue en passant de 20K à l'ambiante. Nous n'avons pas d'explication physique pour ce résultat contraire à ce qu'on attendrait de l'action de la température.

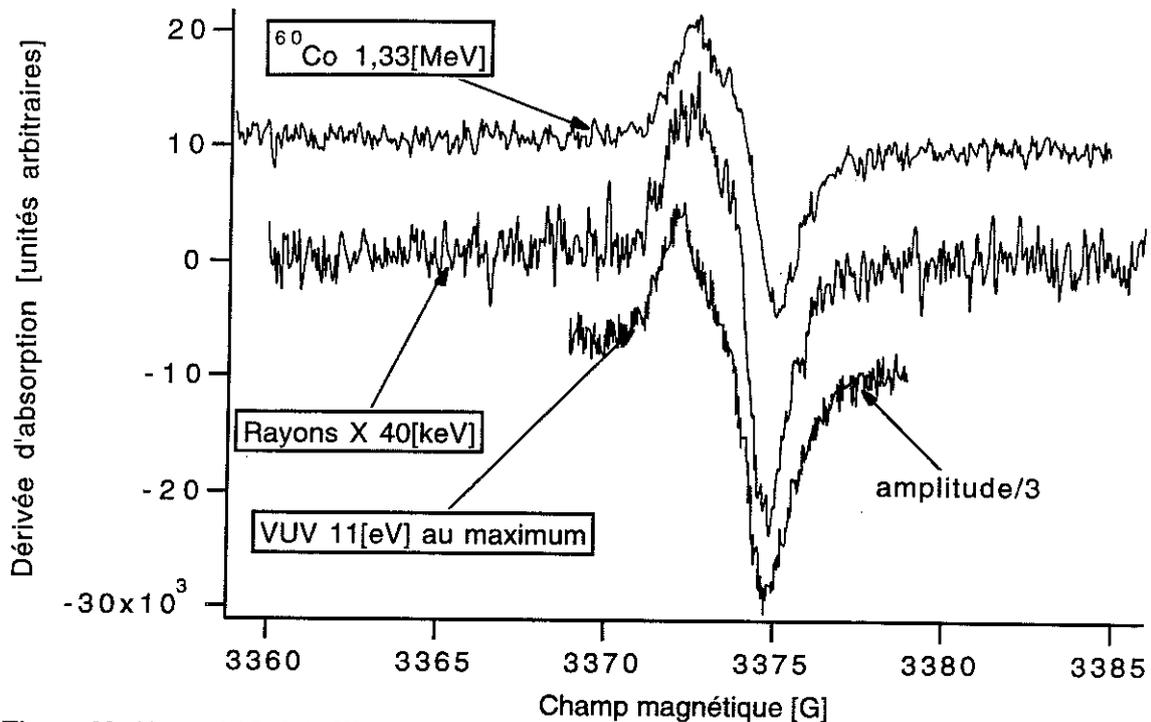


Figure 39: Signal RPE (0,1mW, amplitude de modulation 0,3G) du tétrasil A à 20K (40K pour la courbe VUV) après diverses irradiations. Les courbes sont décalées verticalement. En pointillés, un ajustement effectué avec la fonction de forme des amorphes, un élargissement gaussien et les paramètres suivants : $f_e = 1,41G$, $g_{\perp} = 2,0006$, $g_{\parallel} = 2,0021$.

5.2.3. Saturation en puissance du signal de tétrasil A

Enfin, nous devons compléter la description du signal dans le tétrasil par l'étude des propriétés de saturation en puissance micro-onde de la raie à $g = 2,0012$ à 40K et à l'ambiante (figure 41). A 40 K, le signal commence se saturer pour une puissance de $10\mu W$, à l'ambiante il ne l'est qu'à partir de $100\mu W$. Soulignons ici que **les valeurs numériques de puissances indiquées dans les figures sont à prendre en valeurs relatives** car nous n'avons pas effectué de calibration en puissance de notre cavité RPE. En effet, l'intensité du signal dépend de l'intensité du champ magnétique

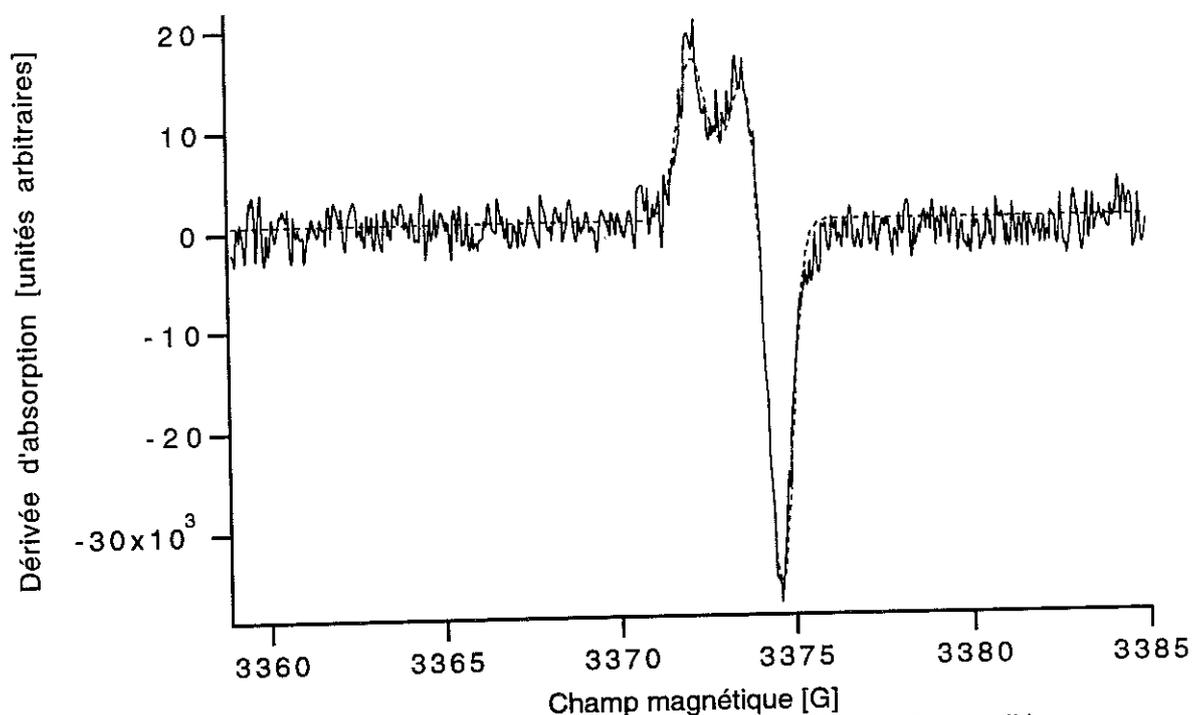


Figure 40: Signal RPE (0,1mW, amplitude de modulation 0,3G) pour le tétrasil A irradié par ^{60}Co et mesuré à la température ambiante. Les pointillés représentent une simulation avec la fonction de forme des amorphes, un élargissement gaussien et les paramètres suivantes : $f_e = 0,8 \text{ G}$, $g_{\perp} = 2,0006$, $g_{\parallel} = 2,0020$.

micro-onde H_1 . Ce dernier est relié à la puissance micro-onde incidente et au facteur de qualité Q théorique de la cavité sans charge (type de cavité à la construction). De plus, le facteur Q réel résulte de la modification du facteur Q théorique par la charge de la cavité, c'est à dire le cryostat et l'échantillon. Il est difficile de mettre en oeuvre une méthode de calibration absolue du champ H_1 existant au voisinage de l'échantillon, de plus les techniques existantes restent critiquées. Par conséquent, les valeurs de puissance de saturation que nous indiquons nous permettront simplement de déterminer, **dans notre appareillage**, les valeurs limites de la puissance qu'il ne faudra pas dépasser sous peine de mesure incorrecte du nombre total de spins.

En conclusion, les caractéristiques citées ci-dessus et le bon accord du modèle avec les données expérimentales nous permettent de conclure que notre signal de tétrasil observé à basse température 20K (40K pour la courbe VUV [77]) est le signal du centre E' avec un mécanisme d'élargissement modifié par la basse température.

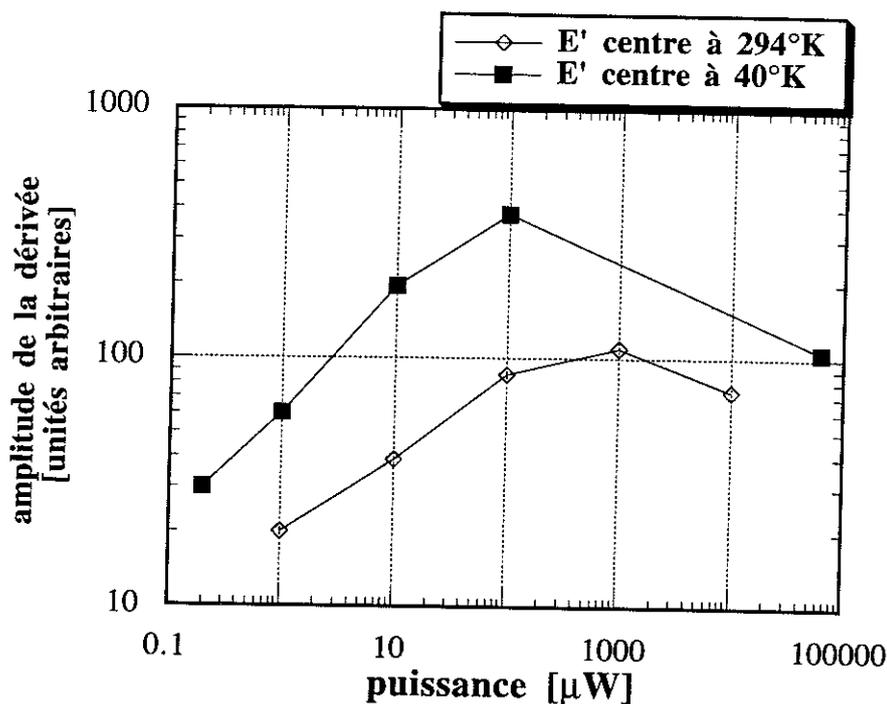


Figure 41: Caractéristiques de saturation en puissance du tétrasil A.

5.2.2. Substrat de silicium cristallin, c:Si

5.2.2.1. Signal de c:Si non passivé, non illuminé

Sur la figure 42 nous présentons le signal d'un morceau du silicium vierge sans aucun traitement supplémentaire, comme il se manifeste parfois après la découpe de la plaquette. L'amplitude de ce signal varie selon les cas. Pour ne pas être gênés par ce signal il faut, soit découper le silicium avant le dépôt, soit faire une attaque chimique. Pour cela, nous avons utilisé le mélange HNO_3 (70%) : H_2O : HF (49%) en proportion 70 : 27 : 3 pendant une minute.

Le signal observé à $g = 2,0057$ a été détecté à $g = 2,0061$ dans [81] et $g = 2,0055$ dans [82] et [83]. Les influences sur le signal à $g = 2,0055$ d'un traitement thermique ou d'une exposition du silicium à différents gaz ont été étudiées [82]. Nous avons trouvé des résultats identiques qui sont les suivants. Le signal provient de la surface du silicium cristallin endommagé (il apparaît après découpage du morceau du silicium de la plaquette ou si la surface du silicium est rayée). Il est **considérablement diminué par attaque avec le mélange HF, HNO_3 , H_2O** (passivation) et disparaît pratiquement après un recuit d'environ une heure à une température supérieure à 600°C . Il ne présente pas de structure hyperfine détectable alors qu'il y a la présence de l'isotope ^{29}Si en proportion de 4,7%. Malgré cette absence de structure hyperfine

également constatée par Chung et Haneman [82], les auteurs concluent que ce signal provient des "liaisons pendantes" (*dangling bond* - Si DB) de la surface de silicium, en notant cependant que l'électron non apparié provenant de l'atome du silicium doit être fortement délocalisé par rapport à son site d'origine

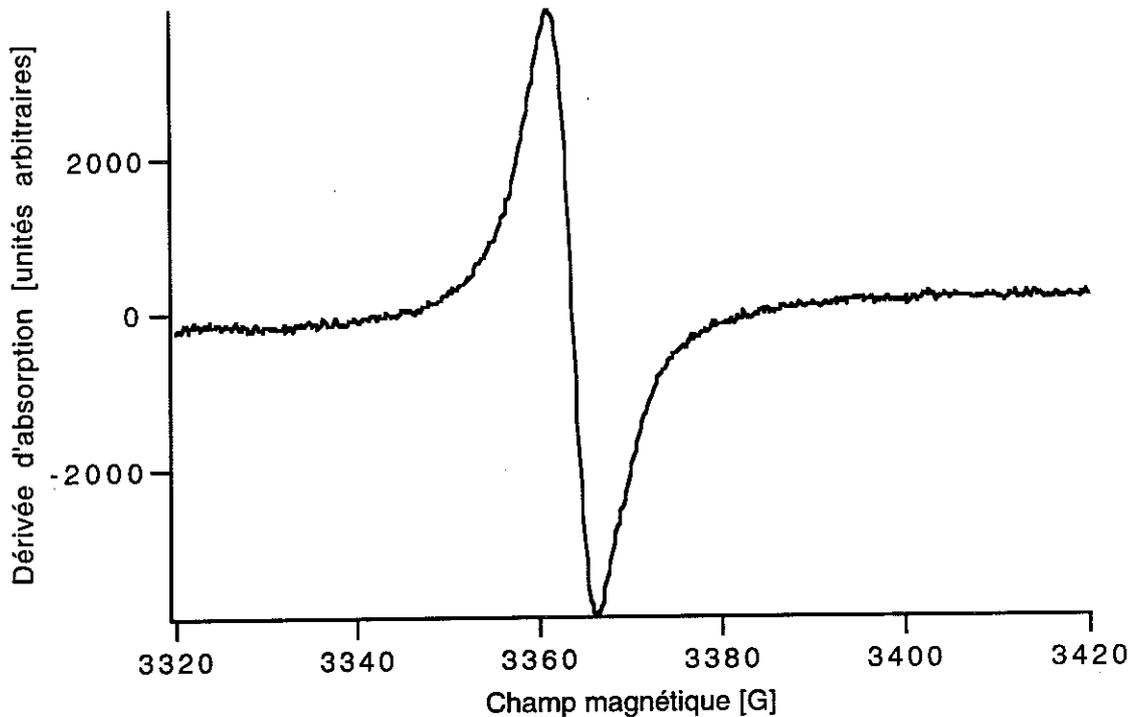


Figure 42: Signal RPE (20 mW) d'un morceau du silicium vierge mesuré à 20K; le pic est à $g = 2,0057$.

5.2.2.2. Signal de *c:Si* illuminé,

Nous avons soumis un morceau de silicium non attaqué chimiquement à une illumination standard par la lampe deutérium. Le résultat est présenté sur la figure 43.

Sur cette figure, on observe outre le signal à $g = 2,0057$, un doublet de séparation 42 G que nous discuterons plus loin et un signal étroit situé à $g = 2,0029$.

Chan et Steinemann [84] ont observé ce dernier signal ($g = 2,0027$) dans des poudres des quatre semiconducteurs principaux: Si, Ge, InAs, GaAs et constaté que ce centre se situe près de la surface des grains. Une autre étude de ces mêmes matériaux menée par Miller et Haneman [85] interprète le signal à $g = 2,0028$ par la contamination de la surface avec des atomes de carbone. E. Carlos [86], observant un signal à $g = 2,0026$ dans le *a:SiH* propose aussi la contamination par le carbone. La largeur de cette raie est trouvée étroite entre 1 et 3 G.

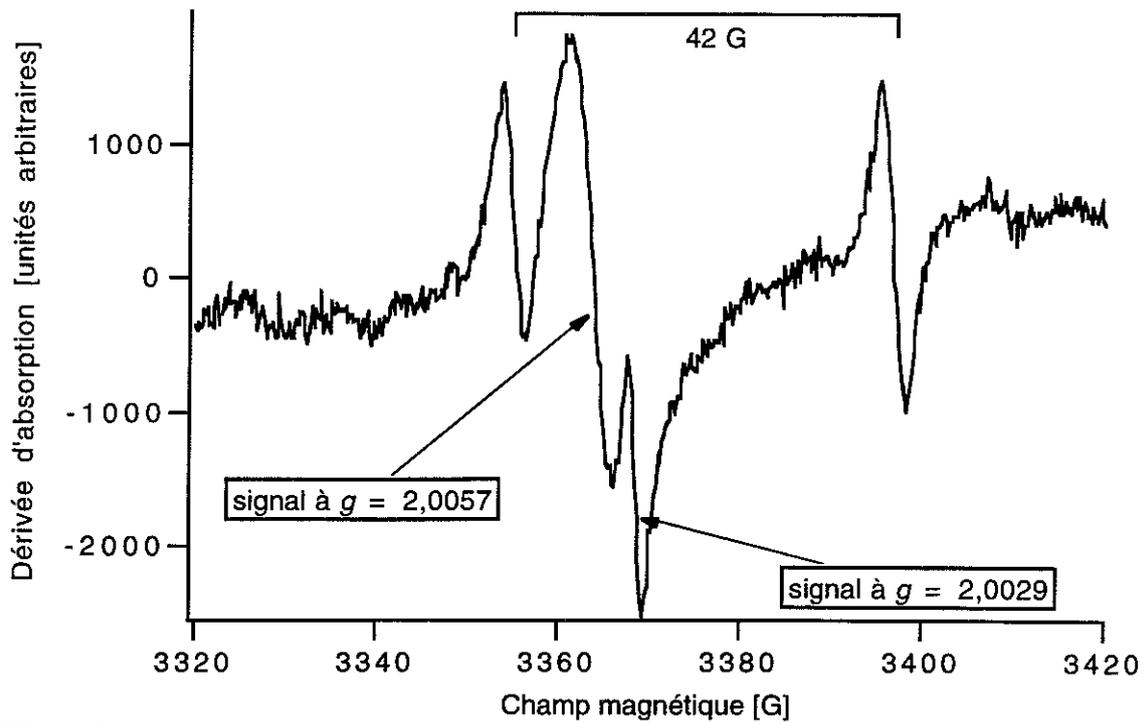


Figure 43: Signal RPE (20 mW) mesuré à 20K d'un morceau du silicium vierge, non nettoyé, illuminé pendant 4 heures par la lampe deutérium.

La raie légèrement plus large (3,8G) trouvée à $g = 2,0034$ dans des films de carbure de silicium SiC, est interprétée par Wagner et al. [87] comme étant associée à des liaisons pendantes sur des atomes de Si et de C. Finalement dans des matériaux préparés par implantation ionique de carbone dans le silicium, Izumi et al. [88] distinguent deux types de centres paramagnétiques : la liaison pendante sur le Si ($g = 2,0035$, $\Delta H = 2,6G$) avec les atomes de carbone comme premiers voisins; la liaison pendante sur le C ($g = 2,0027$, $\Delta H = 1,9G$) avec les atomes de carbone comme premiers voisins.

Nous attribuons notre signal à $g = 2,0029$ et $\Delta H = 1,9G$ du substrat de silicium représenté sur la figure 43 à la contamination de la surface par des atomes du carbone.

Notons toutefois que ce signal n'est pas observé pour les couches déposées sur substrat de silicium ayant subi un nettoyage soigné avant le dépôt.

5.2.2.3. Les signaux du substrat c:Si après passivation et illumination

Pour terminer, nous présentons figure 44, deux signaux observés dans le substrat de silicium et présentant une structure hyperfine. Les amplitudes de ces signaux varient selon la plaquette d'origine dans laquelle le substrat a été découpé. Pour cette raison nous présentons le spectre de l'échantillon DN1 sur c:Si pour lequel les amplitudes

de ces signaux sont remarquablement grandes. Cet échantillon a été passivé par le mélange attaque Si puis illuminé par la lampe deutérium.

On remarque un doublet espacé de 42 G symétrique par rapport à $g = 1,9984$. Cette structure est observée avec une amplitude plus ou moins grande selon les morceaux de silicium. Ce signal d'amplitude dépendant du substrat est celui du phosphore ^{31}P dont la concentration isotopique naturelle est de 100% et le spin nucléaire $I = 1/2$.

Le second signal se compose d'un ensemble de 4 raies (quadruplet), espacées entre elles de 72 G. Il est caractéristique de la structure hyperfine de l'arsenic ^{75}As qui possède un spin nucléaire $I = 3/2$ et dont l'abondance naturelle est aussi de 100%. Le signal d'arsenic n'est pas observé régulièrement, il dépend du dopage de la plaquette dont est issu le morceau de silicium.

Les paramètres des structures hyperfines que nous avons observées sont en très bon accord avec les valeurs données par Feher [81] ce qui rend leur identification certaine.

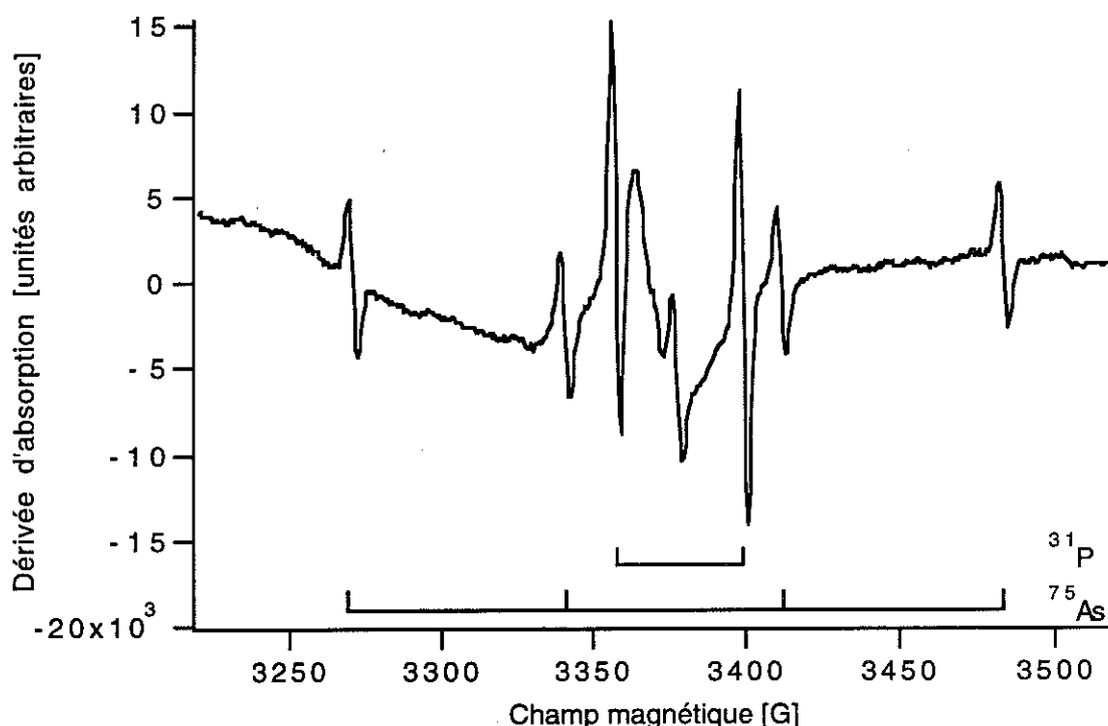


Figure 44: Signal RPE de l'échantillon DN1/1C mesuré à 20 K sous 20 mW après la procédure d'attaque Si. Les structures hyperfines appartiennent au substrat de silicium.

Les signaux de la figure 44 qui se situent entre le doublet du phosphore proviennent de la couche mais aussi du substrat; Si DB à $g = 2,0057$ et carbone à $g = 2,0029$. La présence du signal de carbone est exceptionnelle pour un échantillon déposé sur silicium nettoyé avant le dépôt, elle est probablement provoquée par une contamination après le dépôt.

5.2.3. Conditions de travail avec le substrat de silicium

Les nombreuses raies appartenant au substrat de silicium masquent les signaux de la couche. Nous allons dans ce paragraphe décrire les précautions à prendre et procédures à mettre en oeuvre pour minimiser les effets non désirables.

Le premier problème concerne la conductivité du silicium à basse température. Elle présente un maximum vers 60 K ce qui peut rendre la mesure impossible autour de cette température. L'augmentation de la conductivité du morceau de silicium par refroidissement autour de cette température modifie le facteur Q de la cavité résonnante, la sensibilité de l'appareil s'effondre. Il faut travailler dans une zone de température où la conductivité du silicium a diminué, c'est-à-dire à une température plus basse. Avec nos substrats de résistivité 100 Ωcm à l'ambiante nous avons été obligés de descendre à 20 K pour retrouver les conditions de mesures stables et satisfaisantes.

Les amplitudes des deux signaux des impuretés de silicium, celles du phosphore et de l'arsenic, varient de façon imprévisible, même pour des substrats découpés dans la même plaquette vendue par le fournisseur. Pour les minimiser il faudrait exiger une plus grande pureté des plaquettes de silicium. Cependant, les signaux hyperfins sont très caractéristiques, on peut facilement les distinguer et les séparer des autres signaux du spectre.

Le problème du signal Si DB du substrat est de loin le plus délicat car il est situé dans la même zone de champ que les signaux issus de la couche d'oxynitruure et peut les masquer. On peut procéder à la passivation des bords du substrat de Si avec le mélange de polissage chimique et après avoir protégé la couche déposée. On peut aussi diminuer l'importance relative du signal à $g = 2,0057$ en utilisant ses propriétés de saturation présentées sur la figure 45. Pour les faibles valeurs de la puissance micro-onde l'amplitude du Si DB du substrat peut devenir inférieure aux autres signaux de la couche qui peuvent alors être exploités.

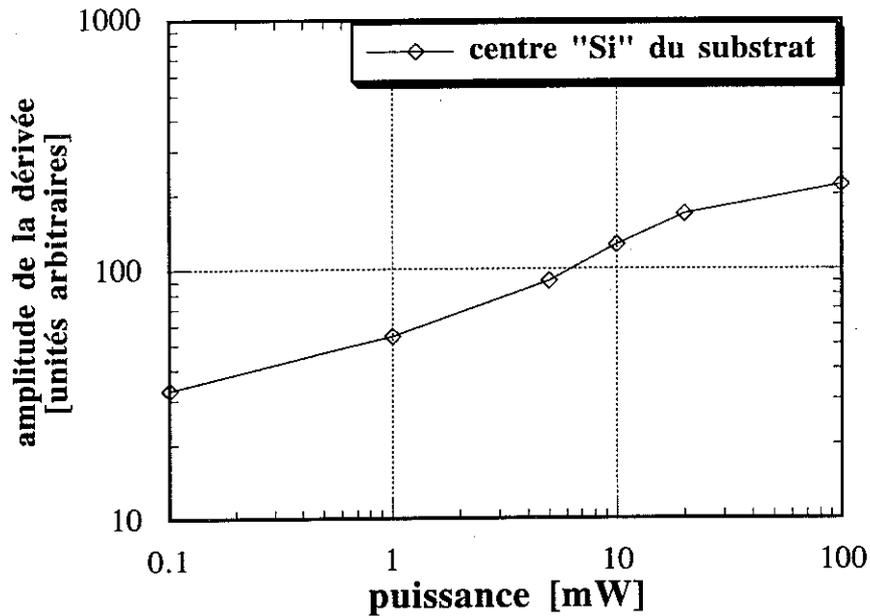


Figure 45: Caractéristiques de saturation pour le signal de la surface de silicium endommagée ("liaison pendante" sur Si) mesuré à 20K.

5.2.4. Comparaison des signaux bruts issus de couches déposées sur c:Si et sur tétrasil.

5.2.4.1. Centre E' sur tétrasil

Deux échantillons d'oxynitride identiques, déposés sur deux substrats différents au cours du même dépôt, présentent des spectres bruts différents à cause des signaux propres au substrat. Typiquement, les signaux du ^{31}P , ^{75}As et de la "liaison pendante" de Si pour la surface de silicium cristallin endommagée sont observés pour les couches déposées sur le substrat de Si et n'apparaissent pas avec le substrat de tétrasil; par contre le substrat de tétrasil peut donner une contribution du centre E' qui va dépendre de la composition du dépôt à cause d'un processus que nous expliquerons plus loin (comparaison des figures 46 - 47). Ainsi, la couche d'oxynitride fortement hydrogéné D29 déposée sur tétrasil avec le mélange gazeux N_2O , NH_3 et SiH_4 dilués dans hélium [17],[11] est marquée par la présence du centre E' du tétrasil par rapport au même échantillon déposé sur c-Si (figure 46).

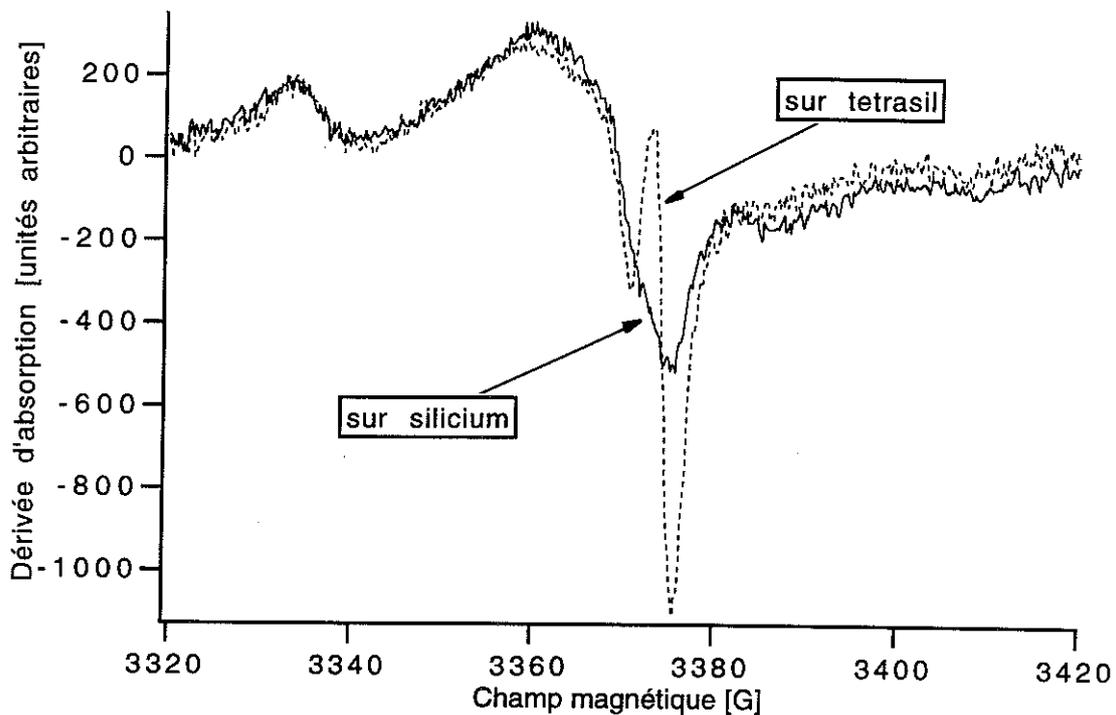


Figure 46: Comparaison des signaux RPE de la même couche D29 ($O/(O+N) = 0,58$). Les deux échantillons ont été illuminés VUV; mesuré à 20K, puissance 0,1mW, modulation 3G, fréquence pour le substrat de silicium 9,45196GHz. Le substrat de silicium a été attaqué par le mélange décrit précédemment dans le text.

Par contre pour la couche d'oxynitride faiblement hydrogéné DN5 déposée avec le mélange gazeux N_2O , N_2 et SiH_4 dilués dans l'hélium et de composition $O/(O+N) = 0,85$, on n'observe pas de signal du centre E' pour le dépôt sur tétrasil (figure 47).

5.2.4.2. Le problème du carbone sur tétrasil

En observant la fig 47, on constate cependant que les deux signaux bruts diffèrent. Le signal sur c-Si comporte manifestement une contribution du Si DB (cet échantillon n'a pas subi de polissage/passivation chimique) qui n'existe pas pour le signal sur tétrasil. Par contre, nous observons aussi pour le signal sur tétrasil une contribution à $g = 2,0029$, qui n'est pas observable dans la couche sur silicium et que nous n'avons pas détectée sur les substrats de tétrasil vierge. Il s'agit en fait du signal attribué au carbone et que nous avons déjà mentionné dans le chapitre traitant du substrat de c-Si. La figure 48 présente l'évolution du spectre de DN5 sur substrat de tétrasil en fonction de la puissance micro-onde. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de puissance, la raie à $g = 2,0029$ devient prépondérante, elle n'est pas accompagnée par la structure hyperfine et nous observons une raie étroite et unique à forte puissance. Ce comportement identifie

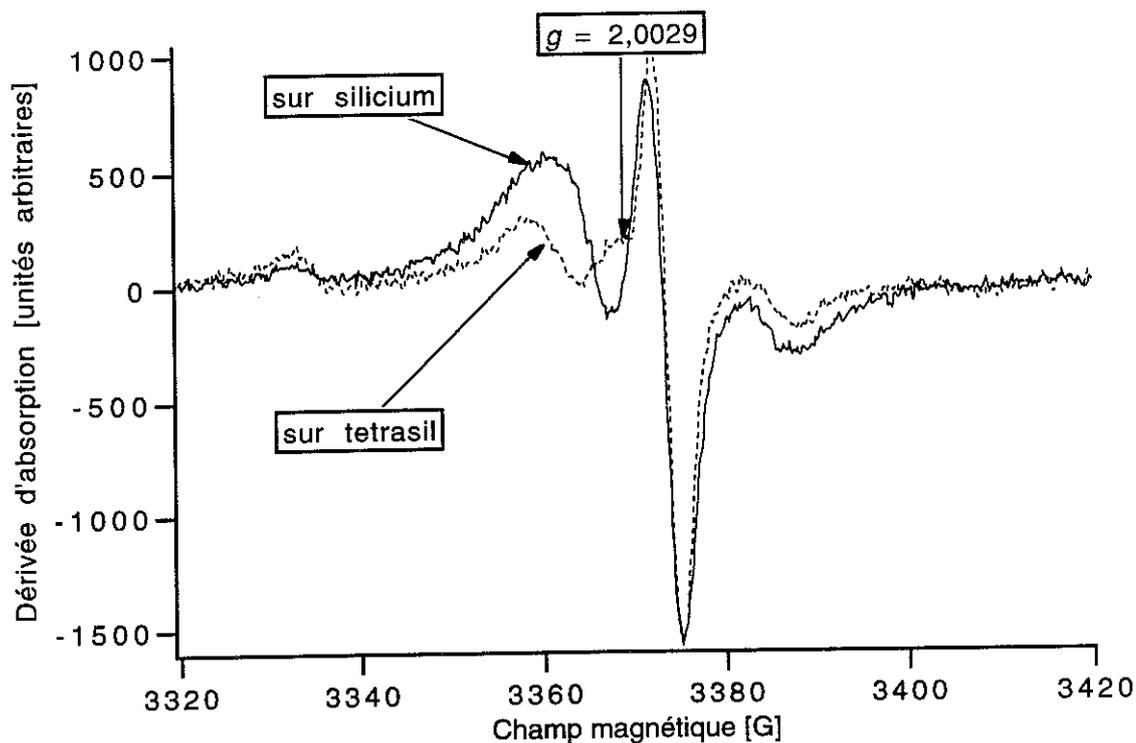


Figure 47: Comparaison des signaux RPE de la même couche DN5 déposée sur tétrasil et sur c-Si. Les deux échantillons ont été illuminés par VUV et mesurés à 20K, puissance 0,1mW, modulation 3G.

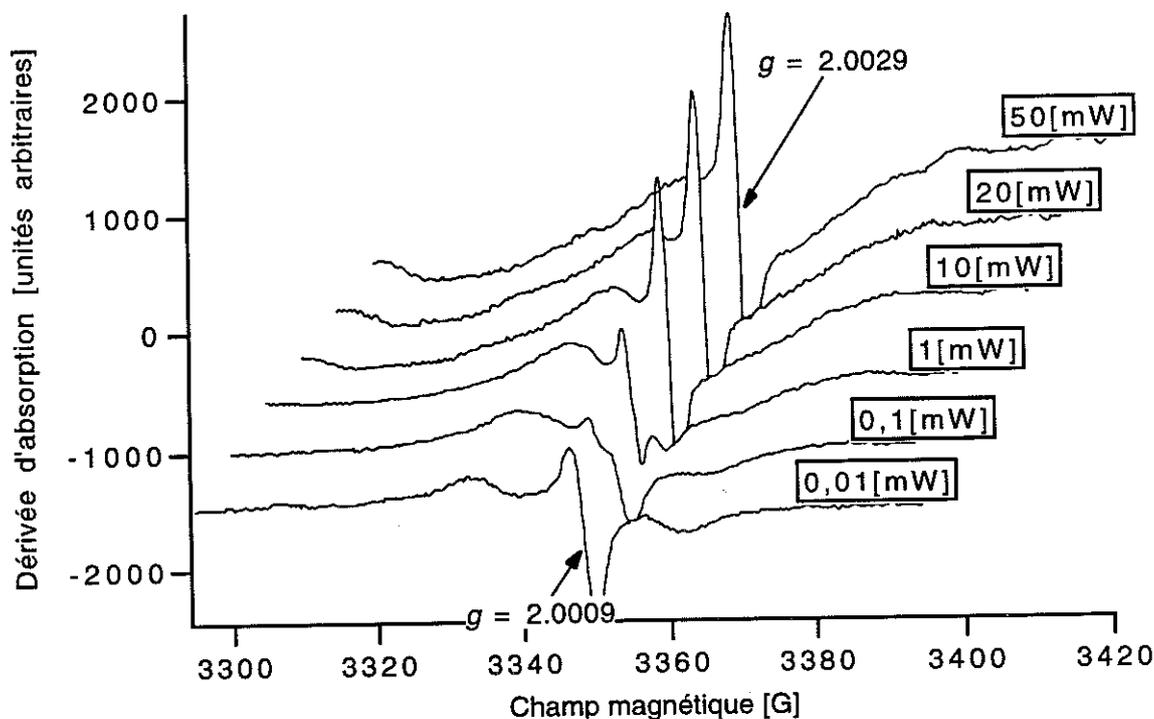


Figure 48: L'évolution en puissance du signal de DN5 sur tétrasil. L'échantillon a été illuminé VUV; mesuré à 5K, modulation 3G.

sans ambiguïté le carbone présent sur tétrasil.

La figure 49 présente les propriétés de saturation du centre de carbone ($g = 2,0029$, $\Delta H \cong 2G$) mesurées à diverses températures tant sur le tétrasil que sur le substrat de c-Si. Elle montre des évolutions comparatives. Pour expliquer l'apparition de ce signal dans nos spectres, nous incriminons la contamination de nos substrats de tétrasil (surtout au niveau de l'interface) par des atomes de carbone. Il faut souligner que les substrats de tétrasil n'ont pas subi la même procédure de nettoyage que le silicium et ont été disposés directement dans le réacteur PECVD après extraction, sous hotte à flux laminaire, de leur enveloppe de plastique fournie par le producteur. Nous concluons que cette procédure est insuffisante et qu'un nettoyage approprié des substrats de tétrasil est nécessaire avant chaque dépôt.

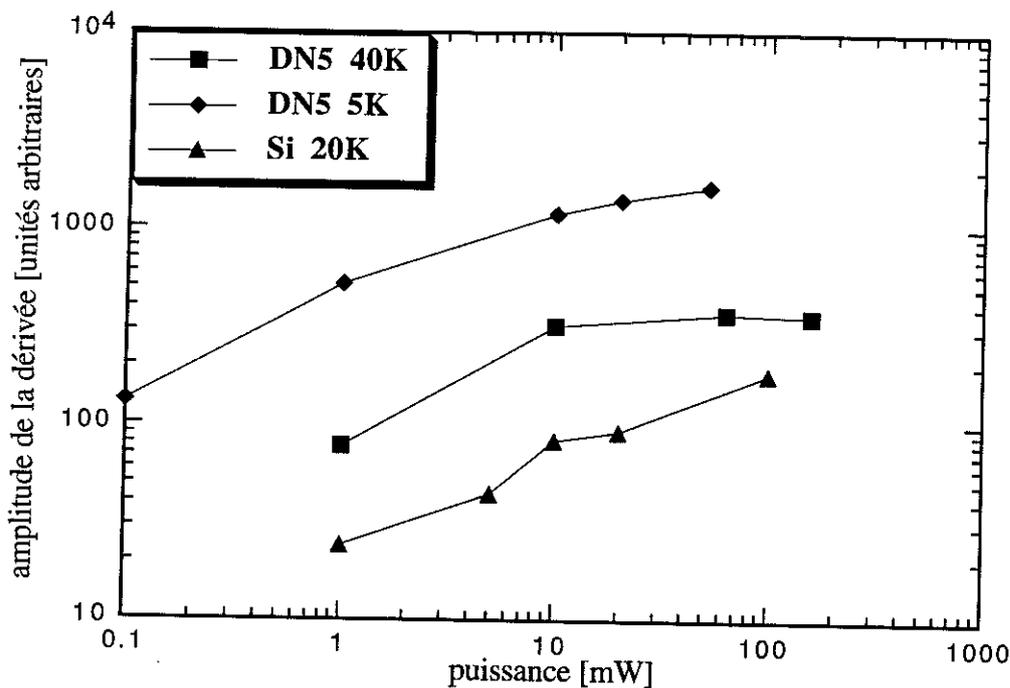


Figure 49: Caractéristiques de saturation du centre associé au carbone ($g = 2,0029$) dans l'échantillon DN5 déposé sur tétrasil (carrés) ou sur c-Si, et sur un substrat de c-Si seul (triangles).

5.3. RPE des oxynitrides à faible taux d'hydrogène sous obscurité

La question des signaux originaires des substrats étant clarifiée, nous abordons maintenant la présentation des signaux observés dans les oxynitrides de silicium, pour toute la gamme de compositions. Nous décrirons en premier lieu les signaux mesurés dans les couches déposées sur tétrasil et n'ayant subi aucun traitement supplémentaire, notamment aucune illumination, nous noterons ces mesures DESR. Pour cela, nous les

conservons sous obscurité en même temps qu'à l'abri des poussières. Les mesures présentées ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions: puissance micro-onde 0,1mW, fréquence de modulation 100kHz, amplitude de modulation 3G, température des échantillons 20K. Pour améliorer le rapport signal/bruit, nous avons été obligés de travailler en mode d'accumulation des balayages du champ statique, avec 80 passages en une période d'au moins 12 heures, nous avons amélioré d'un facteur 9 le rapport signal sur bruit de chaque mesure.

Les oxynitrides sont classés sur la figure 50 en fonction de leur composition chimique $O/(O+N)$, la composition proche du nitrure se trouve en haut, la composition la plus proche de l'oxyde en bas. Nous observons un changement très net du spectre avec la composition. La structure compliquée des oxynitrides riches en oxygène se simplifie à une seule raie large pour le spectre des oxynitrides riches en azote.

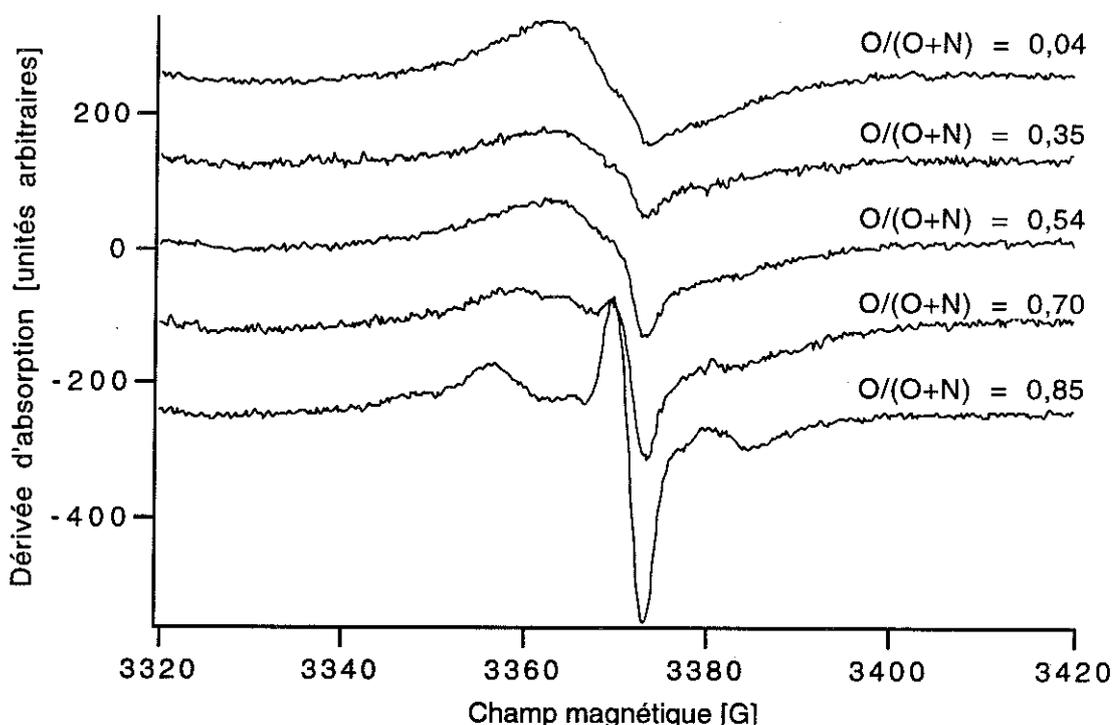


Figure 50: Signaux bruts DESR pour toute la gamme de composition de la série DN des oxynitrides. Dépôt sur tétrasil. Mesure à 40K, à la puissance micro-onde de 0,1mW, à la fréquence de modulation de 100kHz et l'amplitude de modulation de 3G.

5.4. Les oxynitrides à faible taux d'hydrogène mesurés après saturation par illumination VUV

Sur la figure 51 nous présentons les spectres des mêmes échantillons, mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais après que les échantillons aient été soumis à un éclairage VUV sous vide suffisamment longtemps

pour atteindre la saturation du signal RPE sous lumière (LESR). Nous constatons que la forme des spectres LESR reste inchangée avec des proportions quantitatives relatives très similaires à la mesure effectuée avant l'illumination des couches (DESR). L'action de l'illumination se manifeste sur les amplitudes des signaux qui sont environ cinq fois plus grandes après illumination. On observe aussi une différence, marquée surtout pour les compositions les plus oxydées avec $O/(O+N) > 0,7$, qui se manifeste par l'apparition d'une paire de raies séparées par 76 G et centrées sur la ligne étroite centrale la plus intense. Nous reprenons cette question plus loin dans le chapitre décomposition des signaux.

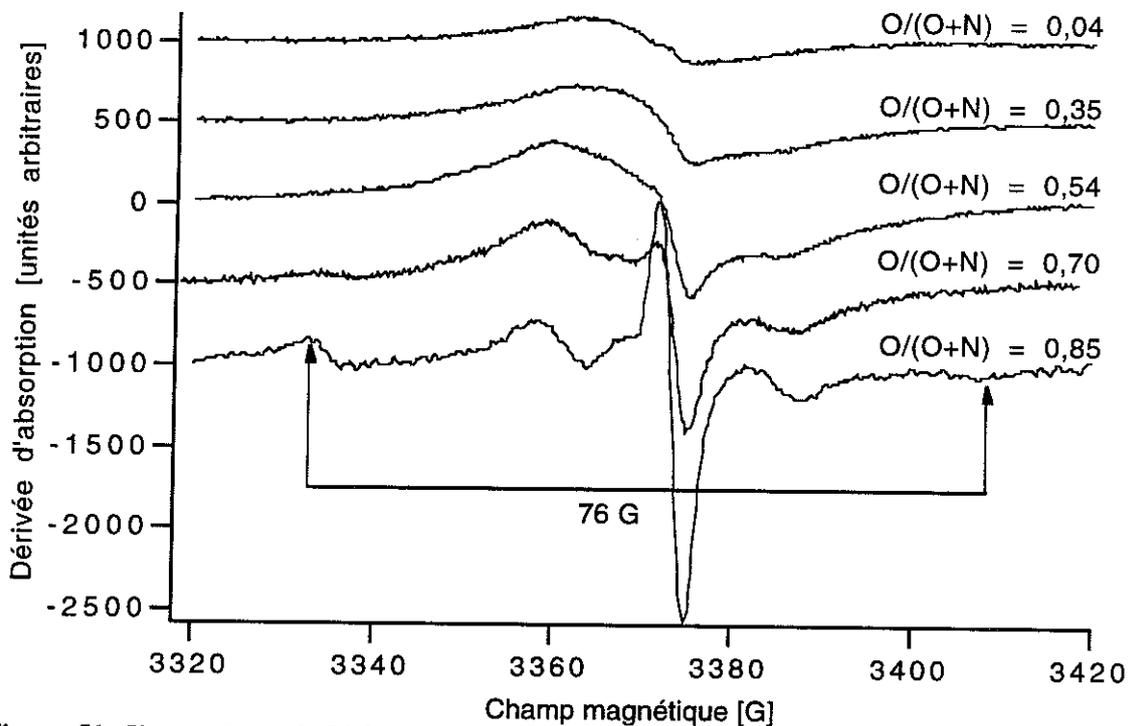


Figure 51: Signaux bruts de LESR pour toute la gamme de composition de la série DN des oxynitrures. Dépôt sur tétrasil. Mesure à 40K, à la puissance micro-onde de 0,1mW, à la fréquence de modulation de 100kHz et l'amplitude de modulation de 3G.

5.5. La décomposition des spectres expérimentaux en signaux élémentaires

5.5.1. Identification d'un centre associé à la liaison pendante sur Si

Le signal large que nous observons très clairement pour les nitrures sur les figures 50 et 51, est bien reproduit à l'aide d'une fonction de voigt symétrique. Sa largeur est importante et elle augmente avec $O/(O+N)$. Nous ne pouvons pas décider si c'est le facteur g qui est isotrope ou si une éventuelle anisotropie est simplement masquée par l'élargissement de la raie dû aux fluctuations des paramètres des défauts. Nous avons trouvé le même signal dans les couches de grande épaisseur de la série DD (voir la figure 52) avec une largeur plus faible de 9,3G. Les études de saturation de ces défauts dans les couches épaisses n'ont révélé aucune structure additionnelle, provenant éventuellement d'un mélange de plusieurs raies présentant différentes caractéristiques de saturation en puissance. Les courbes de saturation en puissance, obtenues à trois températures, sont montrées sur la figure 53.

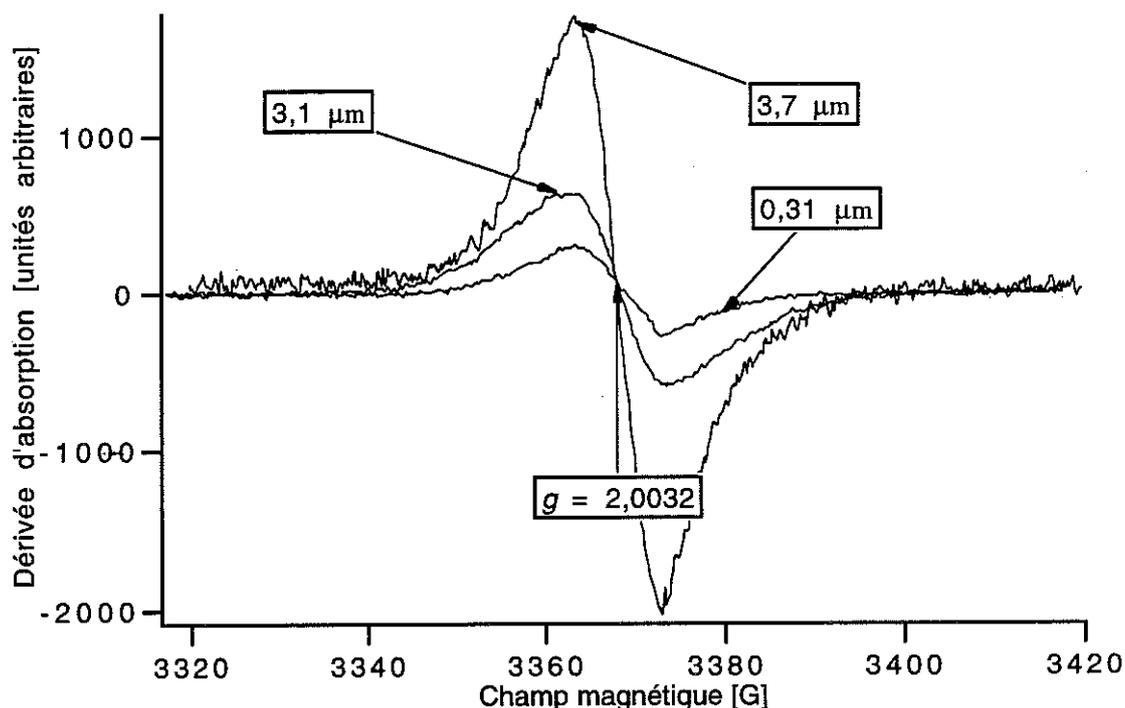


Figure 52: Le signal large pour les couches déposées sur tétrasil, sans traitement ultérieur. La composition chimique est estimée à une valeur $O/(O+N) = 0,57$ et les couches diffèrent par le rapport de dilution dil. et l'épaisseur e ; DD3, dil. = 25, $e = 3,7\mu\text{m}$; DD4, dil. = 13, $e = 3,1\mu\text{m}$ et DD5, dil. = 0, $e = 0,31\mu\text{m}$. Mesures à 20K, à la puissance micro-onde de 0,1mW, à la fréquence de modulation de 100kHz et l'amplitude de modulation de 3G.

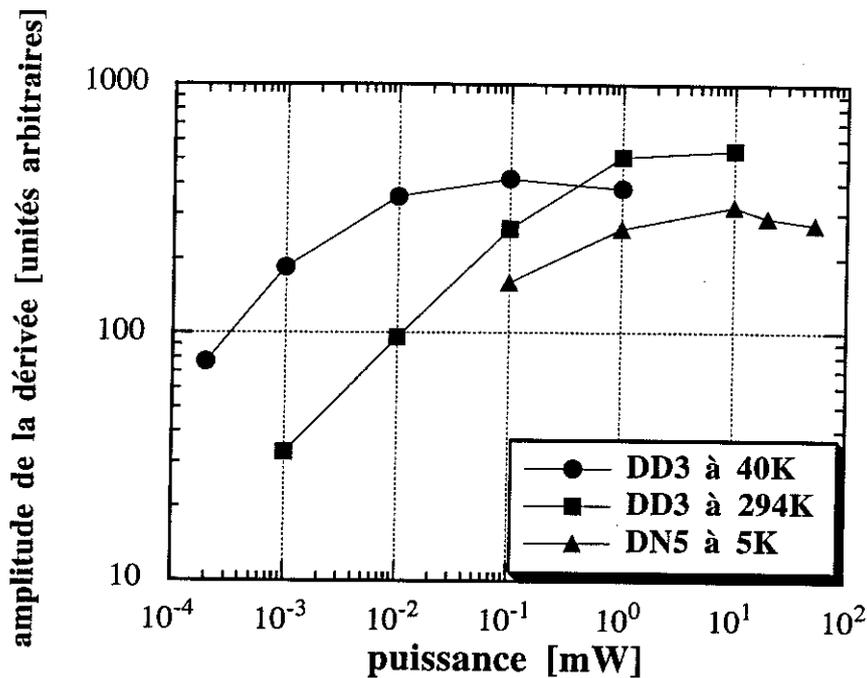


Figure 53: Caractéristiques de saturation en puissance du signal large.

Nous attribuons ce signal à la liaison pendante sur des atomes de silicium (Si DB), liés avec trois autres atomes du réseau amorphe qui peuvent être au hasard soit des atomes d'oxygène, d'azote et éventuellement de silicium en cas d'existence de liaisons Si-Si dans le matériaux. Selon la configuration des premiers voisins, les valeurs de g et de ΔH_{pp} du défaut changent. Parmi les nombreuses configurations possibles autour du silicium porteur de la liaison pendante, trois sont bien caractérisées car elles existent dans des matériaux très bien connus.

- La configuration $^{\circ}\text{SiO}_3$, qui correspond, dans la silice SiO_2 , au centre E', liaison pendante avec trois atomes d'oxygène comme premiers voisins du Si;
- la configuration $^{\circ}\text{SiN}_3$ qui correspond, dans le nitrure Si_3N_4 , au centre K, liaison pendante avec trois atomes d'azote comme premiers voisins du Si;
- la configuration $^{\circ}\text{SiSi}_3$, qui correspond, dans le silicium amorphe a-Si, au Si DB, liaison pendante avec trois atomes de silicium comme premiers voisins du Si.

Dans le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H, l'atome de silicium comme porteur du défaut paramagnétique ($g = 2,0055$ et $\Delta H = 6$ G) a été confirmé par Biegelsen et Stutzmann [91]. Des échantillons de a-Si:H préparés par décharge plasma avec $^{28}\text{SiH}_4$, SiH_4 enrichi à 93% par $^{29}\text{SiH}_4$ et $^{28}\text{SiD}_4$ et par Yokomichi et al. [92] à l'aide de la technique de double résonance nucléaire ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*) Les détails concernant le caractère de la liaison pendante de ce défaut sont donnés

dans [93].

Pour le centre K, l'atome porteur de la liaison pendante a été déterminé par Lenahan et al. [94] qui ont détecté la structure hyperfine due à l'isotope ^{29}Si portant un spin nucléaire $I = 1/2$ (4,7% de concentration isotopique naturelle). Le centre K est caractérisé par le facteur g compris entre 2,0022 et 2,0030 [104],[94] et la largeur $\Delta H \approx 13 \text{ G}$.

Concernant la liaison pendante dans les alliages non stoechiométriques à base de silicium, rappelons les observations de Shimizu et al. [89], qui ont trouvé dans les films de $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ des signaux caractérisés par les valeurs g entre $2,0055 > g > 2,0025$ et de ΔH_{pp} entre $6 \text{ G} < \Delta H_{pp} < 20 \text{ G}$ en fonction du contenu d'azote dans les couches avec $0,0 < x < 0,6$. Les auteurs associent ce défaut avec silicium DB et expliquent la largeur du signal par une interaction hyperfine non résolue en s'appuyant sur des résultats simultanés de mesures en bandes X et Q. Warren et al. [90] proposent d'expliquer l'augmentation de la valeur de g quand on passe du nitrure de silicium hydrogéné au silicium amorphe hydrogéné par la substitution des atomes d'azote premiers voisins par des atomes de silicium.

Les valeurs des facteurs g et des largeurs des raies pour les oxynitrures à faible taux d'hydrogène (tableau T15), résultent de l'ajustement des courbes expérimentales que nous allons détailler plus loin. La figure 54 montre l'accroissement de la largeur de la raie SiDB avec la composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$. La forme du signal SiDB avant et après l'illumination n'est pas modifiée, nous discuterons les différences quantitatives dans le chapitre ultérieur 5.6.1.

Dans les oxynitrures PECVD riches en oxygène, les valeurs de g plus importantes que celles des nitrures (Tableau T15) peuvent signifier l'existence de liaisons Si-Si avec l'atome porteur du défaut.

L'épaisseur de nos films de l'ordre de 5000\AA et donc le faible volume de matériau à examiner ne nous a pas permis d'atteindre une sensibilité suffisante pour observer le signal hyperfin dû au ^{29}Si .

En conclusion, nous associons le signal large dans nos couches à la liaison pendante sur l'atome de silicium. Il faut noter que pour les compositions jusqu'à $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) = 0,55$, le SiDB est dans une configuration proche de celle du centre K.

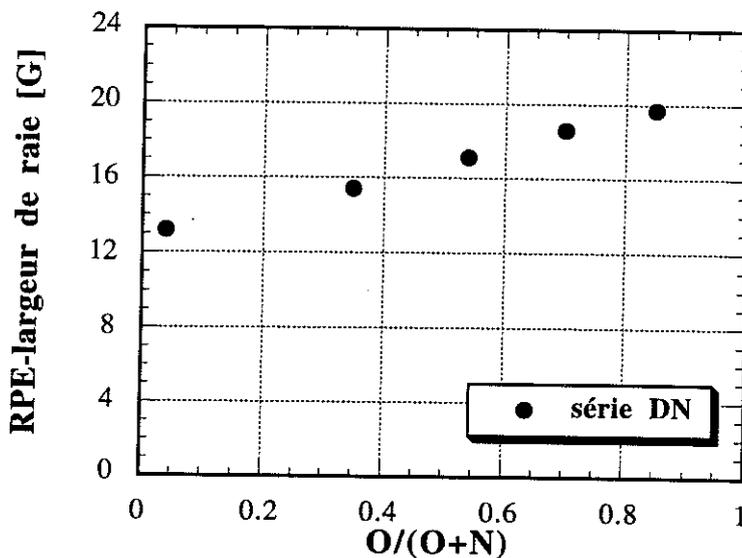


Figure 54: Largeur de la raie Si DB en fonction de la composition des couches.

5.5.2. Identification d'un nouveau centre associé à l'azote, le centre N_x

5.5.2.1. Observation d'un signal à 5 structures spectrales dans les échantillons illuminés par VUV

Observons le spectre brut de la couche DN5 illuminé (Figure 55). Il est composée de six caractéristiques spectrales apparentes. Nous avons précédemment identifié la petite raie à $g=2,0029$ (voir aussi les figures 47 et 48) comme étant associée aux atomes de carbone.

La courbe expérimentale comprend en outre une raie étroite centrée par rapport aux deux paires de structures satellites, pour le moment nous noterons ces deux paires, structure 29 et structure 76 G. Chaque paire de satellites diffère de la simple forme de dérivée d'une gaussienne.

Des spectres similaires ont été observés par Kubler et al. [96], S. Viscaino [11] et Yount et al. [95]. Nous pouvons le trouver aussi sur les figures de Hirao et al. [97]. Nous constatons finalement que ce type de signal est détecté dans les oxynitrides de silicium riches en oxygène, préparés par divers techniques, mais aussi dans les films de SiO_2 qui ont subi une procédure de nitruration.

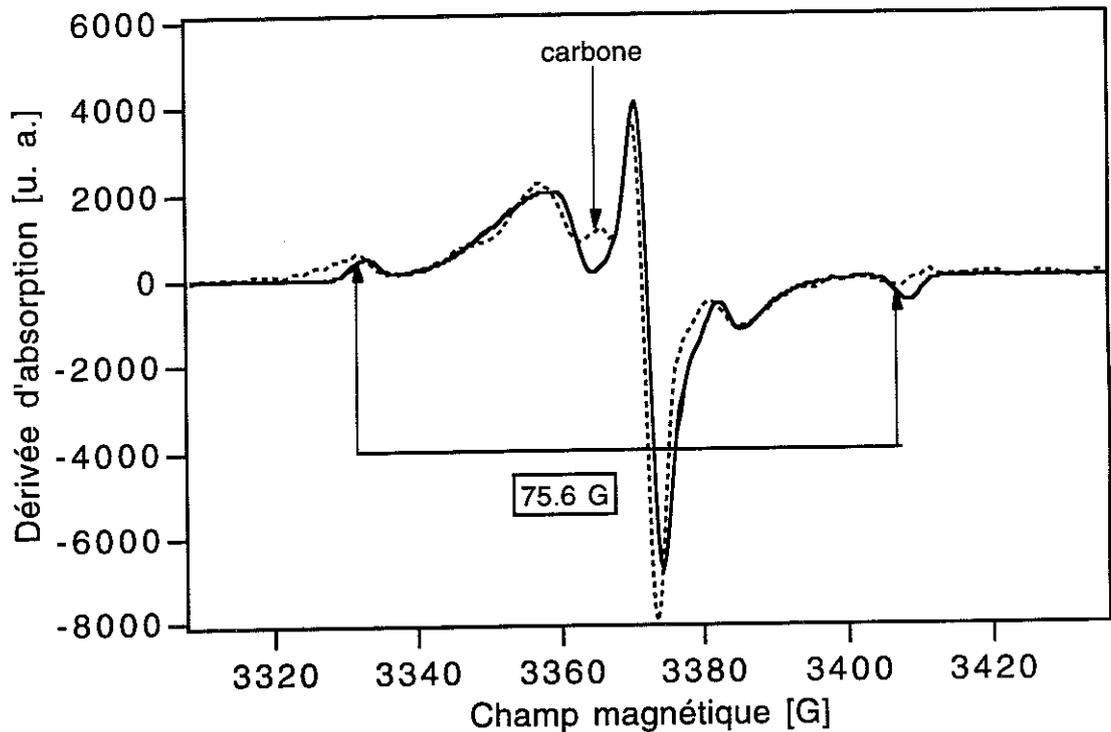


Figure 55: Signal LESR de la couche DN5 sur tétrasil (en pointillés). Mesures à 20K, à la puissance micro-onde de 0,1mW, à la fréquence de modulation de 100kHz et l'amplitude de modulation de 3G. La ligne continue représente l'ajustement obtenu avec le Si DB et le signal de centre N_X discuté dans le texte.

Deux hypothèses différentes ont été proposées pour expliquer l'origine de ce signal. Kubler et ses collaborateurs [96] expliquent la raie centrale par le signal E' (ainsi d'ailleurs que Hirao), ils observent également une raie large qu'ils attribuent au Si DB. Ils discutent la structure 29 mais ne lui trouvent aucune affectation, ils ne voient pas la structure 76. Dans les travaux précédents de notre Laboratoire sur les oxynitrures fortement hydrogénés, la raie centrale a été aussi affectée au signal du centre E' [11].

Par contre, Yount et ses collaborateurs associent le signal à $g=2,0008$ et les deux raies hyperfines qu'ils trouvent séparées de 33 G au signal de l'azote sur-coordonné, décrit dans les verres de SiO_2 par Tsai et al. [102].

Comme on le voit, l'affectation du signal présentant 5 structures ne fait pas l'objet d'un consensus.

Pour avancer, nous avons réalisé des mesures comparatives de RPE en bande X (9,4 GHz) et en bande K (20,4 GHz). Le comportement des spectres mesurés à différentes fréquences doit permettre de trancher entre les deux interprétations possibles :

- soit il s'agit d'un seul défaut et d'une structure hyperfine et dans ce cas l'écartement en champ des paires ne sera pas affecté,

- soit il s'agit de deux défauts et d'un effet d'anisotropie du facteur g et l'écartement des paires va changer.

Les mesures en bande K ont été réalisées par Dr. A. Stesmans à l'université Katholik de Leuven en Belgique. Les résultats que nous avons trouvés seront résumés dans un article en préparation.

Les spectres en bande K ont été obtenus à 4,2 K avec une amplitude de modulation de 0,3 G. Dans ce spectromètre en bande K, fonctionnant avec un facteur Q de cavité d'environ 14000, les niveaux de basse puissance micro-onde correspondent à des valeurs exprimées en nW et les niveaux de forte puissance à des valeurs exprimées en μ W.

Sur la figure 56 nous présentons la comparaison des spectres du même échantillon (DN5) mesurés en bande X et en bande K. Le signal en bande K est observé vers 7100 G, nous avons obtenu la fig. 56 en décalant en champ magnétique, sans distorsion, le spectre de bande K et en mettant au même champ (équivalent à $g=2,0009\pm 0,0002$) le passage à zéro de la ligne centrale des deux spectres. Nous observons que les deux spectres sont pratiquement identiques et l'origine hyperfine de la structure est donc justifiée. Les flèches sur la figure indiquent la séparation de 29 G entre les extrêmes de la structure satellite, ce qui correspond aux 25 G mesurés entre les points d'inflexion. Les deux lignes horizontales indiquent le décalage vertical des deux structures hyperfines dans notre couche DN5.

5.5.2.2. *Simulation numérique avec le modèle du défaut de symétrie axiale*

Sur la figure 55 nous présentons en comparaison de la courbe expérimentale l'ajustement obtenu par le calcul avec la somme de deux signaux :

- Le premier est constitué par trois raies hyperfines, caractérisées par la symétrie axiale du défaut avec les paramètres $g_{\parallel} = 2,0030$, $g_{\perp} = 2,0017 \pm 0,0005$, $A_{\parallel}/g_{\parallel}\beta = 38,2$ G, $A_{\perp}/g_{\perp}\beta = 9,2 \pm 1$ G et le facteur d'élargissement gaussien $f_e = 3,5 \pm 0,5$ G, **nous l'appelons le centre N_x ,**

- Le deuxième est un signal gaussien, avec $g = 2,0047 \pm 0,0005$ et la largeur ΔH_{pp} égale à $19,7 \pm 0,5$ G.

La figure 57 représente les courbes intégrales, évaluées séparément, donnant l'absorption des signaux N_x et Si DB. Nous constatons que le signal large Si DB est trois fois plus intense que le signal du centre N_x , ce qui n'apparaissait pas clairement sur les signaux dérivés.

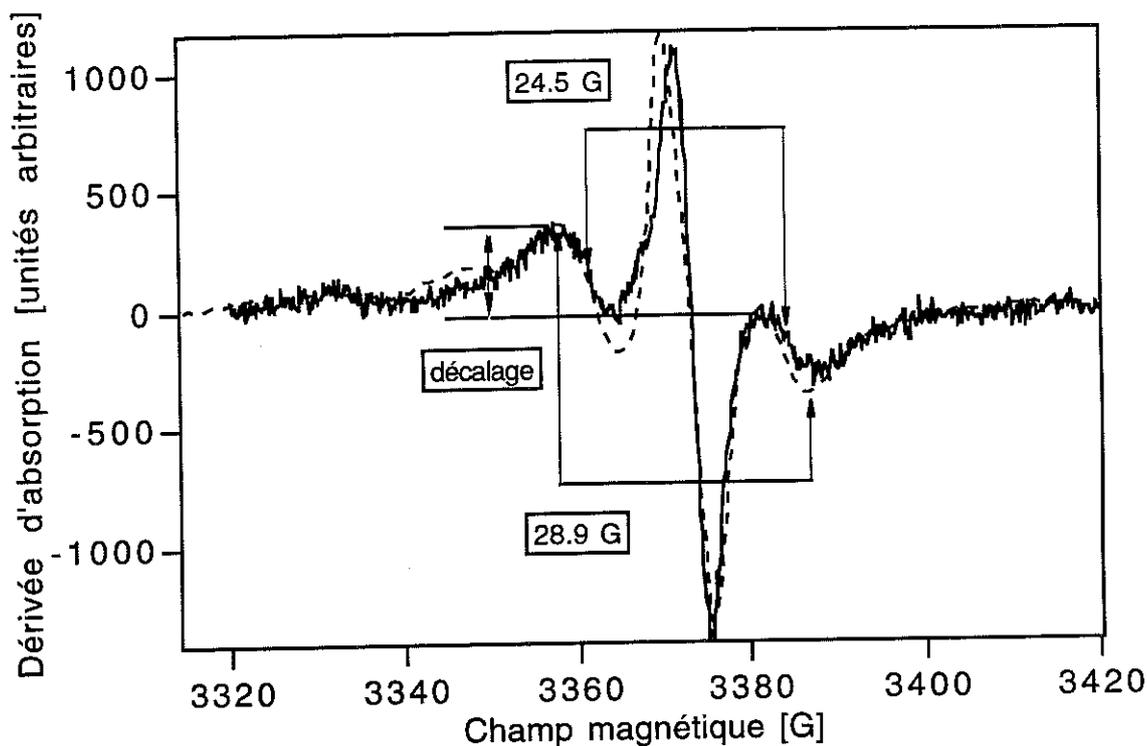


Figure 56: Les signaux de la couche DN5 mesurés à basse température en bande X (20 K, couche sur silicium) et en bande K (4,2 K, couche sur tétrasil). Le signal en bande K (la ligne discontinue) est déplacé et superposé à celui de la bande X en préservant la largeur de la fenêtre en champ magnétique.

5.5.2.3. Evolution du centre N_x en fonction de la puissance micro-onde

La figure 58 présente l'évolution du signal N_x , mesuré en bande K, en fonction de la variation sur 5 décades de la puissance micro-onde. Nous notons que sur cette figure la structure à 76 G n'est pas extraite clairement du bruit, mais les traces ont cependant une forme très similaire. Les trois caractéristiques spectrales dans la zone de 29 G présentent un comportement corrélé avec la variation de puissance. L'exception du spectre à 4,5 μW a pour origine la superposition au signal N_x **d'un autre signal hyperfin**, uniquement observable pour les fortes valeurs de puissances micro-onde. Ce dernier signal a déjà été observé par Yount et al. [95],[100] en régime de forte puissance. Un signal similaire a été aussi observé dans les verres de sodium par Mackey et al. [117]. Ces auteurs l'ont attribué à la liaison pendante sur l'azote, le **centre N_b** , en configuration de pont entre deux atomes de silicium (*bridging nitrogen defect*). Aux basses puissances, ce signal n'est pas observé, cela signifie qu'il est en faible quantité par

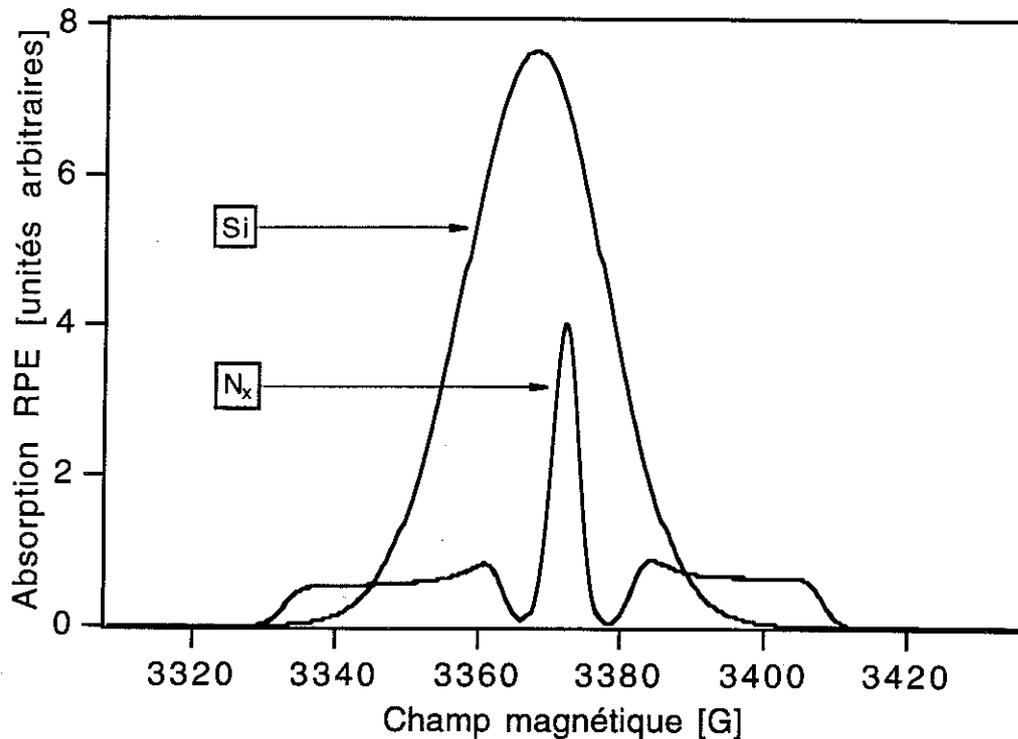


Figure 57: Spectres d'absorption calculés pour les centres Si DB et N_x et dont la somme reproduit le spectre LESR de l'échantillon DN5.

rapport au centre N_x que nous conserverons comme seul centre associé à l'azote dans les oxynitrides à faible taux d'hydrogène. Mise à part la raie à $4,5 \mu\text{W}$, nous constatons que toutes les structures gardent le même rapport en intensités confirmant ainsi qu'il s'agit bien d'un défaut unique, le centre N_x .

Comme il a déjà été proposé déjà par Kubler et al. [96], S. Viscaino et al. [103] nous attribuons le signal large à $g = 2,0047$ à la liaison pendante sur silicium, le **SiDB** (un défaut similaire a aussi été observé dans les nitrures de silicium PECVD [104]). La présence de cette raie large explique le décalage vertical des structures satellites à 29G, comme on le voit sur la figure 56. La grande largeur de ce signal peut être expliquée par la distribution des valeurs de tenseur g dans le réseau amorphe. Cette explication est supportée par la forme gaussienne de ce pic, qui manifeste un mécanisme d'élargissement inhomogène.

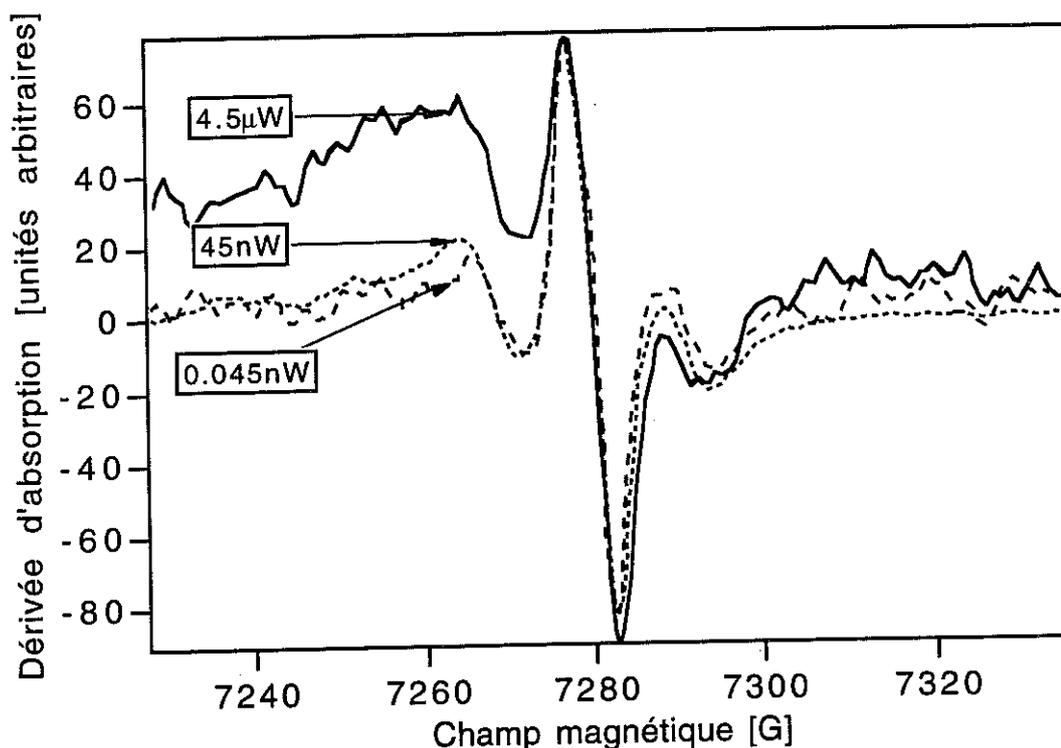


Figure 58: Comportement de l'échantillon DN5 sur tétrasil, en bande K, en fonction de la puissance micro-onde. Pour souligner la corrélation des signaux nous avons recalibré les amplitudes des signaux selon la raie centrale. La position de la raie centrale correspond à $g = 2,0009$ pour toutes les traces et l'amplitude de modulation a été de 0,3 G.

5.5.2.4. Le modèle de centre E' ou celui lié à l'hydrogène ne conviennent pas

La raie centrale du centre que nous avons appelé N_x a été auparavant attribuée au centre E'. En réalité, les centres E' correspondent à une famille de six variantes de défauts observés dans le quartz cristallin, le quartz fondu et les films de SiO_2 , qui diffèrent surtout par leurs états de charge, leurs précurseurs ou leur stabilité [90],[75],[105]. Ces variantes possèdent toutefois une unité structurale commune, **une liaison pendante sur un atome de silicium lié avec trois atomes d'oxygène**. Si ces centres existent dans nos oxynitrides, ils sont probablement de type E_1' , E_γ' ou E_s' [90] et [105], qui sont respectivement les variantes trouvées dans le quartz cristallin, fondu et les films de SiO_2 après différentes irradiations. Les valeurs principales du tenseur g , g_1 , g_2 et g_3 , pour ces variantes sont très proches, le centre E_s' est de plus décrit par une pure symétrie axiale. Les signaux correspondant à ces trois variantes du centre E' présentent une raie avec un double maximum comme montré sur la figure 40 et un facteur d'élargissement f_e relativement petit. Ils est particulièrement remarquable que ce défaut

soit décrit avec des caractéristiques g_1 , g_2 , g_3 et f_e très voisines alors que les matériaux ont des structures très différentes comme le quartz cristallin comparé aux films de SiO_2 amorphes préparés par diverses techniques.

L'anisotropie du tenseur g exprimée par $(g_{||} - g_{\perp})$ est toujours de l'ordre de 0,0015 et le facteur d'élargissement d'environ **0,8 G**. L'observation de ce petit facteur d'élargissement accompagné de la persistance d'une forme à deux maxima dans les couches désordonnées est **une caractéristique essentielle** de la famille des centres E' . La raie centrale, que nous observons très nettement dans nos oxynitrures riches en oxygène et qui pourrait être attribuée au centre E' , comme l'ont fait de précédents auteurs, n'a jamais cette double forme caractéristique (figure 56 et 59); elle est ajustée avec un facteur d'élargissement f_e de 3,5 G au lieu de 0,8 G. De plus, à la température ambiante, la position de la raie centrale du défaut N_x est décalée vers $g = 2,0013$, ce qui diffère de la valeur $g = 2,0008$ généralement admise pour le centre E' .

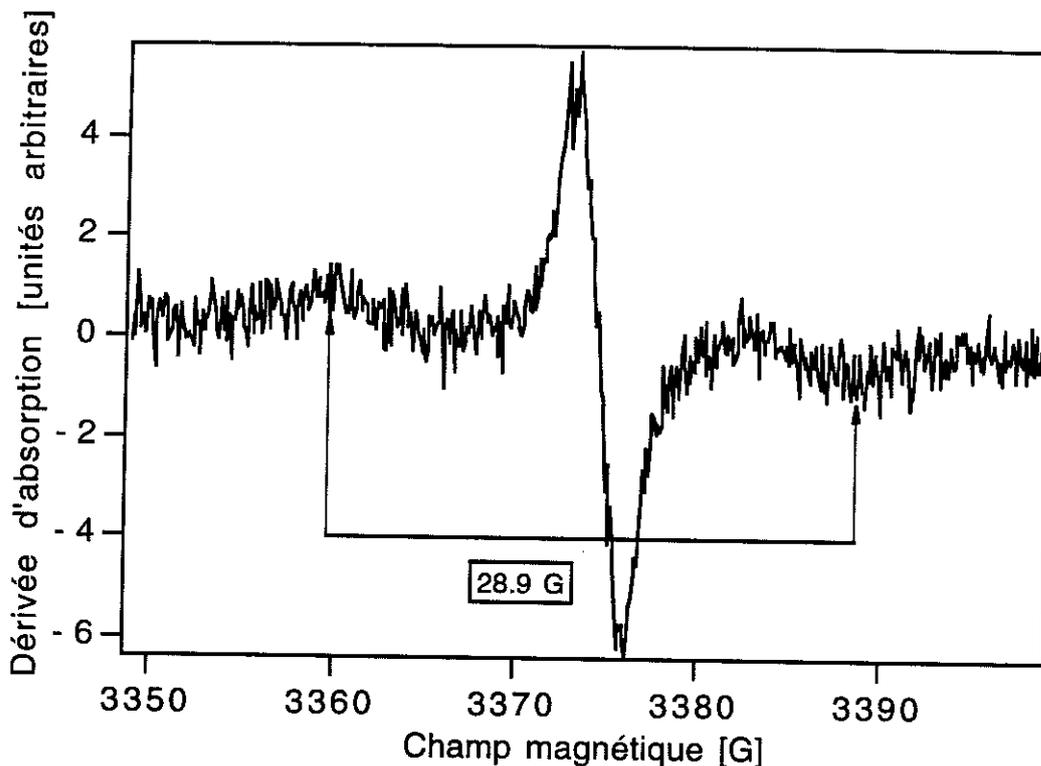


Figure 59: Spectre en bande X, à l'ambiante, pour la couche DN5 déposée sur silicium mesuré avec une amplitude de modulation de 0,3 G.

Nous allons maintenant examiner l'éventualité **de la participation de l'hydrogène au signal RPE**, soit sous sa forme libre, soit par son influence sur un éventuel centre E' dans nos spectres d'oxynitrures. L'hydrogène est incorporé dans nos couches avec des concentrations atomiques de l'ordre de 10%, nous l'avons détecté par IR sous forme de liaisons N-H et, dans une moindre mesure, de liaisons Si-H.

Mais il pourrait y avoir de l'hydrogène atomique, non lié, incorporé en sites interstitiels. L'observation de l'hydrogène atomique dans les solides a été faite dans des échantillons soumis, à basse température, à une forte irradiation suivie, également à basse température, d'une mesure immédiate [98]. La séparation des raies hyperfines est d'environ 500G, une valeur sans commune mesure avec les séparations observées dans nos spectres. Pour cette raison, nous éliminons l'hypothèse de la participation de l'hydrogène atomique à nos spectres.

L'hydrogène étant monovalent ne peut plus avoir de liaison pendante lorsqu'il est lié aux autres atomes du réseau amorphe; il ne peut participer à un signal RPE qu'en s'approchant considérablement d'autres défauts paramagnétiques et en suscitant ainsi un doublet hyperfin à cause de son spin nucléaire $I = 1/2$. Ainsi, dans les verres de SiO_2 irradiés par des sources γ , Tsai et Griscom [99] ont trouvé des doublets à 74 G et à 10,4G, qui accompagnent la raie E' et qui sont interprétés comme résultant du couplage du défaut E' avec de l'hydrogène selon les configurations indiquées sur la Fig. 60. Nous avons essayé de vérifier si une telle éventualité peut expliquer la présence du doublet à 29G dans nos spectres. Pour cela, nous avons fait subir à nos couches un processus de deutération en les exposant pendant 6 heures, à 250 °C, à un plasma DC de deutérium. Aucun changement de la forme des signaux RPE n'a été détecté après ce traitement. Nous en avons conclu que l'hydrogène n'intervient pas dans notre signal selon les processus indiqués.

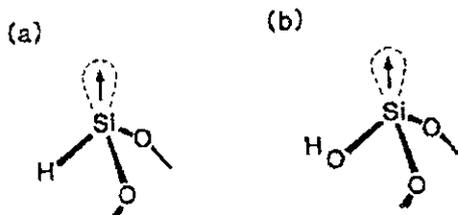


Figure 60: Les configurations atomiques proposées par Tsai et Griscom, pour expliquer l'apparition des doublets à 74 G (a) et à 10,4 G (b) associés avec le signal du E'.

L'observation d'une caractéristique spectrale, du côté des faibles champs magnétiques, située à la même distance en champ de la ligne centrale, en bande X comme en bande K (figure 61) a confirmé la réalité de trois raies spectrales corrélées et fourni un argument majeur pour **attribuer le centre N_x à un défaut associé à l'azote**. Sur la figure 61 nous montrons, agrandi, le spectre déjà présenté figure 58. La flèche indique la position calculée, en bande K et avec un modèle du centre N_x , de la caractéristique spectrale côté bas champ magnétique. On observe un bon accord avec la position en champ expérimentale.

Le calcul théorique au premier ordre prévoit un rapport égal à 1 pour toutes les doubles intégrales des raies hyperfines. Dans nos signaux cette condition est vérifiée si

nous prenons en compte les deux structures dites 29 G et 76 G des deux côtés de la raie centrale. Par contre, la double intégrale des structures 29G prises seules vaut seulement 1/3 de la double intégrale de la raie centrale.

Pour toutes ces raisons, nous ne pouvons pas associer le centre N_X de DN5 à un défaut de type centre E' ni à l'action de l'hydrogène.

5.5.2.5. *Le modèle de centre azote sur-coordonné ne convient pas*

Enfin, nous observons un signal que nous avons appelé N_X . Le signal dérivé se comporte de la façon suivante en fonction de la température (4,2K, Fig 56) et (ambiante, Fig 59) :

- passage à zéro de la ligne centrale dérivée qui varie peu avec T,
- écartements de structures hyperfines qui ne varient pas avec T,
- intensité du signal plus importante à 4,2K qu'à l'ambiante.

Nous pouvons associer le signal N_X avec l'azote, le spectre à 5 structures observé correspondant en fait à 3 raies hyperfines ayant les bonnes valeurs d'intensités respectives.

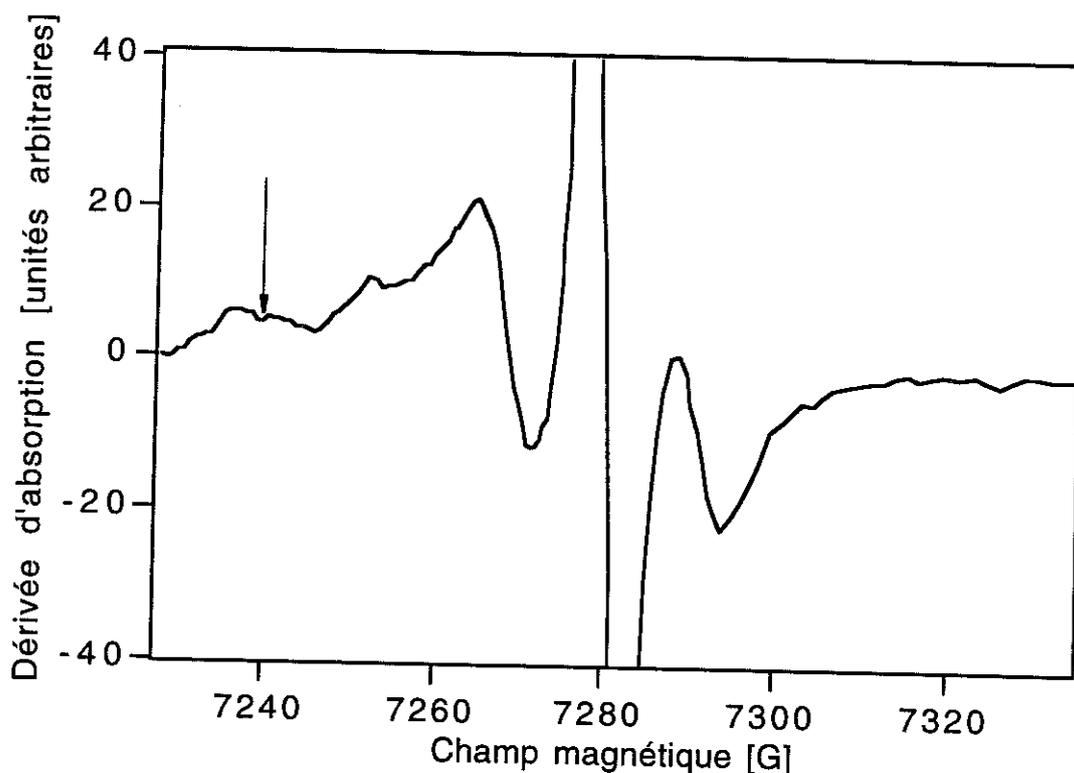


Figure 61: Spectre en bande K de DN5 sur tétrasil de la couche DN5 mesuré à 45 nW. La flèche montre la position, côté bas champ magnétique, de la raie hyperfine calculée avec le modèle de centre N_X .

De quel défaut sur l'azote s'agit-il. Nous avons déjà vu précédemment que ce n'est pas le centre N_b dont nous allons préciser les caractéristiques dans le chapitre suivant. Mais il existe un autre centre associé à l'azote qui a été appelé l'azote surcoordonné (*overcoordinated nitrogen center* ONC). L'ONC a été observé dans des échantillons de Suprasil irradiée γ (silice très pure) par Tsai et al. [102]. Ce défaut présente une forme de spectre similaire à celle du centre N_x , avec une raie centrale entourée par deux satellites plus petits en amplitudes, dont les doubles intégrales sont chacune égales à la double intégrale de la raie centrale. A l'ambiante, le centre ONC est situé à $g = 2,0036$ et l'écartement total des raies hyperfines vaut 35G. Ces paramètres dépendent de la température de même, l'intensité totale de l'ONC dépend fortement de la température et présente un maximum à l' ambiante.

Compte tenu des évolutions du signal N_x avec la température qui viennent d'être résumées, nous ne pouvons assimiler le centre N_x avec le centre ONC à cause de ces importantes différences de comportement.

Le défaut N_x que nous avons identifié dans les oxynitrures de silicium faiblement hydrogénés apparaît donc comme un nouveau défaut qui n'a jamais été identifié dans les alliages à base de silicium. C'est une originalité de notre travail.

Nous proposerons chapitre 5.8. un modèle pour ce centre N_x .

5.5.3. Comparaison des spectres LESR et DESR

Nous constatons, sur les figures 50 et 51 la similitude des formes spectrales avant et après l'illumination des échantillons. La décomposition des spectres expérimentaux DESR en signaux élémentaires confirme cette observation qualitative. Nous concluons que :

- l'illumination ne révèle pas de nouveaux défauts structuraux dans les oxynitrures à faible taux d'hydrogène;
- le facteur g et la largeur du SiDB restent inchangés; les caractéristiques du centre N_x aussi. Une différence de forme notable concerne toutefois le centre N_x . La structure à 76G; clairement visible dans les couches DN5 et DN4 illuminées, n'est presque pas observable dans les couches non illuminées. Cette différence est difficile à expliquer avec nos connaissances actuelles. Nous reviendrons sur cette question dans la discussion d'origine du centre N_x .

Considérant que l'amplitude des signaux est proportionnelle aux nombres de

centres paramagnétiques observés avant et après l'illumination, on remarque que l'illumination a multiplié par quatre les nombres de centres, aussi bien les centres SiDB que N_x .

Un fait marquant saute alors aux yeux, le nombre de centres N_x augmente si $O/(O+N)$ augmente, c'est-à-dire si on se rapproche de la composition chimique de SiO_2 , c'est-à-dire aussi si la densité d'atomes d'azote présents dans le matériau diminue.

5.5.4. "Bridging nitrogen" centre - N_b

Nous allons maintenant discuter plus en détail un autre défaut associé à l'azote, que nous avons déjà mentionné dans le commentaire à la figure 58. Ce défaut a été décrit pour la première fois par Warren et al. [100] dans les nitrures de silicium PECVD riches en azote (rapport atomique N/Si de 1,66) soumis à un recuit de 600°C sous air et dans du nitrure de silicium stoechiométrique de haute pureté (% H très faible). Sur la base de la simulation du spectre par ordinateur et en exploitant les caractères des trois raies spectrales, les auteurs ont conclu que seul l'atome d'azote peut expliquer la forme du signal. La caractérisation de ce défaut a ensuite été approfondie par Warren et al. [101] par des mesures comparatives en bandes X et Q \approx 34 GHz.

Ces auteurs proposent le modèle suivant. **Le défaut est une liaison pendante, essentiellement de caractère p, sur l'atome d'azote lié avec deux atomes de silicium.** Pour cette raison, ce défaut a été appelé azote pontant, "*bridging nitrogen*" en anglais, soit l'abréviation **centre N_b** que nous conserverons.

Pour décrire le signal du centre N_b , nous n'avons pas choisi l'échantillon DN5 dont le spectre est trop complexe (superposition de 6 structures liées à l'azote, d'une raie SiDB et d'une raie due au carbone). Nous avons plutôt choisi deux échantillons dans lesquels il est très nettement observé.

Tout d'abord l'échantillon D29 qui fait partie de la série des couches d'oxynitrures de silicium **fortement hydrogénés** préparés précédemment dans notre Laboratoire avec SiH_4 , NH_3 et N_2O dilués par hélium et décrit en détail dans la thèse de S. Viscaino [11].

Dans l'échantillon D29 ($O/(O+N) = 0,58$, 13,3% atomique d'hydrogène) le signal du centre N_b est dominant. Le spectre en bande K de D29 déposé sur c-Si (figure 63), mesuré à 45 nW de puissance micro-onde, révèle la présence simultanée des deux centres sur l'azote N_b et N_x . Le signal du bas sur la Fig. 63 représente une simulation effectuée avec la somme d'un signal N_b et d'une raie SiDB. La structure supplémentaire notée $g = 2,0009$ appartient au signal N_x , bien séparé du signal N_b en bande K. Par contre, en bande X (Fig. 64), les signaux N_x et N_b sont superposés. La courbe du bas

représente la simulation, effectuée en bande X, avec les mêmes caractéristiques de raies que celles utilisées pour la simulation en bande K.

Le centre N_b est défini par les constantes: $g_{\parallel} = 2.0028$, $g_{\perp} = 2.0073$, $A_{\parallel} / g_{\parallel}\beta = 38.6$ G, $A_{\perp} / g_{\perp}\beta = 6.2$ G et un facteur d'élargissement gaussien $f_e=12$ G; le SiDB est défini par sa position à $g = 2,0040$ et la largeur crête à crête de sa dérivée en bande X égale 18 G, qui augmente à 29 G environ pour le spectre en bande K.

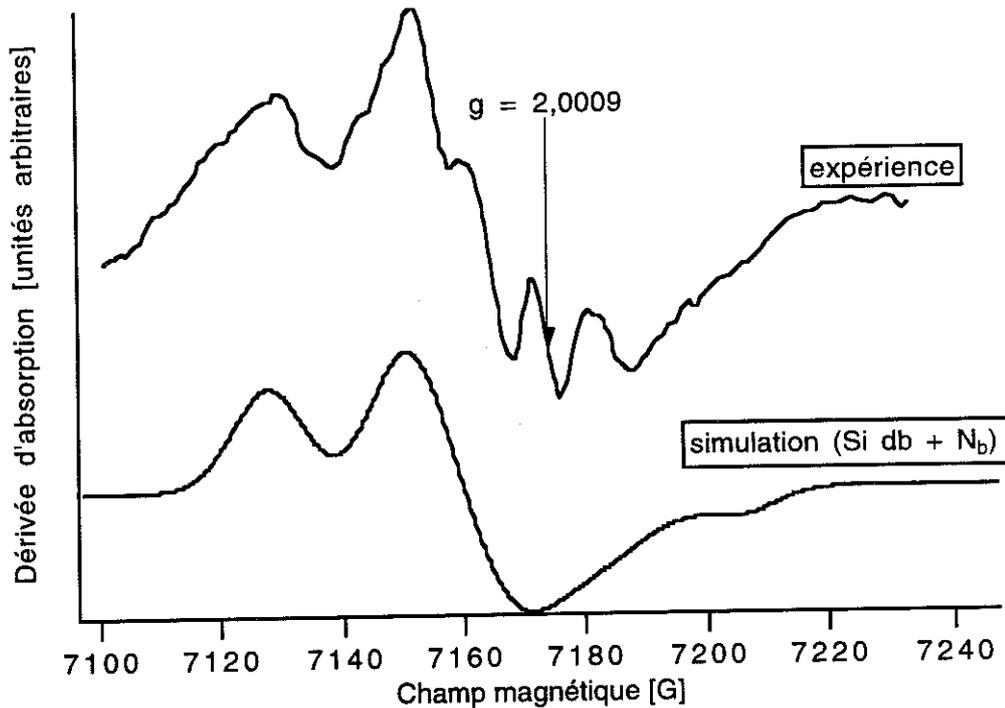


Figure 63: Spectre en bande K de l'échantillon D29 déposé sur c-Si, mesuré à 45 nW de puissance micro-onde. La courbe du bas représente une simulation effectuée avec la somme d'un signal N_b et d'une raie SiDB dont les caractéristiques sont indiquées dans le texte.

Nous constatons sur les figures 63 et 64, que les courbes simulées reproduisent assez bien toutes les caractéristiques essentielles des défaut N_b et SiDB, pour les deux bandes X et K. L'augmentation de 18 à 29 G de la largeur du signal de SiDB en passant de la bande X à la bande K pourrait justifier l'hypothèse que la principale cause d'élargissement de cette raie est une distribution des valeurs de g dans le volume de la couche à cause du désordre structural ou de la variation des configurations autour du silicium. En effet, pour un même matériau, donc un même désordre, et selon la relation (4-30) la mesure en bande X donnerait une certaine largeur de raie δH proportionnelle au δg caractéristique de la répartition gaussienne des valeurs de g , et par conséquent la largeur de raie devrait augmenter avec le champ statique, soit en passant de la bande X à la bande K. Il faut toutefois manipuler avec précaution cette hypothèse, car sur la Fig 56 qui représente la superposition de deux mesures d'un même échantillon en bande X et en bande K, nous n'avons pas constaté un tel effet d'élargissement.

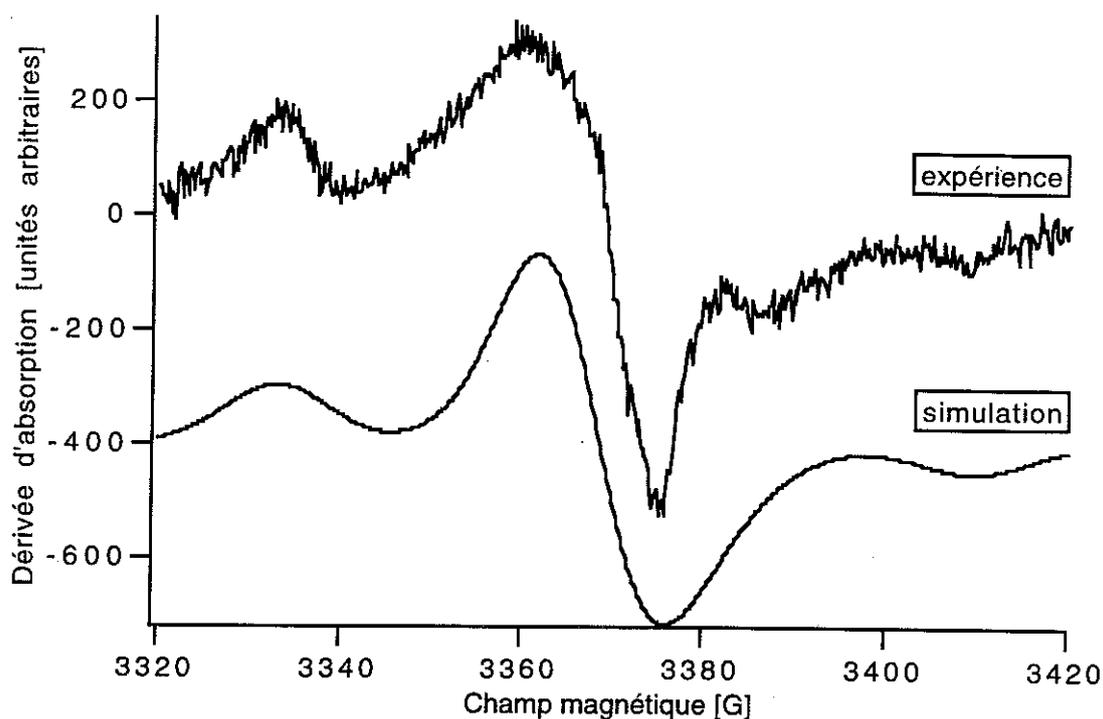


Figure 64: Spectre en bande X de l'échantillon D29 déposé sur c-Si, mesuré à 0,1 mW de puissance micro-onde (voir aussi la figure 46). La courbe du bas représente la simulation, effectuée en bande X, avec les mêmes caractéristiques de raies que celles utilisées pour la simulation en bande K.

Pour effectuer un ajustement plus complet (fit) avec la courbe expérimentale il faudrait modifier notre procédure d'ajustement qui n'a, pour le moment, prévu qu'un seul défaut hyperfin à la fois (voir annexe 3).

Le deuxième échantillon choisi pour illustrer le centre N_b sera un nitrure PECVD à faible contenu d'hydrogène (autour de 8%), préparé par C. Savall [108] dans le cadre de sa thèse. Cet échantillon présente un spectre DESR constitué uniquement par un $SiDB$ en faible quantité. Après un recuit à 600°C et une illumination VUV, le signal LESR observé est indiqué sur la fig 65. Le spectre simulé (trait continu, figure 65) constitué par la somme du centre N_b ($g_{||} = 2.0020$, $g_{\perp} = 2.0057 \pm 0,0005$, $A_{||} / g_{||}\beta = 35,2$ G, $A_{\perp} / g_{\perp}\beta = 6,2, \pm 1$ G, $f_e = 13 \pm 2$ G) et du centre $SiDB$ ($g = 2,0040 \pm 0,0005$ et largeur $7,2 \pm 1$ G) reproduit fidèlement la courbe expérimentale. Après illumination le signal est presque essentiellement constitué par N_b , le centre $SiDB$ conservant à peu près la même intensité qu'avant l'illumination, soit un dixième de la totalité des centres paramagnétiques de la couche.

Le défaut que nous venons de commenter semble donc incontestablement relié à l'atome d'azote non pontant proposé Warren et al. [101].

En résumé, dans les oxynitrides de silicium PECVD, on observe deux types de défauts associés à l'azote, les centres N_x et N_b .

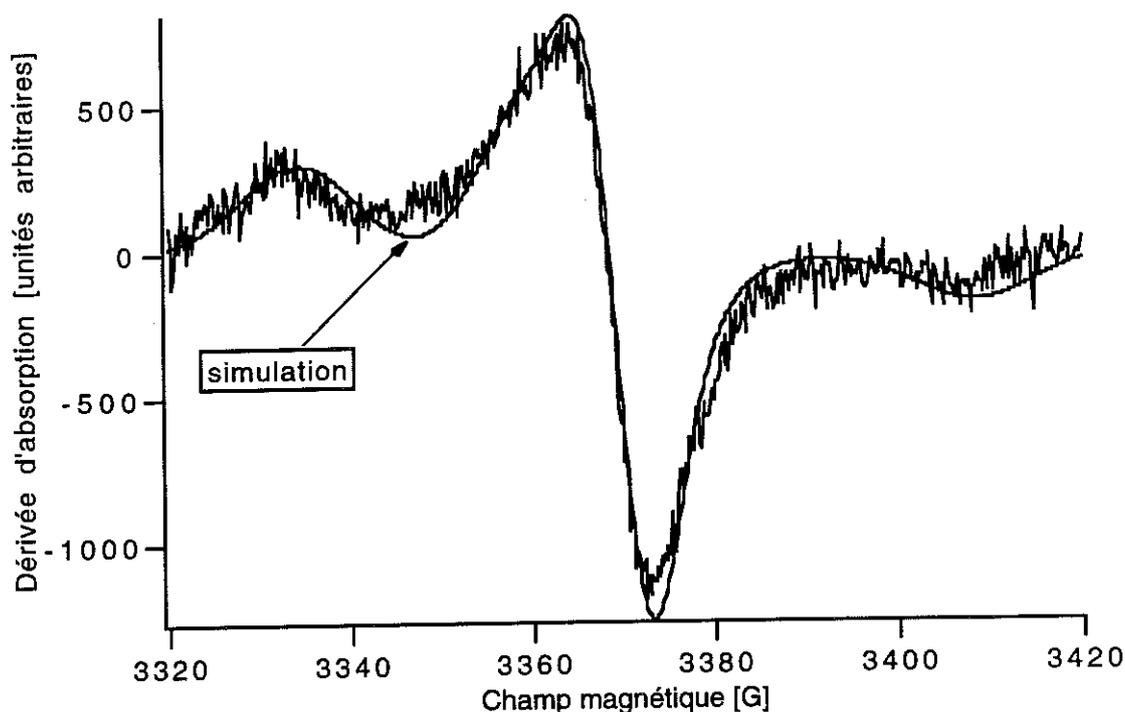


Figure 65: Spectre d'un nitride de silicium stoechiométrique à très faible taux d'hydrogène, après recuit à 600°C et illumination VUV. Mesure en bande X à 0,1 mW de puissance micro-onde.

5.6. Densités de défauts dans les oxynitrides à faible taux d'hydrogène

5.6.1. Défauts paramagnétiques dans la série DN, de l'oxynitride riche en azote à l'oxynitride riche en oxygène

Nous allons maintenant mener à bien la décomposition des signaux DESR (Fig 50) et LESR (Fig 51) et aborder l'aspect quantitatif de ces décompositions. On sait maintenant que les spectres à basse puissance sont essentiellement la somme de **deux signaux**, un signal SiDB et un signal N_x . Dans les oxynitrides faiblement hydrogénés, le centre N_b est trouvé **négligeable**. De même, nous ne prendrons pas en compte le signal dû au carbone, car il n'est pas présent régulièrement dans tous les échantillons d'un même dépôt.

Les résultats de ces ajustements sont indiqués sur les Fig 66 et 67 pour les signaux sous obscurité (DESR) et après illumination (LESR) de l'oxynitride riche en

oxygène DN5.

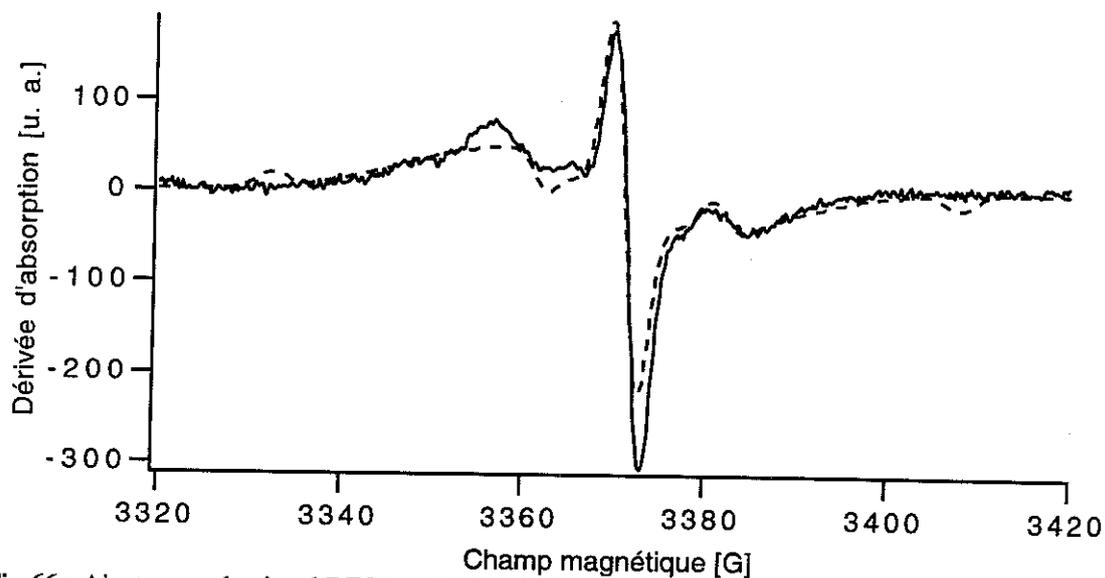


Fig 66 : Ajustement du signal DESR de l'échantillon DN5.

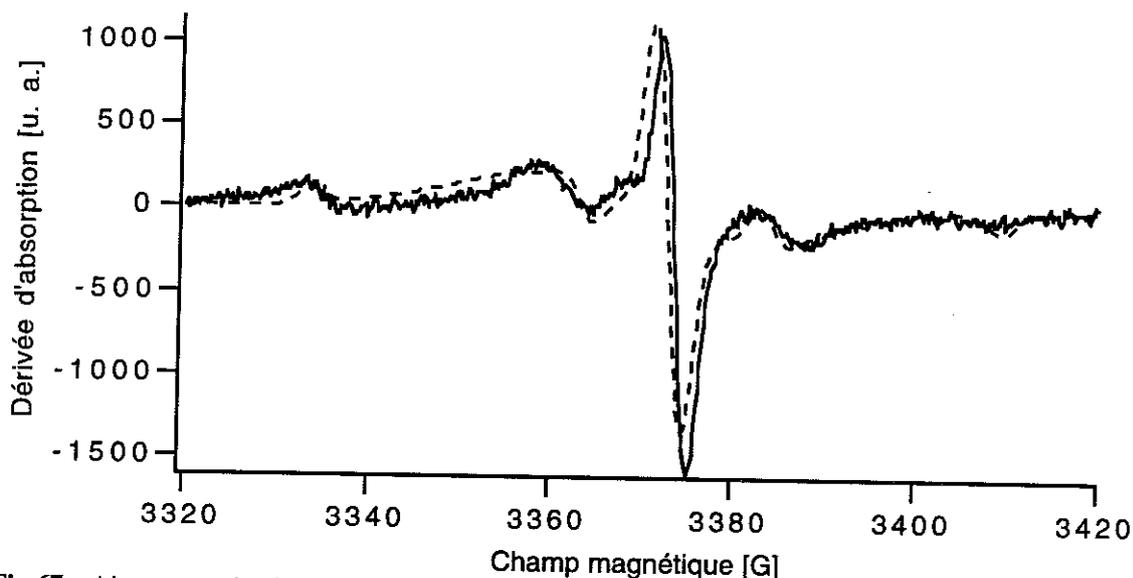


Fig 67 : Ajustement du signal LESR de l'échantillon DN5.

Les valeurs numériques issues de ces ajustements sont données dans le tableau T15. Pour obtenir les densités de défauts (cm^{-3}), nous avons supposé qu'ils sont répartis de façon uniforme sur toute l'épaisseur des couches et nous avons simplement divisé le nombre total de défauts d'un type donné par l'épaisseur des couches obtenue par ellipsométrie ou par une autre méthode.

O/(O+N)	Si DB g	Si DB non illuminé [cm ⁻³]	Si DB illuminé [cm ⁻³]	N _x g	N _x non illuminé [cm ⁻³]	N _x illuminé [cm ⁻³]
DN2 0,04	2,0028	6,2 10 ¹⁷	1,0 10 ¹⁸	2,0009	8,0 10 ¹⁵	9,0 10 ¹⁵
DN1 0,35	2,0031	3,3 10 ¹⁷	2,2 10 ¹⁸	2,0010	1,2 10 ¹⁶	8,9 10 ¹⁶
DN3 0,55	2,0031	4,9 10 ¹⁷	7,2 10 ¹⁸	2,0011	4,9 10 ¹⁶	1,8 10 ¹⁷
DN4 0,7	2,0040	4,6 10 ¹⁷	4,1 10 ¹⁸	2,0012	7,9 10 ¹⁶	5,7 10 ¹⁷
DN5 0,85	2,0042	3,6 10 ¹⁷	2,7 10 ¹⁸	2,0012	1,6 10 ¹⁷	8,7 10 ¹⁷

Tableau T15: Les quantités des défauts pour la série DN (figures 50 et 51). Les valeurs g indiquent le passage du signal par le zéro (zéro crossing).

Comme nous l'avions déjà indiqué par anticipation dans le chapitre 5.5.3., les caractéristiques des signaux de DESR et LESR sont identiques, mise à part l'apparition de la structure à 76 G en LESR.

Par contre, les densités respectives de ces deux défauts vont varier:

- à une composition donnée entre DESR et LESR,
- pour chaque série DESR ou LESR avec la composition O/(O+N).

La figure 68 indique les variations des densités de défauts (sous DESR et LESR).

La densité de défauts SiDB est toujours supérieure à celle des N_x.

Pour le SiDB :

- le DESR reste stable, autour de 5 10¹⁷ SiDB/cm⁻³, à toute composition;
- le photo-accroissement de la RPE, faible côté nitrure, est de l'ordre d'un facteur 10 dès que O/(O+N) > 0,3.

Pour le N_x :

- le DESR reste au-dessous de la limite de sensibilité de la mesure (10¹⁶ N_x/cm⁻³) jusqu'à O/(O+N) = 0,4 puis augmente jusqu'à 10¹⁷ N_x/cm⁻³ vers l'oxyde ;
- le photo-accroissement de la RPE, qui ne se fait sentir qu'à partir de O/(O+N) = 0,4 est de l'ordre d'un facteur 8.
- la densité de défauts augmente avec O/(O+N), c'est à dire, moins il y a d'atomes d'azote dans le matériau et plus la composition chimique se rapproche de SiO₂,

plus il y a une proportion importante de défauts liés à l'azote.

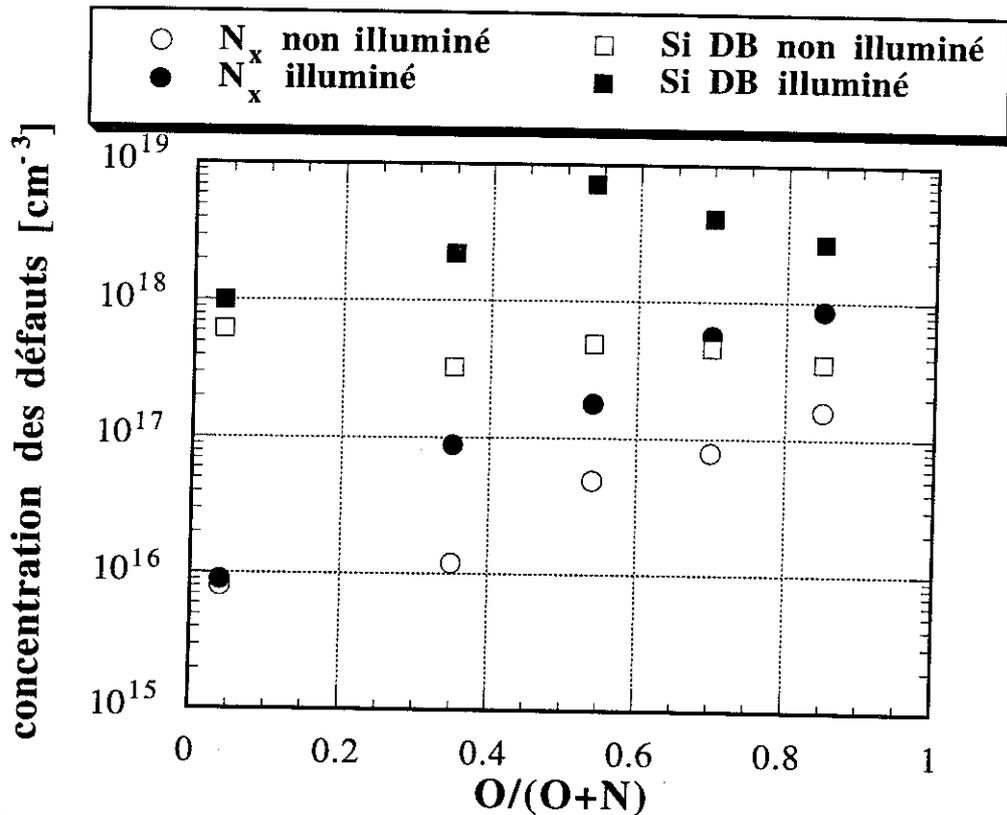


Figure 68: Concentrations des défauts paramagnétiques mesurés avant et après illumination dans les oxy-nitrures à faible taux d'hydrogène de la famille DN.

5.6.2. Défauts paramagnétiques dans la famille DD

La série d'échantillons DD, de composition $O/(O+N) = 0,57 \pm 0,05$ est destinée à explorer l'effet de la dilution à l'hélium. Pendant la préparation des couches nous avons gardé les mêmes conditions de dépôt, pression, température, débits des gaz N_2O , N_2 et SiH_4 et nous avons seulement fait varier le débit d'hélium. Le rapport des débits $\frac{He}{SiH_4}$ a ainsi évolué entre 0 et 68. Nous présentons les signaux LESR de cette série sur la figure 69.

Le spectre de l'échantillon préparé sans dilution est dominé par le signal des SiDB avec une participation presque indétectable du signal de centre N_x . La couche préparée avec la plus forte dilution comporte par contre le signal N_x bien visible. Le spectre de la couche préparée avec une valeur de dilution intermédiaire complète l'image de cette évolution des défauts paramagnétiques en fonction de la dilution des gaz par l'hélium. Les résultats quantitatifs sont présentés figure 70.

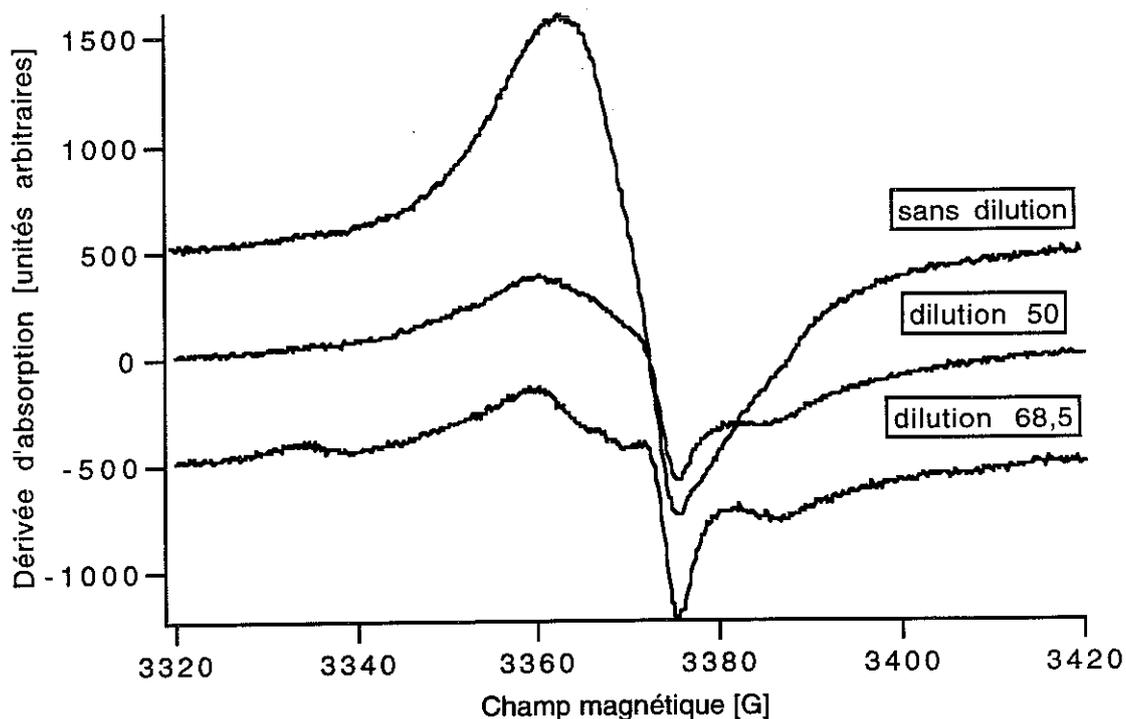


Figure 69: Comparaison des signaux LESR de la série DD en fonction de la dilution à l'hélium définie comme le rapport des débits d'hélium sur silane.

Les valeurs numériques issues de ces ajustements sont dans le tableau T16.

Facteur dilution	Si DB g	Si DB illuminé [cm ⁻³]	N _x g	N _x illuminé [cm ⁻³]
DD1 68,5	2,0032	4,8 10 ¹⁸	2,0011	2,6 10 ¹⁷
DD2 50	2,0031	7,2 10 ¹⁸	2,0010	1,8 10 ¹⁷
DD5 0	2,0031	2,1 10 ¹⁹	2,0012	1,2 10 ¹⁷

Tableau T16: caractéristiques quantitatives des défauts de la série DD. Les valeurs g indiquent le passage à zéro du signal.

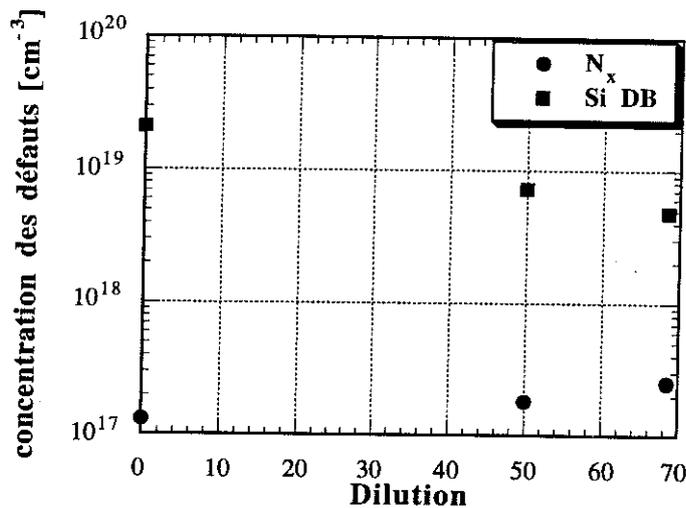


Figure 70: Concentrations des défauts paramagnétiques après illumination dans les couches des oxynitrides à faible taux d'hydrogène - famille DD.

5.7. Comparaison avec les oxynitrides de silicium à fort taux d'hydrogène

5.7.1. Commentaire sur la méthode de décomposition des signaux

Il est logique que nous comparions nos résultats avec les travaux effectués auparavant dans le laboratoire [11],[77],[103] sur des matériaux très proches, les oxynitrides de silicium à fort taux d'hydrogène afin de cerner l'influence éventuelle de l'hydrogène sur les propriétés électroniques des oxynitrides. Les résultats décrits dans ces travaux antérieurs sont appuyés sur une méthode de décomposition des signaux RPE bruts qui était celle dont le Laboratoire disposait à l'époque et que nous avons depuis fait évoluer considérablement. Notre travail plus en profondeur sur la simulation des spectres RPE nous a finalement conduit à un type de décomposition des signaux bruts différent de celui employé précédemment.

Rappelons tout d'abord les résultats publiés dans [103]. La figure 71 présente le spectre de l'échantillon D16 de la série des oxynitrides fortement hydrogénés, de $O/(O+N) = 0,89$ très proche de la couche DN5 ($O/(O+N) = 0,85$). La fig. 71 indique comment le spectre après illumination a été ajusté en utilisant les quatre signaux élémentaires représentés sous le spectre total. Les caractéristiques des signaux inventoriés dans la littérature, apparentes sur les tracés expérimentaux, sont résumées dans le tableau T17.

Nom	Configuration	g - passage 0 de raie centrale	ΔH_{pp} (G) de raie centrale	écart entre raies hyperfines	
Si _{db}	$^{\circ}\text{SiSi}_3$ (pas d'H lié à Si)	2,006	5		
	$^{\circ}\text{SiSi}_3$ (H lié à Si)	2,0055	6		
Si _{db} large	mélanges de type $^{\circ}\text{SiO}_2\text{N}$, $^{\circ}\text{SiN}_2\text{O}$, $^{\circ}\text{SiSi}_2\text{N}$, $^{\circ}\text{SiSi}_2\text{O}$ etc	2,003 à 2,0043	de 13 à 23		
Centre E'	$^{\circ}\text{SiO}_3$	2,0008	2,6		
Centre K	$^{\circ}\text{SiN}_3$ (pas d'H lié à N)	2,0022	6		
	$^{\circ}\text{SiN}_3$ (H lié à N)	2,0030	13		
Centre N _b	$^{\circ}\text{NSi}_2$	2,007	13,5	74	
ONC	$^{\circ}\text{NSi}_4$	2,0036	4,5	35	
Centre N _x	radical NO ?	2,0009	3,5	structure 29	structure 76
Carbone	$^{\circ}\text{C}$	2,0029	1 à 3		

Tableau T17 : Résumé des caractéristiques apparentes sur les courbes expérimentaux pour l'ensemble des types de défauts discuté dans ce paragraphe.

Le centre E' était utilisé pour reproduire la ligne étroite centrale, le centre N_b pour reproduire les structures à 76 G, l'azote surcoordonné (ONC) pour reproduire les structures à 29G et enfin le SiDB large pour expliquer le décalage relatif à gauche et à droite de la raie étroite.

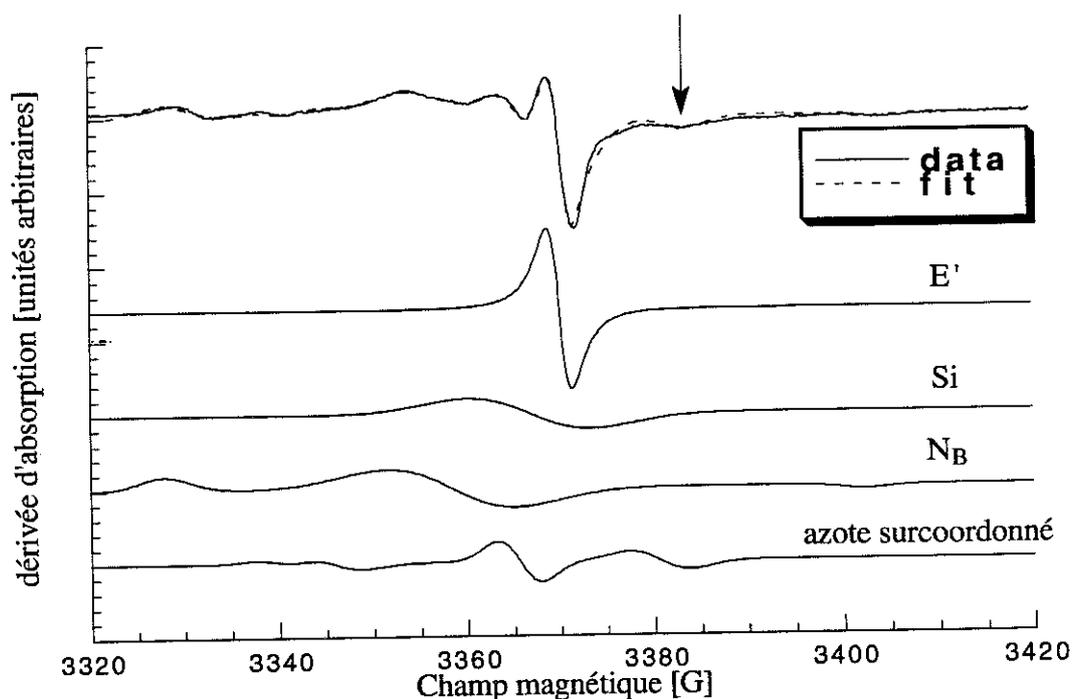


Figure 71: Décomposition du spectre complexe (bande X) de l'oxynitride fortement hydrogéné (D16, O/(O+N) = 0,89) proposée par S. Viscaino et al. [103]. Mesure à 40 K et 0,1mW de puissance micro-onde.

En fait, nos résultats en bande K de la couche DN5 ont mis en évidence des résultats contredisant cette explication. Nous avons déjà éliminé la présence du centre E' dans le spectre dans le paragraphe 5. 5. 2. présentant le nouveau centre N_x . De plus, si le centre E' et l'ONC étaient simultanément présents comme cela était proposé, comme ces deux centres ont deux valeurs différentes du passage à zéro de g pour la raie centrale, nous devrions observer un déplacement relatif en passant de la bande X à la bande K, c'est-à-dire finalement pour les parties observables du spectre brut, une variation de l'écartement en champ entre le passage à zéro de la raie centrale et la partie droite du signal ONC repérée par la flèche sur la figure 71.

Nous n'avons pas observé de glissement en champ par passage de la bande X à la bande K, ce qui nous a conduit à exclure la présence du centre ONC dans les couches.

Nous présentons enfin un dernier argument pour éliminer l'hypothèse de la présence de ONC. Après avoir réilluminé l'échantillon D16, nous avons étudié l'évolution en puissance du signal brut LESR. Les résultats sont indiqués figure 72. S'il y avait des ONC, avec une raie centrale passant à zéro à 2,0036 et une paire de raies hyperfines avec 35G, ces trois structures devraient évoluer ensemble en puissance. Or, ce que nous constatons sur la fig. 72 est la croissance d'une raie avec $g = 2,0029$ sans qu'il y ait croissance simultanée de structure hyperfine. Nous avons précédemment attribué la raie à $g = 2,0029$ au carbone.

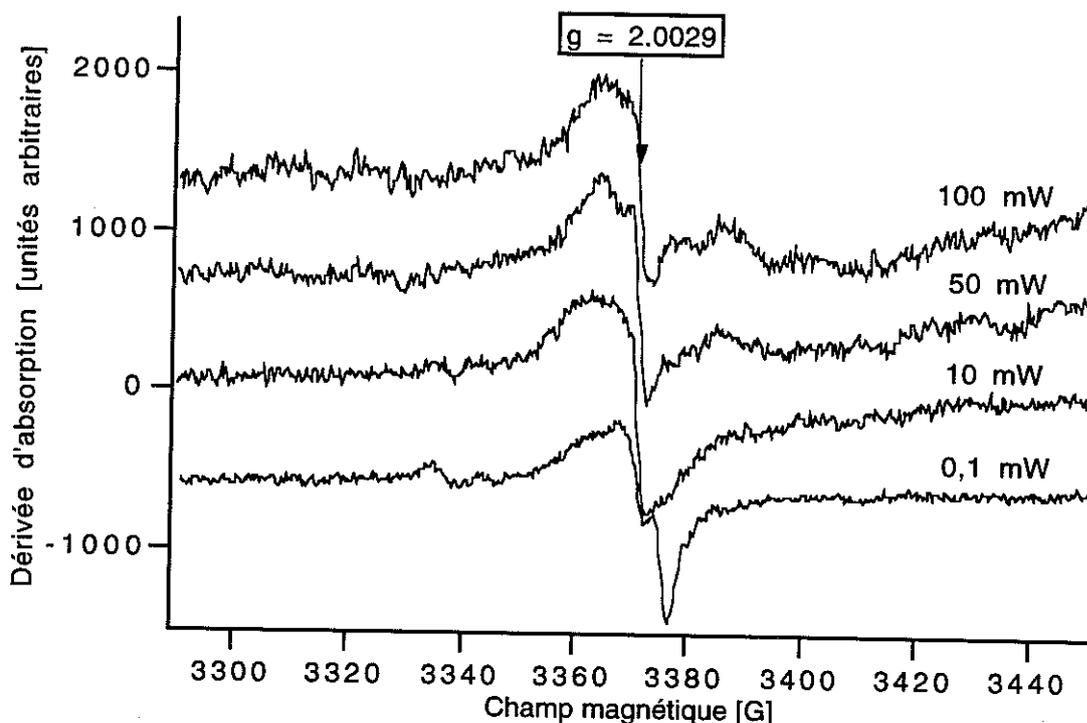


Figure 72: Spectre de l'échantillon D16 en fonction de la puissance micro-onde.

L'examen de la figure 72 montre en même temps les problèmes délicats posés par la description correcte des signaux sur l'azote. L'échantillon réilluminé donnant la Fig 72 a subi un recuit à 380 °C. Avant ce recuit, il avait donné le signal LESR présenté Fig 71. On observe que la trace à 0,1 mW de la Figure 72 (fenêtre en champ plus large) est différente par rapport à son état avant le recuit (figure 71), l'amplitude du SiDB a considérablement augmenté. Les structures à faible champ magnétique des défauts N_b et N_x restent bien visibles, par contre les structures à forts champs magnétiques sont très atténuées. Cette variation des intensités relatives est difficile à expliquer par les distributions de valeurs des constantes hyperfines, parce qu'on ne comprend pas pourquoi cette distribution éventuelle modifierait plus les signaux du côté des forts champs magnétiques ($M_I = -1$) que du côté des bas champs ($M_I = +1$).

Nous avons appliqué notre procédure de décomposition aux signaux LESR complexes des oxynitrides fortement hydrogénés, en choisissant la couche D2 qui est de composition très voisine de D16 ($O/(O+N)$ égal à 0,84 au lieu de 0,89). Nous disposons aussi du spectre en bande K de cette couche mesuré par le Dr. A. Stesmans. La figure 73 présente le spectre en bande X de D2 sur tétrasil et le signal simulé à l'aide des quatre signaux élémentaires centre N_x , N_b , Si DB et le signal du carbone dont les caractéristiques sont indiquées Tableau T18. Bien que l'ajustement ne soit pas parfait, nous remarquons qu'il reproduit toutes les structures observées expérimentalement.

La figure 74 représente le spectre de la même couche déposée sur silicium et mesuré en bande K. Il est marqué par des raies supplémentaires apparaissant comme deux doublets, celui du phosphore et deux raies centrales du quadruplet de l'arsenic provenant du substrat. Le signal attribué au carbone n'est pas observé sur ce spectre et il n'y a plus que trois types de défauts dans la couche: N_x , N_b et Si DB.

Comparons les paramètres utilisés pour la simulation des spectres des figures 73 et 74. En principe, nous devrions pouvoir reconstituer les deux spectres avec le même jeu de paramètres pour tous les défauts impliqués, dans l'ensemble c'est vrai, cependant, nous notons que certains paramètres sont différents en bande X et K. La variation la plus notable concerne la valeur de g_{\perp} du centre N_b qui passe de 2,0109 en bande X à 2,0058 en bande K, par contre l'élargissement du SiDB qui croît de 16 à 27G peut s'expliquer naturellement par le caractère de l'élargissement.

On peut expliquer ces évolutions par le fait que ces mesures en bande X et K concernent respectivement des dépôts sur tétrasil et c-Si qui sont disposés à des endroits différents dans le réacteur.

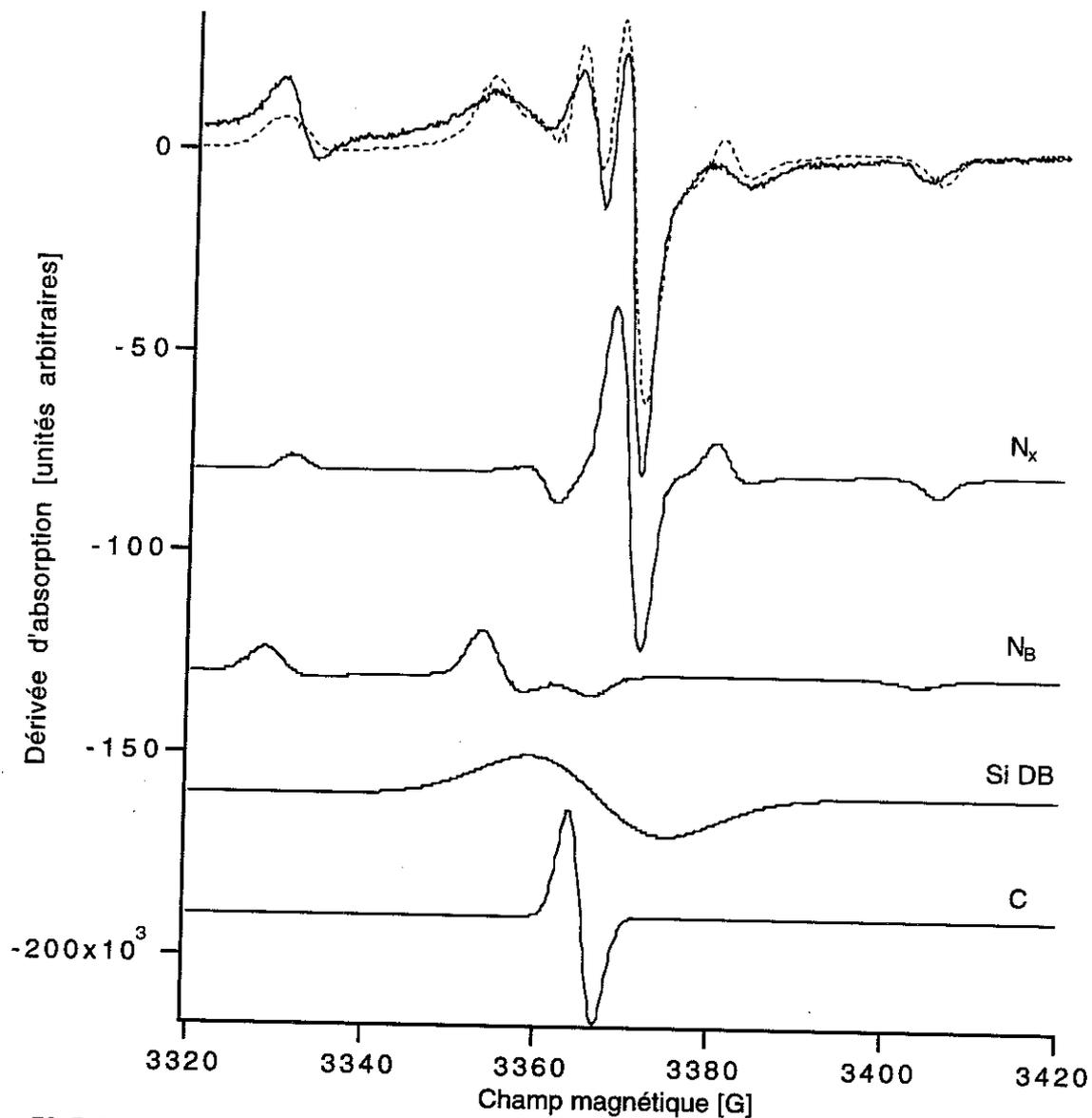


Figure 73: Décomposition du spectre en bande X de l'échantillon D2 ($O/(O+N) = 0,84$) déposé sur tétrasil. L'ajustement est représenté en pointillés. Les 4 signaux élémentaires utilisés ont leurs caractéristiques résumées Tableau T18.

caractéristiques du défaut	X band	K band
$N_x \quad g_{ }$	2,0022	2,0017
g_{\perp}	2,0007	2,0004
$A_{ }/g_{ }\beta$	37,5	38,5
$A_{\perp}/g_{\perp}\beta$	9,2	8,4
élargissement	3	3
$N_b \quad g_{ }$	2,0033	2,0033
g_{\perp}	2,0109	2,0058
$A_{ }/g_{ }\beta$	38	36,5
$A_{\perp}/g_{\perp}\beta$	1,5	4,2
élargissement	4	8
Si DB g	2,0029	2,0029
élargissement	16	27
C g	2,0036	-
élargissement	3,2	-

Tableau T18: Caractéristiques des défauts utilisées pour reproduire au mieux les spectres LESR de la couche D2.

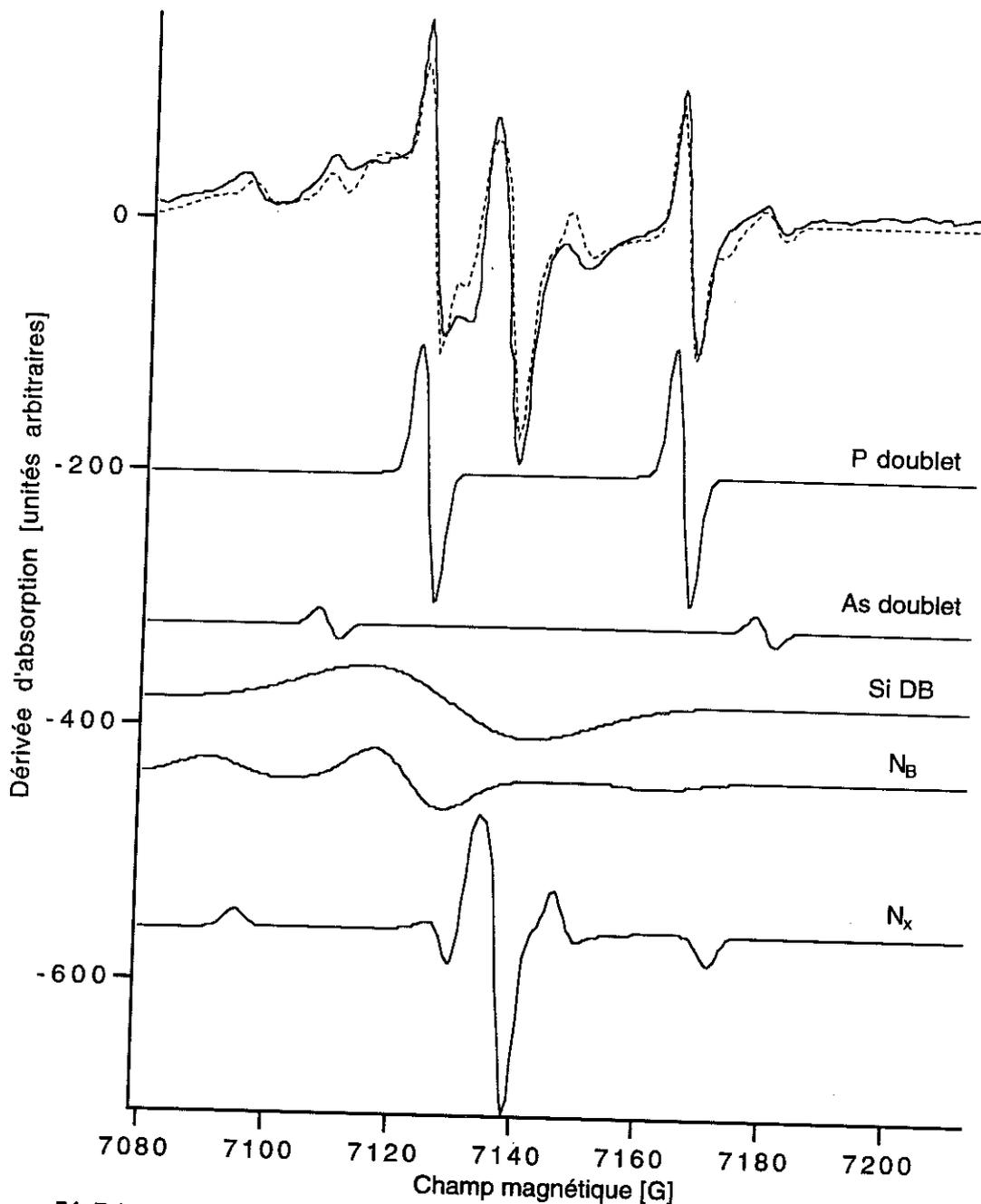


Figure 74: Décomposition du spectre en bande K de l'échantillon D2 ($O/(O+N) = 0,84$) déposé sur silicium. L'ajustement est représenté en pointillés. Les 3 signaux élémentaires des défauts présents dans la couche ont leurs caractéristiques résumées Tableau T18.

On peut aussi le faire en invoquant les imperfections de notre méthode de décomposition et la grande complexité des signaux existant dans les oxy-nitrides à fort taux d'hydrogène. En effet, si des signaux bien définis comme par exemple le doublet du phosphore dans le silicium cristallin peuvent être très bien calculés, il y a toujours un éventail de paramètres acceptable pour reproduire les signaux N_x et N_B des différents échantillons d'un seul dépôt. Les désaccords entre les ajustements et les courbes

expérimentales nous laissent enfin penser que la validité du modèle de symétrie axiale utilisé dans les calculs a des limites. En fait ce modèle qui est largement évoqué dans la littérature sur les oxynitrures est relativement simple et il faudrait peut être examiner sa généralisation dans les quatres domaines suivants :

- la distribution des paramètres dans la couche (naturellement attendue pour les solides désordonnés)
- les déviations de la colinéarité des axes principaux des tenseurs g et A (généralisation partielle de la symétrie du défaut)
- la complète asymétrie du défaut
- l'application de la théorie du désordre établi par le mouvement de l'orbitale (*slow tumbling*), les indications dans ce sens vont être discutées plus loin.

5.7.2. Comparaison des résultats de RPE dans les oxynitrures à fort et à faible taux d'hydrogène

La décomposition des signaux que nous proposons, même si elle n'est pas parfaite, conduit à diminuer le nombre de types de défauts ponctuels présents dans les **oxynitrures à fort taux d'hydrogène ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H)**. En résumé, alors que dans les travaux précédents, il était proposé, par ordre d'importance en densités et pratiquement à toutes compositions :

- Le SiDB large, le N_b , l'ONC et le centre E' (seulement si $O/(O+N) > 0,6$);

Nous proposons maintenant :

Le SiDB large, puis le N_x et le N_b en densités comparables (l'ONC et le centre E' sont éliminés).

Pour les **oxynitrures à faible taux d'hydrogène ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H)**, comme nous l'avons indiqué Figure 68, on a dans l'ordre :

- Le SiDB large, puis le N_x .

Les constatations générales qui peuvent être tirées sont :

- la quantité totale des défauts paramagnétiques (SiDB+ centres azote) révélés par illumination pour les deux familles **$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H** et **$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H** est comparable, elle est située entre 10^{18} et 10^{19} défauts/cm³ selon la composition chimique de la couche;

- le phénomène de photo-accroissement est en général plus fort (de l'ordre de 100 à 10) pour la famille **$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H** que pour **$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H** (de l'ordre de 2 à 15) essentiellement parce que le niveau des signaux DESR est au départ plus faible dans les premiers (10^{17} comparés à $5 \cdot 10^{17}$ défauts/cm³). Il faut cependant

noter qu'alors que pour $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H le photo-accroissement est plus important côté oxynitrides riches en azote (faibles gaps), pour $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H le photo-accroissement est plus important côté oxynitrides riches en oxygène (grands gaps);

- le Si DB large est le défaut prépondérant en densité pour les deux familles de matériaux;

- concernant les centres azote N_x et N_b , alors que dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H, N_x est largement dominant, par contre dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H les deux types de défauts sont trouvés avec des densités comparables. L'augmentation en taux d'hydrogène semble avoir pour conséquence l'apparition de centres N_b en plus grand nombre.

- toujours concernant les centres azote, aussi bien dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ faible H que dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H, plus on se rapproche d'une structure du matériau proche de celle de SiO_2 , plus on détecte de défauts liés à l'azote. En d'autres termes, moins il y a d'atomes d'azote dans le matériau plus le % d'atomes d'azote portant un défaut grandit (Fig. 75).

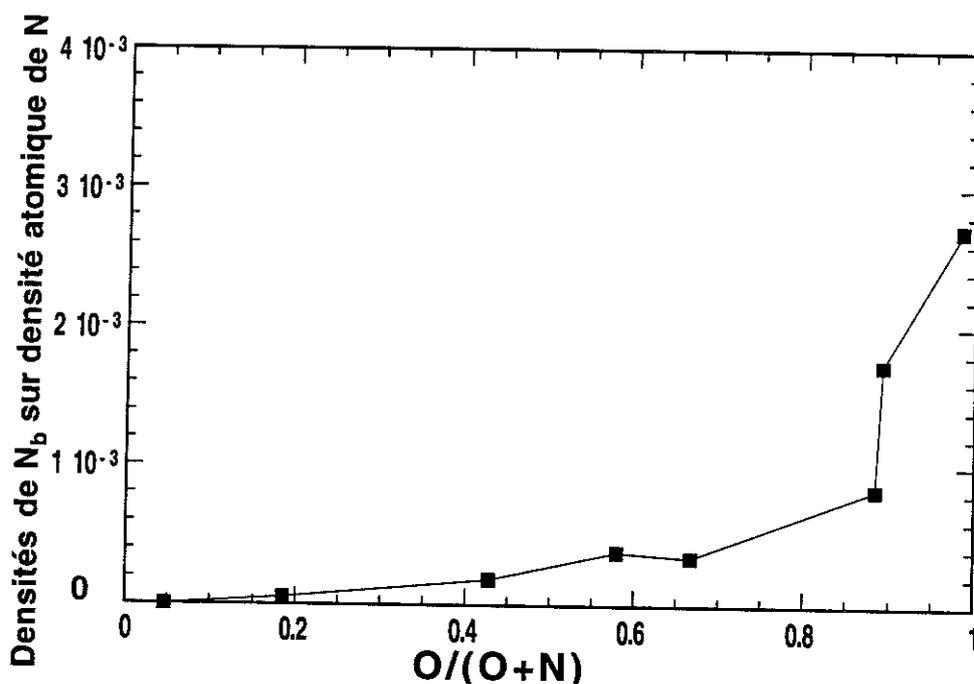


Fig. 75: Les proportions des atomes d'azote dans les sites défectueux pour les $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ fort H.

5.8. Discussion des questions ouvertes sur les défauts paramagnétiques des oxynitrides

5.8.1. Les limites du modèle de symétrie axiale

5.8.1.1 distribution des paramètres

Nous avons remarqué que les ajustements des courbes expérimentales suivent plus au moins bien les spectres mesurés. Nous sommes bien conscient du caractère limité du modèle que nous avons utilisé et nous avons d'ailleurs soulevé la question des limites de la symétrie axiale utilisée dans le calcul. Nous pensons que plusieurs améliorations pourraient être apportées dans le sens d'une généralisation de ce modèle.

La première question à examiner concerne la distribution des valeurs des paramètres entrant dans le calcul (voir annexe 3). Les fonctions de poudres (*powder shape*) que nous utilisons sont en fait déduites de l'hypothèse qu'il y a seulement variation des orientations des défauts par rapport aux axes de coordonnées du laboratoire et ne prennent pas en compte le **désordre structural** qui est une caractéristique propre aux amorphes. La similitude acceptable des courbes expérimentales et des simulations par des fonctions de poudres peut être interprétée comme une mesure de l'ordre structural local. Cependant on n'arrive pas à toujours bien reproduire les spectres expérimentaux et l'introduction de **distributions de valeurs pour les paramètres** des sites locaux semble nécessaire.

La généralisation du modèle numérique dans ce sens n'est pas compliquée, mais elle est exigeante en temps de calcul et devient difficilement utilisable sur notre ordinateur personnel. Il faut transférer les calculs sur un ordinateur plus puissant.

5.8.1.2 Symétrie et localisation de la fonction électronique correspondant au défaut

Une autre généralisation concerne la colinéarité des axes principaux des tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{A} . Nous rappelons que pour la symétrie orthorombique les tenseurs sont colinéaires, mais pour la symétrie monoclinique ou triclinique ce n'est en général pas le cas.

Dans l'étude détaillée des défauts paramagnétiques [101] les auteurs estiment la localisation de la fonction d'onde électronique en comparant avec un calcul d'orbitales atomiques selon la procédure de l'approximation Hartree-Fock. Comme il a été démontré pour une symétrie axiale [116], on passe des valeurs $A_{||}$ et A_{\perp} aux valeurs des termes

A_{iso} (partie isotrope de l'interaction hyperfine) et A_{aniso} (partie anisotrope) avec les équations suivante :

$$\begin{aligned} A_{||} &= A_{iso} + 2A_{aniso} \\ A_{\perp} &= A_{iso} - A_{aniso} \end{aligned} \quad (5 - 1)$$

Le pourcentage de localisation dans les orbitales atomiques s (a_s) et p (a_p) se calcule ensuite selon la relation :

$$\begin{aligned} a_s &= \frac{A_{iso} \text{ (valeur expérimentale)}}{A_{iso} \text{ (valeur Hartree-Fock)}} \quad 100 [\%] \\ a_p &= \frac{A_{aniso} \text{ (valeur expérimentale)}}{A_{aniso} \text{ (valeur Hartree-Fock)}} \quad 100 [\%] \end{aligned} \quad (5 - 2)$$

où les valeurs Hartree-Fock sont tabulées dans la littérature.

Pour le défaut N_b les auteurs trouvent [101] que la localisation de caractère s vaut 1% et celle de caractère p, 69%. Il reste donc 30% de "localisation" de la fonction d'onde qui ne peut pas être attribuée à des orbitales atomiques s et p seulement. Pour le défaut N_x nous trouvons les valeurs $a_s = 3\%$ et $a_p = 57\%$ ce qui conduit à une localisation de 60% dans les orbitales atomiques s et p.

Comme on vient de le voir, pour les défauts N_b et N_x **associés à l'azote**, il est difficile de décrire le centre paramagnétique avec une orbitale purement atomique car le pourcentage de localisation est loin de 100%. C'est pourquoi nous parlerons "d'orbitales moléculaires", avec la précaution d'usage car les orbitales sont dans un réseau solide. Nous remarquerons que le fait d'avoir obtenu de bons résultats, en termes de simulations, en nous appuyant sur des défauts présentant une symétrie axiale, nous permet de proposer une localisation des orbitales sur des "orbitales moléculaires" possédant ce caractère axial. C'est pourquoi nous pensons que ces défauts liés à l'azote correspondent à des "**orbitales moléculaires**" de type σ qui présentent cette symétrie axiale, alors que les orbitales de type π ne la présentent pas .

Un modèle avec une complète asymétrie du défaut, qui ne semble pas être le cas pour les signaux N_b et N_x , permettrait pourtant de tester la localisation de l'électron non apparié dans une orbitale moléculaire de type plus complexe.

5.8.1.3 La prise en compte de l'effet "slow tumbling" : rotation " aléatoire

La dernière généralisation du modèle que nous voulons discuter consiste à la prise en compte des effets du mouvement de l'orbitale occupée par un seul électron, car

nous pensons que c'est un effet au moins aussi important que l'effet résultant de la distribution des valeurs des paramètres. Il s'agit, comme nous allons l'expliquer, de l'influence sur les spectres RPE, du mouvement de l'atome porteur du défaut, en analogie avec ce qui a été observé dans les milieux liquides [106], [107].

Comment une "orbitale moléculaire" peut-elle bouger dans un réseau solide? De la même façon que l'ont décrit Schwartz et al. [114] qui ont examiné le signal RPE des molécules NO_2 piégées dans les films PECVD de SiO_2 . Sur la base des simulations numériques avec le modèle d'un mouvement de rotation, les auteurs ont conclu, que les molécules NO_2 tournent autour de l'axe parallèle à la direction O - O (figure 76).

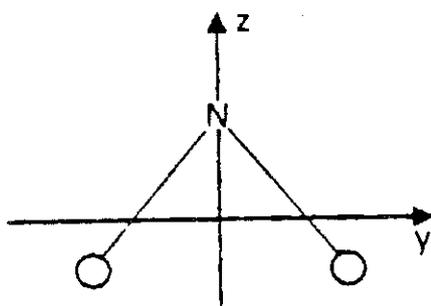


Figure 76: La description topologique de la molécule NO_2 . L'axe y représente l'axe de rotation de la molécule discutée dans [114].

Ainsi, l'azote pontant N_b présente-t-il - la même configuration topologique que celui de la figure 76. Les atomes de l'oxygène sont remplacés par des atomes de silicium reliés au réseau. Nous pouvons donc imaginer que par suite d'une configuration défectueuse où la troisième valence de l'azote n'est pas liée au réseau, il y a assez de place pour que **l'azote puisse tourner iso-énergétiquement autour de l'axe parallèle à la direction Si - Si**. Les évaluations correctes nécessitent des simulations avec les modèles numériques complexes dont nous ne disposons pas actuellement, nous ne pourrions donc pas présenter des simulations et resterons au stade des analogies avec les résultats des modèles de rotations.

La relation entre la valeur du spin nucléaire de la structure hyperfine de l'azote et la largeur de la raie spectrale correspondante est décrite dans la monographie sur les radicaux nitroxyde [106]. La raie hyperfine du côté champ fort est élargie et d'amplitude atténuée (figure 77) par rapport à la raie du côté champ faible.

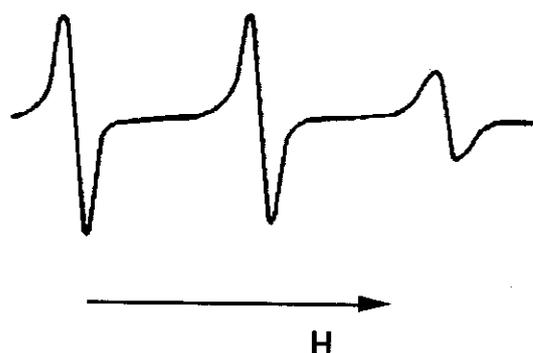


Fig. 77: L'effet de l'élargissement de la raie côté champ magnétique fort pour une molécule en rotation rapide. La raie est apparemment plus petite, mais sa double intégrale reste inchangée à cause de sa plus grande largeur.

Cet effet nous rappelle ce que nous avons systématiquement observé pour les défauts N_b et N_x avec une raie hyperfine côté fort champ atténuée.

Un autre effet étudié est l'influence du temps de corrélation τ_r (caractérisant la rapidité du mouvement) sur la forme du spectre du radical nitroxyde. Nous présentons la figure 78 publiée par Polnaszek et al. [115] où les courbes sont calculées pour le même défaut, mais avec différents temps de corrélation. On observe la transformation du caractère du spectre accompagnée par la disparition des structures séparées par environ 70 G, quand le temps de corrélation τ_r diminue, c'est-à-dire quand le mouvement devient plus rapide.

Ce spectre présente beaucoup de similarités avec notre centre N_x , par ses 5 structures, par leurs écartements, par les paramètres hyperfins caractéristiques et par la dissymétries des structures hyperfines qui systématiquement sont atténuées à haut champ par rapport à celles à bas champ.

5.8.2. Proposition d'un modèle pour le centre N_x : le radical nitroxyde

Sur la base des similarités indiquées plus haut, nous proposons que le centre N_x corresponde au radical nitroxyde $N-O\cdot$ situé dans une configuration de pont entre deux atomes de silicium du réseau amorphe.

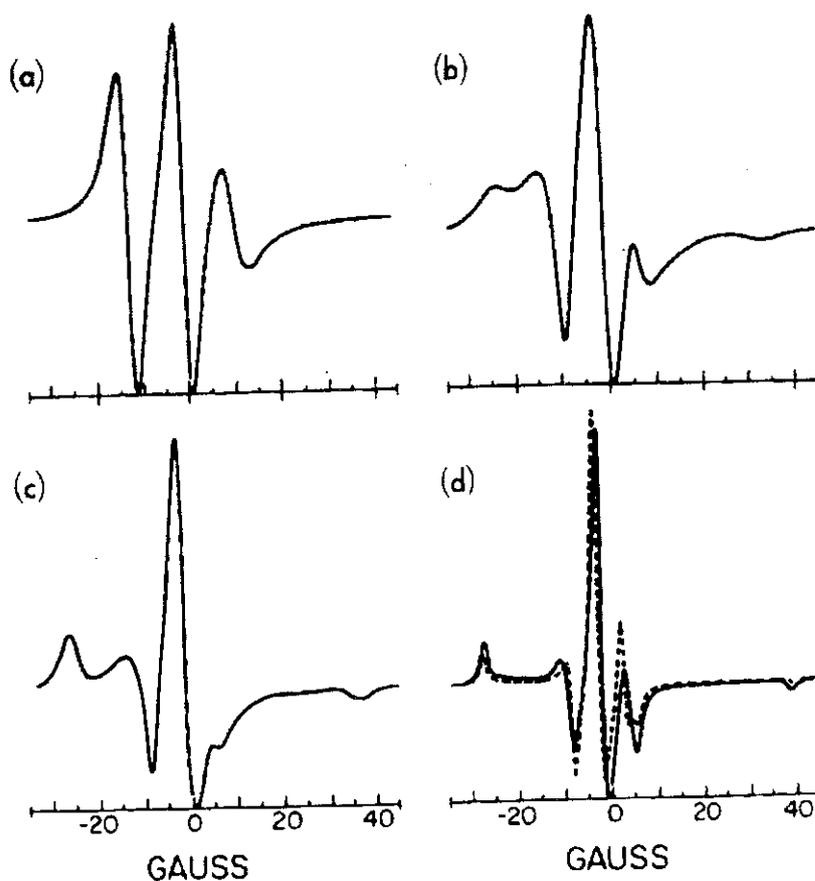


Fig. 78: L'influence du temps de corrélation croissant sur la forme de spectre du radical nitroxyde pour : (a) $\tau_r = 3 \cdot 10^{-9}$ s, (b) $\tau_r = 1 \cdot 10^{-8}$ s, (c) $\tau_r = 3 \cdot 10^{-8}$ s, (d) $\tau_r = 3 \cdot 10^{-7}$ s. La ligne en pointillés représente la limite rigide, c'est-à-dire la forme des poudres.

5.8.3. La réversibilité après illumination, avons-nous créé des défauts?

L'augmentation de la densité de défauts paramagnétiques observée dans les couches après une procédure d'illumination UV pose, comme nous l'avons déjà rapidement indiqué chap. 5.1.3., une question fondamentale : avons-nous affaire à un simple changement d'état de charge de défauts amphotères déjà existant dans la couche ou avons-nous produit de nouveaux défauts, n'existant pas avant la procédure d'illumination? Cette question reste toujours le centre de discussions controversées.

Pour répondre à cette question, Warren et al. [110] ont utilisé des structures Métal, nitrure de Si, Semiconducteur. Ils ont mesuré par la capacité en fonction de la tension (C(V)) les quantités de charges dans l'isolant avant et après injections successives d'électrons et des trous et ils les ont comparées avec la densité de défauts paramagnétiques. D'autres mesures par RPE du nitrure de silicium avant et après illumination ont donné les densités de défauts induites par les photons UV. Ils ont conclu

6. Synthèse et conclusion

Nous avons mis au point une nouvelle procédure pour préparer les oxynitrides de silicium faiblement hydrogénés avec les trois gaz SiH_4 , N_2O et N_2 dilués dans l'hélium. Dans ces couches minces isolantes amorphes, la concentration en hydrogène reste, pour toutes compositions entre l'oxyde et le nitrure de silicium, dans la limite de 10% atomiques.

Nous avons préparé une première série de matériaux avec une dilution d'hélium fixée à 50 et une variation du rapport $\frac{\text{N}_2\text{O}}{\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2}$ qui nous a permis d'obtenir un éventail de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ compris entre 0,04 et 0,85. Nous avons ensuite examiné l'effet de la dilution des gaz en variant le débit de l'hélium, les débits des autres gaz étant maintenus constants, entre un dépôt sans dilution et une valeur supérieure aux conditions standards du dépôt.

Nos matériaux de référence concernant le contenu d'hydrogène étaient les oxynitrides fortement hydrogénés, préparés à partir de SiH_4 , N_2O , et NH_3 avec ou sans présence d'hélium, dans lesquels la concentration en hydrogène atteint $\approx 25\%$ pour les compositions $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,4$.

6.1. Incorporation d'hydrogène et densité des matériaux

Le premier élément majeur concerne l'effet considérable de **diminution de l'hydrogène** dans les couches de compositions $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,6$. Pour les couches riches en oxygène, la décroissance est moins importante, la concentration d'hydrogène diminue en fonction de la composition dans les deux familles, mais elle reste pourtant inférieure dans les oxynitrides faiblement hydrogénés.

Le second élément majeur concerne la différence de **nature de l'incorporation de l'hydrogène** entre les deux familles.

Dans les oxynitrides hydrogénés, l'incorporation d'hydrogène se produit principalement sous forme de liaisons N-H. Cela conduisait à des caractéristiques structurales, qui pour les nitrures de silicium sont différentes de celles du nitrure stoechiométrique LPCVD où l'unité dominante est le groupement N-Si₃. Pour les oxynitrides fortement hydrogénés avec des liaisons N-H, on peut structurellement assimiler les groupements Si-NH-Si aux groupements Si-O-Si des oxydes et finalement

le matériau le "plus nitruré" est loin de ressembler à un nitrure.

Dans les oxynitrures faiblement hydrogénés comparés aux fortement hydrogénés, ce sont les densités de liaisons N-H qui ont très fortement diminué, par contre on y trouve des densités de liaisons Si-H plus fortes mais qui restent toutefois minoritaires. Il doit en résulter un changement structurel sur lequel nous ne pouvons qu'émouvoir des hypothèses.

Une des importantes caractéristiques des matériaux est la résistance aux attaques chimiques reliée à la densité des couches. Les couches poreuses ou de faible densité s'attaquent en général relativement vite, tandis que les couches densifiées résistent aux influences chimiques. Les résultats que nous avons obtenus sont conformes à l'idée de base sur le rôle de l'hydrogène. Les vitesses d'attaque pour les couches faiblement hydrogénées donnent une évolution avec la composition chimique conforme à ce qu'on attend, pour les couches les plus nitrurées, les valeurs sont largement au-dessous des valeurs pour les couches hydrogénées et cela paraît très clairement relié à la forte diminution de la densité des liaisons N-H. Cependant, si la vitesse d'attaque n'était fonction que de la densité de N-H, on ne pourrait pas comprendre les résultats obtenus avec la variation du taux de dilution et les évolutions simultanées : augmentation du taux de dilution, diminution de la vitesse d'attaque, hydrogène total dans la couche constant, diminution de [Si-H] et augmentation de [N-H]. Des mécanismes plus complexes sont vraisemblablement en jeu.

C'est pourquoi, bien qu'on puisse penser que la diminution de la densité d'hydrogène total conduit à une augmentation de la densité du matériau, cependant il faut remarquer que l'augmentation de la densité de liaisons Si-H est un facteur qui agit plutôt dans le sens inverse de l'augmentation de la densité. En l'absence de mesures spécifiques, nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur la nature de l'évolution de structure intervenue entre les oxynitrures à fort taux d'H et les oxynitrures à faible taux d'H. Tout au plus pouvons-nous dire que l'élargissement observé de la bande SiON est un signe de l'augmentation générale du désordre dans les oxynitrures faiblement hydrogénés.

6.2 Défauts paramagnétiques

Les études de RPE, qui ont constitué notre principal centre d'intérêt, ont donné des informations sur les défauts paramagnétiques dans les couches. Nous avons effectué les mesures RPE à basse température sur les échantillons soit "tel quel" après le dépôt soit

ayant subi une saturation de leur signal RPE par une illumination VUV. Nous avons trouvé que l'illumination ne modifie pas la forme des signaux et n'affecte que leur amplitude, le facteur multiplicatif de photo-accroissement des centres paramagnétiques évolue de 2 à 16.

Nous avons trouvé **deux types de défauts dans les oxynitrides faiblement hydrogénés**, un défaut ponctuel lié au silicium, le SiDB et un défaut relié à l'azote, nous avons proposé le radical nitroxyde NO.

Deux situations se présentent pour les échantillons illuminés :

- Côté oxynitrides riches en azote ($O/(O+N) < 0,4$), le SiDB est seul ou très largement dominant, augmentant de $1 \cdot 10^{18}$ défauts/cm³ à $9 \cdot 10^{18}$ défauts/cm³. A titre de comparaison, dans les oxynitrides fortement hydrogénés et dans cette zone de composition, les SiDB également seuls ou largement dominants, avaient été trouvés à des densités quasi constantes de 10^{19} défauts/cm³.

- Côté oxynitrides riches en oxygène ($O/(O+N) > 0,6$), les spectres des couches sont caractérisés par une grande complexité qui provient de la superposition de plusieurs signaux ayant une structure hyperfine et des formes spécifiques des raies des matériaux amorphes. Nous avons mis au point un modèle numérique de simulation des spectres qui prend en compte une symétrie axiale des défauts et respecte les caractéristiques des milieux amorphes concernant l'orientation aléatoire des défauts. Nous avons ainsi mis en évidence un nouveau signal superposé au SiDB, **qui n'avait jamais été mentionné dans les oxynitrides de Si**, et que nous avons provisoirement intitulé signal N_x avant de proposer l'explication par le signal nitroxyde NO. La densité de centres nitroxydes n'est pas détectable côté nitride, elle augmente avec $O/(O+N)$ et atteint $9 \cdot 10^{17}$ défauts/cm³ pour la composition la plus oxydée de notre série d'échantillons.

Cette méthode de simulation des spectres appliquée aux **oxynitrides à fort taux d'hydrogène** met en évidence la présence d'un deuxième centre lié à N, le centre N_b qui est une liaison pendante sur l'azote pontant sous-coordonné.

Dans les oxynitrides à fort taux d'hydrogène riches en oxygène ($O/(O+N) > 0,6$), il existe donc trois types de défauts ponctuels, le SiDB et les centres N_b et Nitroxyde, en proportions équivalentes mais avec de plus faibles densités que SiDB.

Le photo-accroissement des défauts paramagnétiques peut être caractérisé par deux types de comportement : les défauts sur l'azote sont pleinement réversibles, c'est-à-dire une illumination VUV à l'énergie comparable au gap révèle les défauts qui peuvent être ensuite "effacés" par un recuit à la température du dépôt (380 °C); par contre

les défauts sur silicium sont seulement partiellement réversibles car, après un tel recuit, une certaine quantité de défauts restent observables à un niveau plus élevé qu'avant illumination.

Deux points demeurent inexplicables.

Tout d'abord l'"anomalie" observée pour le signal Nitroxide avant illumination; l'allure de sa dérivée, sans observation d'une partie de la structure hyperfine à 76 G, est différente des signaux enregistrés après illumination. Nous avons proposé, sans aucun calcul, d'expliquer cette différence par un modèle introduisant des distributions de valeur hyperfine ou un modèle faisant intervenir la modification des signaux par le mouvement de l'orbitale de la liaison pendante.

Ensuite les effets de la dilution par l'hélium. Pour la composition chimique $O/(O+N) > 0,6$, nous avons trouvé qu'en augmentant la dilution He, H total restant constant, [Si-H] diminuait, [N-H] augmentait, SiDB diminuait et le centre Nitroxide augmentait. Ces évolutions sont clairement en contradiction avec deux grandes tendances générales que nous énonçons maintenant après analyse des mesures sur les couches à taux d'hydrogène différent .

En résumé, **la diminution de l'hydrogène total** incorporé dans les couches par passage de la série **fortement hydrogénée** à la série **faiblement hydrogénée** est, du point de vue des défauts ponctuels :

- pour $O/(O+N) < 0,4$, reliée avec l'effet de diminution de la densité de SiDB alors que [N-H] a très fortement diminué et [Si-H] légèrement augmenté;
- pour $O/(O+N) > 0,6$, reliée avec peu d'effet sur SiDB et la disparition (transformation?) totale des centres N_b au profit des centres Nitroxides.

Annexes

Annexe 1 Réacteur PECVD et les substrats

1. Panneau de distribution des gaz

Les bouteilles de gaz sont disposées dans des armoires à l'épreuve du feu et maintenues sous aspiration d'air permanente. Chaque ligne de gaz est pourvue, d'amont en aval, d'une vanne d'isolement à soufflet manuel, d'un filtre, d'un manomètre détenteur, d'un clapet anti-retour, d'un MFC (Mass Flow Controller), d'une vanne pneumatique avec son électrovanne de commande. Les installations sont parfaitement étanches à cause de l'utilisation de Silane pur. En effet, au moindre défaut d'étanchéité, l'air ambiant pénètre dans les canalisations et réagit avec le silane pour former une poudre de silice particulièrement polluante nécessitant ensuite des nettoyages délicats, surtout au niveau des débitmètres.

Nous donnons ici l'inventaire des lignes de gaz utilisées pour les dépôts d'Oxynitride de Silicium en précisant les valeurs maximales d'ouverture des débitmètres disponibles. Ces gaz contiennent très peu d'impuretés (purs à 99,99 %) :

- N_2O avec MFC 2000 sccm ou 100 sccm (standard cubic centimeters per minute),
- O_2 avec MFC 10 sccm,
- N_2 avec MFC 2000 sccm et MFC 200 sccm,
- SiH_4 (ou SiH_4 / He) avec MFC 200 sccm,
- He avec MFC 2000 sccm.

2. La chambre de dépôt

L'enceinte est un tube en quartz de 176 mm de diamètre, avec une porte avant équipée de sécurité à la fermeture. L'arrivée du mélange gazeux se fait par l'avant, l'évacuation par l'arrière à travers le système de pompage.

3. Le système de pompage

Les gaz sont aspirés à l'aide d'une pompe **primaire à palettes** Alcatel série chimiste, modèle 2063 C (60 m³/h) et d'une pompe de **type Roots**.

Le rack de liaison du tube en quartz au groupe de pompage comprend :

- une ligne de pompage principal,
- une vanne pneumatique d'isolation,
- un circuit de pré-pompage à faible section, pour commencer à vider l'enceinte très lentement, évitant ainsi des contraintes sur la chambre ou sur le groupe de pompage lui-même,
- une ligne d'accès à l'évent pour raisons de sécurité.

4. La zone thermique

Des éléments chauffants de puissance 10 kW assurent la montée en température du tube en quartz et réalisent une zone plate de 600 mm. La **régulation en température** est contrôlée par trois thermocouples répartis sur trois zones indépendantes (handle, center, source). En cas de dépassement de température, deux thermocouples de sécurité commandent l'arrêt de l'alimentation générale.

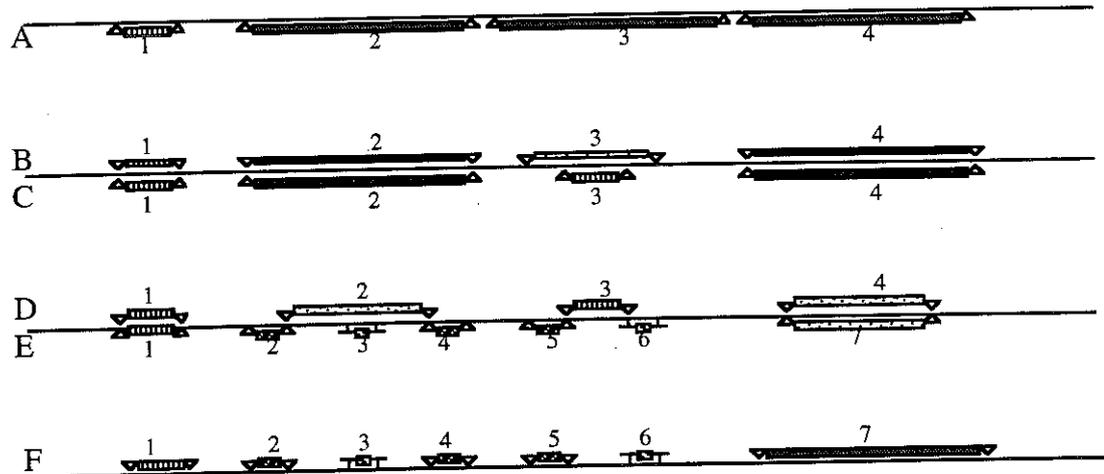
5. Le suscepteur

Quatre **plaques en graphite**, disposées **verticalement** et maintenues **parallèles entre elles**, constituent le support des échantillons (figure A1-1). Ceux-ci sont maintenus par des ergots d'espacement variable adaptés à leur épaisseur.

Les plaques sont reliées alternativement aux électrodes du générateur RF qui fournit l'énergie nécessaire à la réalisation du plasma gazeux. La faible température et la localisation du plasma empêchent les dépôts sur le tube en quartz.

6. Le générateur R.F.

Le générateur de tension radio-fréquence est de type ADDAX G 1050 V2 (AET). Pour une adaptation de charge correcte (l'impédance de charge est fonction de la nature du mélange gazeux), la puissance disponible peut varier de 0 à 300 Watts. Les signaux de tension, dont la fréquence est ajustable de 20 à 50 KHz, ont une forme de type créneau d'amplitude maximum de l'ordre de 500 Volts.



LEGENDE

Fig. A1-1: Vue de dessus sur le chariot porte échantillon appelé le suscepteur.

7. Pilotage et contrôle des procédés

L'unité à microprocesseur Mypro permet de réaliser des **programmes de pilotage automatique** pour travailler efficacement et en toute sécurité. Au cours de la programmation des procédés, puis de leur exécution, nous avons accès aux fonctions suivantes :

- débit et rampe de gaz,
- ouverture des vannes,
- température et profilage,
- vide et régulation du vide,
- intensité du plasma,
- surveillance des paramètres,
- affichage des retours consignés,
- gestion des sécurités et des interdictions,
- sauvegarde des paramètres température et procédé sur carte digitale,
- protection contre les coupures de courant,
- impression des événements, des programmes, des tables de température.

8. Substrats

Nous faisons ici l'inventaire des différents substrats en donnant leur nom abrégé, leurs caractéristiques et les techniques expérimentales qui ont rendu leur utilisation nécessaire :

- **Si2F** : silicium monocristallin, poli double face, 500 μ m d'épaisseur; surface utilisée: 1/4 de plaquette de diamètre 2 pouces

Techniques: ellipsométrie, IR, RBS, ERDA.

- **tétrasil** : silice synthétique tétrasil A, très pure (1000 ppm OH), dimensions 15 x 4 x 1 mm

Techniques: RPE et RPE sous lumière

- **CaF₂** : fluorure de calcium, matériau à grand gap optique (\approx 11 eV), dimensions 18 x 10 x 1 mm

Techniques : mesures d'absorption optique dans l'UV lointain

- **Moly** : molybdène en feuille, épaisseur 25 μ m, dimensions 70 x 70 mm
technique: obtention d'oxynitride sous forme de poudre pour RPE (projet)

Annexe 2 Les procédures d'ajustement (fit) et de simulation numérique

Dans nos simulations des courbes expérimentales, nous avons utilisé l'environnement graphique du logiciel **Igor** (*Interactive Graphical Operations for Research*) qui permet de faire des ajustements (fits) avec utilisation de fonctions complexes définies par l'utilisateur.

Nous avons défini les fonctions de type convolution, comme la fonction de voigt, la fonction de poudre pour la raie Zeeman à symétrie axiale et la fonction de complète asymétrie. Nous avons aussi défini la fonction mathématique calculant toutes les raies hyperfines du défaut présentant la symétrie axiale. Cependant cette fonction, trop complexe, n'a pu être utilisée avec la procédure Igor d'ajustement automatique et elle a seulement été utilisée pour le calcul des courbes à partir de paramètres donnés avec une recherche d'ajustement par calculs successifs relancés manuellement. Nous reparlerons de cette fonction et de l'ajustement par des raies hyperfines dans l'annexe 3.

Pour pouvoir travailler avec les fonctions de type convolution, il faut d'abord créer un vecteur de données (en terminologie d'Igor une "wave") auxiliaire avec le nom **ConvF**. Il est préférable d'utiliser des nombres impairs pour le nombre de points de **ConvF** pour pouvoir centrer l'intervalle de sommation au maximum des fonctions, ce qui donne des résultats bien symétriques. Le nombre des points de cette "wave" détermine la précision du calcul (en fait il détermine le nombre de divisions de l'intervalle de la sommation, le "pas" de la sommation). Un nombre trop élevé donne des temps de calcul considérables, par contre un nombre trop petit peut produire un "artefact" de calcul qui prend la forme d'un battement, surtout pour la convolution de deux fonctions présentant des largeurs très différentes. Pour les fonctions lisses comme une lorentzienne et une gaussienne, un nombre de 20 donne de bons résultats.

Dans les procédures qui calculent les formes des poudres, il y a une particularité: l'introduction d'une constante qui empêche le rapprochement des points de l'axe du champ magnétique d'un point de la singularité. En effet, un rapprochement trop important provoquerait la divergence des chiffres et le débordement des chiffres à virgule flottante. La surface du pic d'absorption enlevée à cause de la constante de limitation reste négligeable pour les signaux rencontrés dans nos échantillons, c'est-à-dire pour les signaux de largeur supérieure à 1G.

Pour les procédures incluant les distributions des paramètres il faut en plus définir le nombre **NDistr** des points de l'échantillonnage de la fonction de distribution. Pour le cas des oxy-nitrides de silicium nous avons supposé une distribution gaussienne

des valeurs, mais cette distribution peut être changée facilement par simple appel d'une autre fonction.

Annexe 3 Le calcul des spectres d'un matériau amorphe avec une symétrie axiale du défaut

La procédure que nous avons mise au point est basée sur les expressions analytiques (4 - 58) et (4 - 59), déduites dans la limite d'un calcul de perturbation au premier ordre. Elle peut donc s'appliquer à toutes sortes de signaux appartenant à des défauts paramagnétiques dans les amorphes et les poudres qui présentent les caractéristiques suivantes:

- les raies spectrales du signal sont de type Zeeman et hyperfine uniquement
- le défaut a la symétrie axiale avec les axes principaux des tenseurs g et A colinéaires
- le mécanisme d'élargissement des raies est indépendant de l'angle θ entre l'axe du défaut et la direction du champ magnétique
- la fonction d'élargissement est représentée par une gaussienne ou une autre fonction facilement choisie.

Pour simuler les courbes expérimentales en utilisant le logiciel **Igor** il faut d'abord appeler un macro de préparation créé dans le but de générer les "waves" auxiliaires pour mémoriser les courbes intermédiaires de calcul.

La procédure elle même calcule dans un premier temps le champ magnétique en fonction de l'angle $\theta - H(\theta)$ et l'amplitude du signal en fonction de l'angle $\theta - S(\theta)$ pour chacune des raies spectrales. Puis elle recherche si les raies ont une singularité supplémentaire et décide éventuellement de son type pour calculer correctement les formes. En utilisant les fonctions $H(\theta)$ elle recherche la valeur de θ , qui donne un H le plus proche d'une valeur de champ magnétique donnée. Avec cette valeur de θ est ensuite reconstituée la forme des signaux en fonction du champ magnétique. Ces signaux sont enfin convolués numériquement avec la fonction d'élargissement.

Comme nous l'avons déjà dit, il est nécessaire de calculer les fonctions $S(\theta)$ avec des expressions analytiques en donnant à θ un certain nombre de valeurs et en calculant le $S(\theta)$ correspondant. Ce calcul ne pourra être mené aux points de singularité $\theta = \pi/2$ (les valeurs perpendiculaires) et aux points de singularité supplémentaire car il y aurait divergence numérique. La position des singularités étant a priori imprévisible, il peut se produire une coïncidence entre l'échantillonnage de l'angle θ et la position d'une singularité. On évitera ce problème par la limitation du rapprochement à la valeur $\theta = \pi/2$ et par la limitation de la fonction $S(\theta)$ pour les autres valeurs. Les surfaces des pics d'absorption qui sont supprimées par cette limitation sont négligeables pour un

échantillonnage de l'angle θ raisonnable, et on peut augmenter la précision du calcul par l'augmentation du nombre des points d'échantillonnage de l'angle θ .

La procédure d'ajustement par "Igor" n'est plus utilisable avec cette procédure complexe. Nous avons modifié la syntaxe de la procédure écrite Igor et nous l'avons transcrite en langage Think C. Nous avons ensuite attaché cette procédure de calcul au logiciel d'ajustement des données expérimentales sur Macintosh créé au laboratoire de basses températures CRTBT de Grenoble par L. Puech et ses collaborateurs et nommé Manip6.6. A chaque itération, on calcule numériquement la fonction et ses dérivées partielles pour que la procédure d'ajustement puisse déterminer les meilleures directions de changement des paramètres.

Il s'agit en fait d'un ajustement nonlinéaire de type

$$\text{Fit}(H) = a_1 S(g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, A_{\perp}; H) + a_2 F_G(g, \Delta H_{pp}; H) \quad (\text{A4} - 1)$$

où a_1 et a_2 sont les coefficients linéaires, la fonction $S(H)$ représente la forme des poudres construite selon la procédure décrite précédemment, la fonction $F_G(H)$ représente la fonction gaussienne pour ajuster les défauts isotropes sans structure hyperfine et les paramètres g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp} et g , ΔH_{pp} sont les coefficients nonlinéaires avec la signification couramment utilisée dans le texte.

Annexe 4 La résonance paramagnétique électronique

1.1. Principe du spectromètre

Nous décrivons ici le principe d'un spectromètre de RPE à l'aide de la figure A4-1.

Le champ magnétique \vec{H}_0 (source de l'effet Zeeman) est assuré par un électro-aimant. Dans cette zone de champ uniforme se trouve une cavité résonnante dans laquelle on place l'échantillon à étudier. Un klystron génère le rayonnement électromagnétique hyperfréquence (champ tournant \vec{H}_1) qui se propage à travers un guide d'onde jusqu'à la cavité résonnante (chemin 1). Le spectromètre est conçu pour déceler la variation de la puissance électromagnétique réfléchiée par la cavité (chemin 2); un circulateur permet de diriger l'onde hyperfréquence incidente vers la cavité et l'onde réfléchiée vers un détecteur (dans notre cas une diode Schottky).

Il est plus commode de faire varier le champ statique \vec{H}_0 (variation du courant qui passe dans les bobines de l'électro-aimant) que la fréquence du klystron; c'est pourquoi la fréquence est fixée tandis que l'on balaie le champ de part et d'autre du champ de résonance.

L'échantillon est placé dans la zone de fort champ magnétique \vec{H}_1 . La cavité (+ l'échantillon) définit la fréquence ν_0 de l'onde électromagnétique pour laquelle il y a adaptation des impédances. Pour cette fréquence, toute la puissance (ou presque) de l'onde incidente est absorbée par la cavité et dissipée dans ses parois. Le détecteur ne reçoit pas de puissance réfléchiée.

Le système est réglé de telle sorte que les conditions d'adaptation des impédances soient vérifiées ce qui définit un niveau de référence. On peut alors commencer le balayage en champ. Lorsque celui-ci atteint la valeur qui satisfait la condition de résonance, par exemple $h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$, l'échantillon absorbe l'énergie de l'onde incidente. L'impédance de la cavité change, l'adaptation n'est plus réalisée et une partie de la puissance incidente est réfléchiée vers le détecteur.

1.2. Rôle de la modulation du champ statique

La modulation du champ magnétique dit "statique" \vec{H}_0 par un champ parallèle d'amplitude négligeable par rapport à l'amplitude de \vec{H}_0 a deux buts. Elle convertit les

signaux presque statiques, à cause de la variation du champ magnétique \vec{H}_0 très lente, en signaux alternatifs (la fréquence de modulation est typiquement 100 kHz), qui peuvent être amplifiés et traités plus facilement. On applique ainsi la technique de détection synchrone (en anglais "lock-in"), qui permet d'augmenter considérablement la sensibilité du spectromètre. Le deuxième avantage de la détection synchrone consiste dans le fait qu'on détecte la dérivée de l'absorption, beaucoup plus sensible aux petites variations du signal par rapport à l'absorption.

1.3. Mesures à basse température

L'épaisseur des couches d'Oxynitride que nous allons étudier est très faible (quelques milliers d'Angströms). Nous ne disposons par conséquent que d'une petite quantité de matière pour effectuer nos mesures de RPE. En outre, rappelons que ce type de matériaux contient, a priori, peu de défauts de structure. C'est du moins l'une des propriétés que l'on attend dans un objectif d'applications technologiques.

L'intérêt du travail en RPE à basses température consiste en l'augmentation de la différence de population des niveaux. Comme il est montré par Ch. Kittel [A2-1] la population relative des niveaux électroniques dépend du rapport B / T , où B est l'induction du champ magnétique et T est la température absolue. La valeur du champ magnétique possible est donnée par la condition de résonance et dépend de la bande micro onde utilisée. Pour un spectromètre il est pratiquement impossible de changer la bande micro onde, parce qu'il est en fait conçu pour une bande fixe (la bande hyperfréquence et la longueur d'onde associée dépendent des dimensions des guides d'onde, de la cavité résonnante et par conséquent de l'échantillon).

La température de l'échantillon peut être contrôlée relativement facilement par l'intermédiaire d'un cryostat introduit dans la cavité résonnante. Nous utilisons un cryostat à aspiration de l'hélium liquide. La plupart de nos spectres sont mesurés à 20 K, valeur de température facilement accessible et reproductible avec ce type de cryostat, qui a donné en même temps des signaux de rapport signal / bruit acceptables. Nous avons mesuré certains spectres à 5 K, mais pour cette température on rencontre les problèmes de la stabilité et de la mesure de cette température.

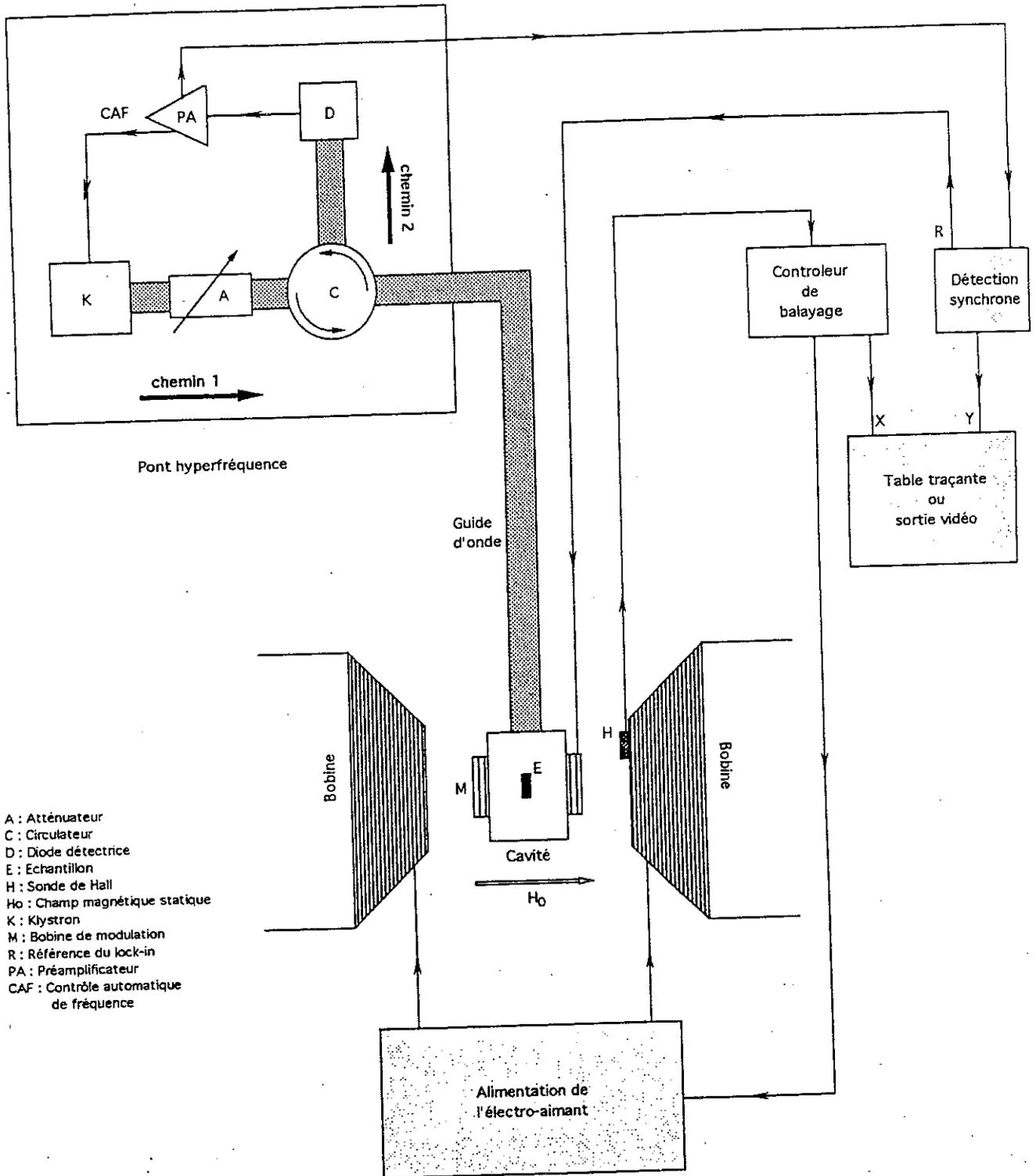


Fig. A4-1: Principe du spectromètre RPE.

Annexe 5 Systèmes d'unités

Les transformations de base entre différents systèmes d'unités sont les suivantes.

système d'unités	SI	CGS (Gauss)
vitesse de la lumière - c	$2,997925 \cdot 10^8$ [ms ⁻¹]	$2,997925 \cdot 10^{10}$ [cms ⁻¹]
constante de Planck - h	$6,626196 \cdot 10^{-34}$ [Js]	$6,626196 \cdot 10^{-27}$ [ergs]
magnéton de Bohr - β	$9,274096 \cdot 10^{-24}$ [JT ⁻¹]	$9,274096 \cdot 10^{-21}$ [ergG ⁻¹]
h / β	$7,144843 \cdot 10^{-11}$ [sT]	$714,4843 \cdot 10^{-9}$ [sG]
β / h		$1,399611 \cdot 10^6$ [s ⁻¹ G ⁻¹] =
		= $1,399611$ [MHzG ⁻¹]
β / hc		$4,668598 \cdot 10^{-5}$ [cm ⁻¹ G ⁻¹]
intensité du champ magnétique - H	H [Am ⁻¹]	H [oersted]
induction du champ magnétique - B	B [T] (T = tesla)	B [G] (G = gauss)
perméabilité du vide - μ_0	$4 \pi \cdot 10^{-7}$ [Hm ⁻¹] (H = henry)	1

Entre le système SI et CGS les relations suivantes sont valables:

$$1 \text{ [oersted]} = \frac{1}{4\pi \cdot 10^{-3}} \text{ [Am}^{-1}\text{]}$$

$$1 \text{ [G]} = 10^{-4} \text{ [T]}$$

Pour un milieu de perméabilité $\mu \equiv \mu_0$ on peut écrire:

$B = \mu H$ pour le système SI, mais $B = H$ pour le système CGS.

L'espacement ΔH_i entre les caractéristiques correspondant aux valeurs respectives des composantes de tenseur hyperfin A_i est mesuré en [Gauss] sur les spectres, parfois il est désigné par A_i , mais en réalité entre les deux valeurs il y a la relation

$$|\Delta H_i| = \frac{A_i}{g_i \beta}$$

où g_i est la composante du tenseur g . Pour les composantes A_i données en [cm⁻¹] la relation de transformation au CGS s'écrit:

$$A_i \text{ [cm}^{-1}\text{]} = \frac{A_i}{h \cdot c} \text{ [CGS]}$$

Reférences

Reférences

- [1] V. S. Nguyen, Proc. Electrochem. Soc. Symposium 83-8, Ed. V. J. Kapoor, H. J. Stein, San Fransisco, California meeting, Abs n°136, J. Appl. Phys., 453 (1983)
- [2] A. Hashimoto, M. Kobayashi, T. Kamijoh, H. Takano, M. Sakuta, J. Electrochem. Soc. 133, 1464 (1986)
- [3] C. Cavallari, F. Gualandris, J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology 134, 1265 (1987)
- [4] W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, W. M. Van de Vijgert, M. F. C. Willemsen, J. Electrochem. Soc., 132, 893 (1985)
- [5] C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude-Elferink, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, M. Hendriks, J. Appl. Phys., 60, 2536 (1986)
- [6] Y. Cros, N. Jaffrezic-Renault, J. M. Chovelon, J. J. Fombon, J. Electrochem. Soc., 139 (2), 507 (1992)
- [7] J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, Y. Cros, J. J. Fombon, M. I. Baraton, P. Quintard, Sensors and Actuators, B4, 385 (1991)
- [8] J. M. Chovelon, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, (1991)
- [9] J. C. Rostaing, Thèse d'Université USTM, Grenoble (1987)
- [10] J. Michailos, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1989)
- [11] S. Viscaino, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1992)
- [12] M. Bensouda, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1989)
- [13] E. Bustarret, Thèse d'Etat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1988)
- [14] Y. Cros, S. Viscaino, W. M. Arnold Bik, F. H. P. M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J. P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejon, F. Yndurain, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns, Periodic Progress Report N° 1, Esprit Basic Research Action DESON 3247 (aout 1990)
- [15] Y. Cros, S. Viscaino, W. M. Arnold Bik, F. H. P. M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J. P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejon, F. Yndurain, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns, Periodic Progress Report N° 2, Esprit Basic Research Action DESON 3247 (juillet 1991)
- [16] Y. Cros, S. Viscaino, W. M. Arnold Bik, F. H. P. M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J. P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejon, F. Yndurain, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns, Final Report, Esprit Basic Research Action DESON 3247 (juin 1992)
- [17] J. Krautwurm, Stage de DEA Microélectronique l' UJF Grenoble (1991)
- [18] Lin I, L. W. Ting, Appl. Phys. Lett. 53 (21), 2030 (1988)
- [19] G. Lucovsky, D. V. Tsu, J. Non-Cryst. Solids 90, 259 (1987)

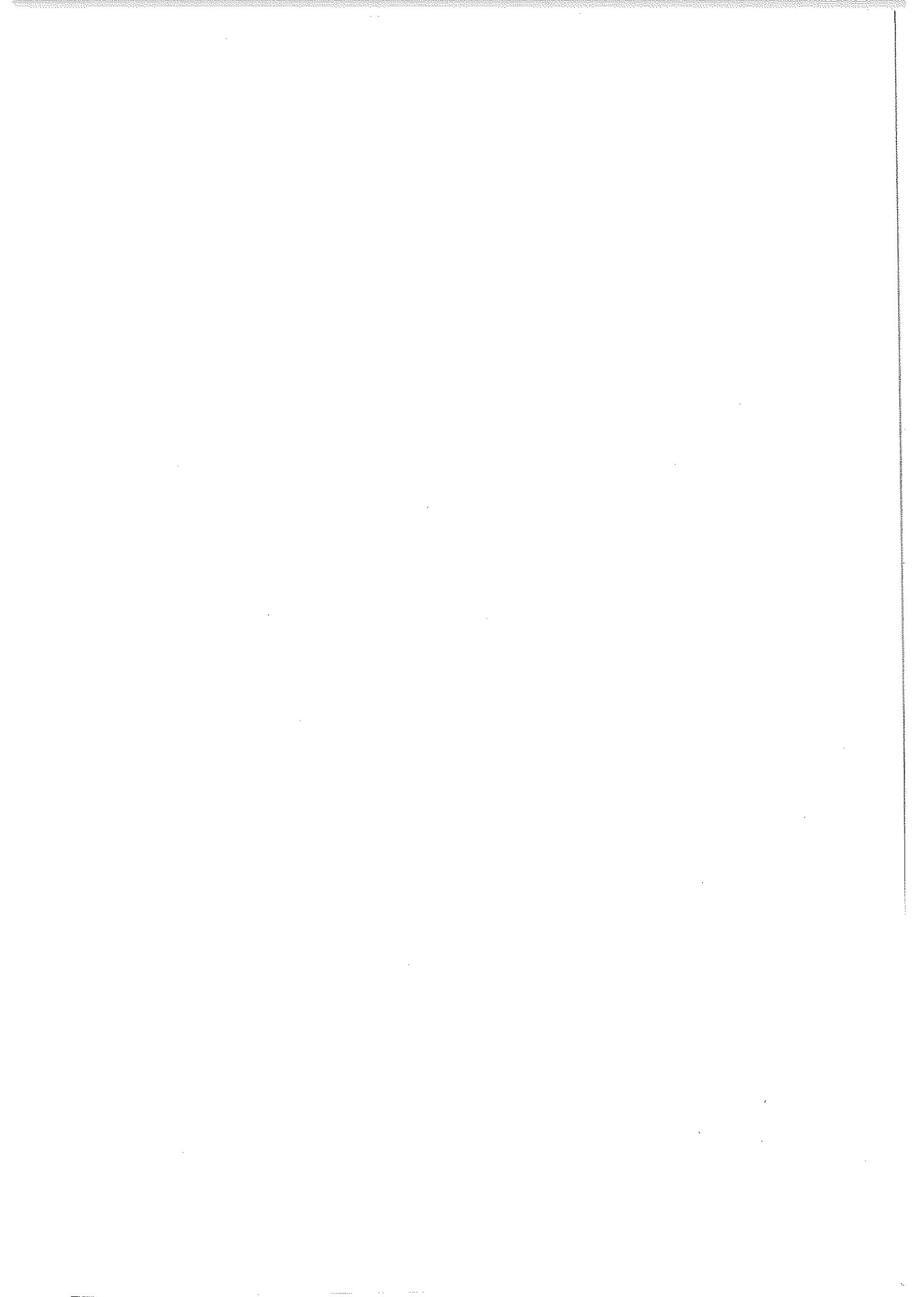
- [20] **B. Chapman**, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, Inc. (1980)
- [21] **G. Lucovsky, D. V. Tsu**, J. Vac. Sci Technol. A 5 (4), 2231 (1987)
- [22] **D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson**, Phys. Rev. B 40 (3), 1795 (1989-II)
- [23] **G. Lucovsky**, Sol. State. Comm. 29, 571 (1979)
- [24] **G. Parsons, G. Lucovsky**, Phys. Rev. B 41 (3), 1664 (1990-II)
- [25] **P. Ordejon, F. Yndurain**, J. Non.-Cryst. Solids. 137&138, 891, (1991)
- [26] **P. Ordejon, F. Yndurain**, Phys. Rev. B 43, 4552, (1991)
- [27] **D.V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson**, Phys. Rev. B 40, 1795 (1989-II)
- [27bis] **R. T. Sanderson**, Inorganic Chemistry, Reinhold, New York, Amsterdam, London (1967)
- [28] **T. Tiedje, J. M. Cebulka, D. L. Morel, B. Abeles**, Phys. Rev. Lett. 46, 1425 (1981)
- [29] **W.B. Jackson and N.M. Amer**, Phys. Rev. B 25, 5559 (1982)
- [30] **M. Maeda, H. Nakamura**, J. Appl. Phys. 58 (1), 484 (1985)
- [31] **V. S. Nguyen, W. A. Lanford, A. L. Rieger**, J. Electrochem. Soc. 133 (5), 970 (1986)
- [32] **R. Banerjee, A. K. Bandyopadhyay, J. K. Rath, A. K. Batabyal, A. K. Barua**, Thin Solid Films (192), 295 (1990)
- [33] **I. Umezu, K. Maeda**, Jap. J. Appl. Phys. 30 (10), 2547 (1991)
- [34] **N. Guyen**, J. Electrochem. Soc., 134 (9), 2324 (1987)
- [35] **Z. Yin, F. W. Smith**, Phys. Rev B 42 (6), 3666 (1990)
- [36] **Y. Okada, S. I. Nakajima**, Appl. Phys. Lett. 59 (9), 1066 (1991)
- [37] **W. A. P. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans, A. E. T. Kuiper**, J. Electrochem. Soc., 133 (7), 1458 (1986)
- [38] **P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky**, 32^{ème} American Vacuum Scientific Symposium, J. Vac. Science Technology, A4 (1986).
- [39] **V.S. Nguyen**, J. Appl. Phys., 453, (1983).
- [40] **J. Batey, E. Tierney**, J. Appl. Phys. 60, 3136, (1986).
- [41] **J. Batey, E. Tierney, J. Stasiak, T.N. Nguyen**, INFOS'89 Applied Surface Science 39 (1989).

- [41bis] **R. Chow, W. A. Lanford, W. Ke-Ming, R. S. Rosler**, *J. Appl. Phys.*, 53 (8), 5630 (1982)
- [42] **B. Reynes**, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1992)
- [43] **G. Lucovsky, J. Yang**, *Phys. Rev. B* 6 (28), 3234 (1983)
- [44] **K. Nakamoto**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1978)
- [45] **W. A. Guillory, Ch. Hunter**, *J. of Chem. Phys.* 50 (8), 3516 (1969)
- [46] **N. J. Harrick**, *Internal reflection spectroscopy*, Interscience Publishers (1967)
- [47] **J. P. Mathieu**, *Optics*, Pergamon Press, Chapitre 3...
- [48] **M. Born, E. Wolf**, *Principles of optics*, Pergamon Press, (1975) 5th edition
- [49] **W. N. Hansen**, *J. Opt. Soc. Am.*, 58 (3), 380 (1968)
- [50] **N. J. Harrick**, *J. Opt. Soc. Am.*, 55 (7), 851 (1965)
- [51] **N. J. Harrick, F. K. du Pré**, *Appl. Opt.*, 5 (11), 1739 (1966)
- [52] **R. Koba, R. E. Tressler**, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1), 144 (1988)
- [53] **G. A. Ruggles, R. Koba, R. E. Tressler**, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (12), 2549 (1986)
- [54] **Y. J. Chabal, G. S. Higashi, S. B. Christman**, *Phys. Rev. B* 28 (8), 4472 (1983)
- [55] **A. Hartstein, D. R. Young**, *Appl. Phys. Lett.*, 38 (8), 631 (1981)
- [56] **J. E. Olsen, F. Shimura**, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (20), 1934 (1988)
- [57] **V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman**, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (11), 998 (1988)
- [58] **G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari**, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (7), 656 (1990)
- [59] **F. Müller, N. Schwarz, V. Petrova-Koch, F. Koch**, *Appl. Surf. Sci.*, 39, 127 (1989)
- [60] **B. Pajot, H. J. Stein, B. Cales, C. Naud**, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (12), 3034 (1985)
- [61] **Z. Yin, F. W. Smith**, *Phys. Rev. B* 42 (6), 3666 (1990 - II)
- [62] **E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, J. C. Gujrathi**, *Phys. Rev. B* 38 (12), 8171 (1988 - II)
- [63] **A. Hartstein, D. J. DiMaria, D. W. Dong, J. A. Kucza**, *J. Appl.*

- Phys., 51 (7), 3860 (1980)
- [64] **G. N. Parsons, J. H. Souk, J. Batey**, *J. Appl. Phys.*, 70 (3), 1553 (1991)
- [65] **G. E. Pake, T. L. Estle** *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin Inc. (1973)
- [66] **P. C. Taylor, J. F. Baugher, H. M. Kriz**, *Chemical Rev.* 75 (2), 203 (1974)
- [67] **C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë**, *Mécanique quantique*, Hermann (1977)
- [67bis] **C. Ance, F. de Chelle, J. P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejon, F. Yndurain**, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (11), 1399 (1992)
- [68] **D. L. Griscom**, *J. of Non-Cryst Sol.* 73, 51 (1985)
- [69] **I. Ursu**, *La Résonance paramagnétique électronique*, Dunod Paris (1968)
- [70] **C. Kittel, E. Abrahams**, *Phys. Rev.* 90 (2), 238 (1953)
- [71] **R. H. Sands**, *Phys. Rev.* 99 (4), 1222 (1955)
- [72] **F. K. Kneubühl**, *J. of Chem. Phys.*, 33 (4), 1074 (1960)
- [73] **R. Neiman, D. Kivelson**, *J. of Chem. Phys.*, 35 (1), 156 (1961)
- [74] **S. Lee, D. P. Ames, J. M. Putnam**, *J. of Mag. Resonance*, 49, 312 (1982)
- [75] **D. L. Griscom**, *Phys. Rev. B* 20 (5), 1823 (1979)
- [76] **D. L. Griscom**, *Phys. Rev. B* 22 (9), 4192 (1980)
- [77] **B. Ruf**, *Diplomarbeit UJF - UF, Grenoble - Karlsruhe* (1992)
- [78] **R. A. Weeks**, *J. Appl. Phys.*, 27(11), 1376 (1956)
- [79] **R. A. Weeks, C. M. Nelson**, *J. Appl. Phys.*, 31(9), 1555 (1960)
- [80] **D. L. Griscom**, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Research*, B1 481, (1984)
- [81] **G. Feher**, *Phys. Rev.* 114 (5), 1219 (1959)
- [82] **M. F. Chung, D. Haneman**, *J. Appl. Phys.*, 37(4), 1879 (1966)
- [83] **G. K. Walters, T. L. Estle**, *J. Appl. Phys.*, 32(10), 1854 (1961)
- [84] **P. Chan, A. Steinemann**, *Surf. Sci.*, 5, 267 (1966)
- [85] **D. J. Miller, D. Haneman**, *Surf. Sci.*, 19, 45 (1970)
- [86] **E. Carlos**, *J. of Non-Cryst Sol.* 66, 157 (1984)

- [87] G. W. Wagner, B.-K. Na, M. A. Vannice, J. Phys. Chem. 93, 5061 (1989)
- [88] T. Izumi, Y. Show, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Hirao, Y. Mori, T. Ito, A. Hiraki, Thin Solid Films. 228, 285 (1993)
- [89] T. Shimizu, S. Oozora, A. Marimoto, M. Kumeda, N. Ishii, Solar energy materials 8, 311 (1982)
- [90] W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, E. H. Poindexter, J. Electrochem. Soc. 139 (3), 880 (1992)
- [91] D. K. Biegelsen, M. Stutzmann, Phys. Rev. B 33 (5), 3006 (1986)
- [92] H. Yokomichi, I. Hirabagashi, K. Morigaki, Solid state Comm. 61 (11), 697 (1987)
- [93] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen, Phys. Rev. B 40 (14), 9834 (1989-I)
- [94] P. M. Lenahan, S. E. Curry, Appl. Phys. Lett., 56, 157 (1990)
- [95] J. T. Yout, G. T. Kraus, P. M. Lenahan, D. T. Krick, J. Appl. Phys., 70 (9), 4969 (1991)
- [96] L. Kubler, R. Haug, F. Ringeisen, A. Jaegle, J. of Non-Cryst Sol. 54, 27 (1983)
- [97] T. Hirao, K. Setsume, M. Kitagawa, T. Kamada, T. Ohmura, K. Wasa, T. Izumi, Jap. J. Appl. Phys., 27 (1), L21 (1988)
- [98] D. L. Griscom, J. of Non-Cryst Sol. 13, 251 (1973/74)
- [99] T. E. Tsai, D. L. Griscom, J. of Non-Cryst Sol. 91, 170 (1987)
- [100] W. L. Warren, P. M. Lenahan, S. E. Curry, Phys. Rev. Lett., 65 (2), 207 (1990)
- [101] W. L. Warren, F. Ch. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, J. Kanicki, J. Appl. Phys., 70 (1), 346 (1991)
- [102] T. E. Tsai, D. L. Griscom, E. J. Friebele, Phys. Rev. B38, 2140 (1988-II)
- [103] S. Viscaïno, Y. Cros, B. Ruf, (MRS Symp. Dec. 92), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 284, 339 (1993)
- [104] D. Jousse, J. Kanicki, D. T. Krick, P. M. Lenahan, Appl. Phys. Lett., 52, 445 (1988)
- [105] M. E. Zvanut, F; J. Feigl, W. B. Fowler, J. K. Rudra, P. J. Caplan, E. H. Poindexter, J. D. Zook, Appl. Phys. Lett., 54, 2118 (1989)
- [106] L. J. Berliner ed., Spin Labeling; Theory and Applications, Academic press (1976)

- [107] **L. J. Berliner** ed., Spin Labeling II; Theory and Applications, Academic press (1979)
- [108] **C. Savall**, Thèse de docteur de l'UJF, Grenoble (en cours)
- [109] **J. T. Yount, P. M. Lenahan**, J. of Non-Cryst Sol. 164-166, 1069 (1993)
- [110] **W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E. H. Poindexter, P. J. McWhorter**, J. Appl. Phys, 74 (6), 4034 (1993)
- [111] **W. L. Warren, J. Robertson, J. Kanicki**, Appl. Phys. Lett., 63 (19), 2685 (1993)
- [112] **M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai**, Phys. Rev. B 32 (1), 23 (1985)
- [113] **M. Stutzmann**, Phil. Magazine B 56 (1), 63 (1987)
- [114] **R. N. Schwartz, M. D. Clark, W. Chamulitrat, L. Kevan**, J. Appl. Phys, 59 (9), 3231 (1986)
- [115] **C. F. Polnaszek, G. V. Bruno, J. H. Freed**, J. Chem. Phys. 58, 3185 (1973)
- [116] **A. Abragam, B. Bleaney**, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Chap. 9, Clarendon, Oxford (1970)
- [117] **J. H. Mackey, J. W. Boss, M. Kopp**, Phys and Chem of Glasses, 11 (6), 205 (1970)





L'étude porte sur la préparation et la caractérisation de matériaux isolants : les oxynitrides de silicium amorphes à faible contenu en hydrogène. Nous déposons ces matériaux à basse température (380°C) par la technique PECVD et obtenons des couches minces d'environ 300 nm. Trois gaz réactifs SiH₄, N₂O et N₂ sont utilisés en dilution avec de l'hélium. Nous choisissons nos conditions expérimentales pour que les matériaux aient une composition qui varie du nitrure jusqu'à l'oxyde de silicium et pour qu'ils contiennent peu de liaisons Si-Si et peu d'hydrogène.

Une étude spéciale est consacrée aux effets du taux de dilution [He]/[SiH₄] par l'hélium.

Le taux d'incorporation de l'hydrogène, mesuré par spectroscopie infra-rouge, est inférieur à 10%. Il s'effectue sous forme de liaisons N-H et dans une moindre mesure Si-H. La vitesse de gravure est fortement influencée par la composition. Côté nitrure, elle est très faible et comparable à celle mesurée dans le nitrure LPCVD; côté oxyde elle augmente fortement et se situe à 30% au dessus de la vitesse de gravure de SiO₂ thermique sec.

L'accroissement de la dilution à l'hélium fait décroître la densité Si-H; fait décroître la densité N-H jusqu'à la dilution 25 et la fait croître au delà; fait décroître la vitesse de gravure.

Les défauts ponctuels sont étudiés par la résonance paramagnétique électronique (RPE) à basse température. Les densités de centres paramagnétiques dans les couches sont estimées à 5 10¹⁷ cm⁻³. Le photo-accroissement du signal RPE, après illumination jusqu'à saturation à l'aide d'un spectre VUV, est trouvé à environ 7 10¹⁸ cm⁻³. Un modèle numérique de simulation des signaux RPE de centres à symétrie axiale est développé pour ajuster les courbes expérimentales et pour trouver les valeurs des tenseurs g et A. Deux types de défauts ponctuels sont identifiés: l'un sur l'atome de silicium (SiDB) et l'autre sur l'atome d'azote (N_x). Ce dernier présentant une localisation à 60% de la densité électronique sur l'azote. L'identification d'un nouveau défaut N_x et son assimilation au radical nitroxyde constitue l'originalité de ce travail.

This study deals with the preparation and the characterisation of the insulating materials: the silicon oxynitrides with a low hydrogen content. We synthesise these materials by the PECVD technique at low temperature (380°C) and prepared layers with about 300 nm thicknesses. Three reactive gases are used in dilution with helium, SiH₄, N₂O and N₂. The experimental conditions are chosen in order to vary the composition from the silicon nitride to the silicon oxide. The objective is to obtain insulators with minimal quantity of Si-Si bond and a low amount of hydrogen.

A particular study is performed on the [He]/[SiH₄] dilution ratio effects.

The density of incorporated hydrogen, measured by Infrared spectroscopy, is found lower than 10 atomic %. The hydrogen is incorporated in form of N-H bonds and to a lower amount as Si-H.

The etch rate depends strongly of the composition. On the silicon nitride side, it is comparable to that of the LPCVD silicon nitride; on the oxide side, it grows rapidly and is 30% above that of thermal and dry SiO₂. The increase of the helium dilution induces a decrease of Si-H density; a decrease of N-H on to the dilution 25 and then an increase above; a decrease of the etch rate.

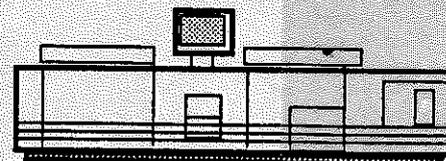
The point defects are studied with the electron spin resonance (ESR) spectroscopy at low temperature. The spin densities in the layers are found around 5 10¹⁷ cm⁻³. The photo-enhancement of the signal, after VUV illumination up to saturation, reaches about 7 10¹⁸ cm⁻³ densities. A numerical model based on centres with axial symmetry is developed in order to fit the ESR signal and to obtain the g and A tensor values. We have identified two kinds of paramagnetic defects; the first is related with silicon dangling bond (SiDB) and the second with the nitrogen atoms (N_x). The last one corresponds to an unpaired electron with a 60% localisation on the nitrogen atom. The identification of a new defect and its attribution to the nitroxide radical represent an original result of this work.

MOTS CLES

Oxynitrides de silicium
PECVD
Structure Amorphe
Résonance Paramagnétique Electronique
Défauts ponctuels paramagnétiques
Irradiation UV et VUV



Grenoble, mai 1994



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

