

1992/DU

N° d'inscription
T03/10

1992/DU

THESE
présentée par

Sylvie VISCAÏNO

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 23 novembre 1988)

Spécialité : Microélectronique

**RESEAU AMORPHE ET DEFAUTS PONCTUELS
REVELES PAR R.P.E. SOUS U.V.
DANS LES OXYNITRURES DE SILICIUM P.E.C.V.D.**

Soutenue le 18 septembre 1992 devant la Commission d'Examen :

Président : M. LANNOO
B. AGIUS
B. BALLAND
Y. CROS
R. DEVINE
F. HABRAKEN

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides
du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble

A ma mère et à mon père,

*"Les idées sont toutes objectives.
C'est le réel qui donne naissance à l'idée,
et non pas l'idée qui exprime ce qu'il y a
de concevable dans la réalité."*

J.M.G. Le Clézio "L'extase matérielle"

J'ai préparé cette thèse au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (C.N.R.S. de Grenoble), dans le cadre du thème de recherche "semiconducteurs et diélectriques en couches minces et leurs interfaces". Je remercie tout d'abord Françoise Cyrot-Lackmann, Directrice du laboratoire, de m'y avoir accueillie.

Yves Cros, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier, a dirigé l'ensemble de mon travail de recherche. Je tiens à le remercier pour le temps qu'il m'a consacré, pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour la formation scientifique qu'il m'a dispensée et pour les moyens qu'il a mis à ma disposition pour que je puisse mener à bien mon travail.

Michel Lannoo, Directeur de Recherche au C.N.R.S. de Lille, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont aussi à Bernard Agius, Professeur à l'I.U.T. d'Orsay, à Roderick Devine, Ingénieur Recherche et Développement au C.N.E.T. de Grenoble, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à Bernard Balland, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon, et Franz Habraken, Professeur à l'Université d'Utrecht (Pays-Bas), pour avoir bien voulu siéger dans le jury.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un projet ESPRIT qui a regroupé six laboratoires européens. Le travail rapporté ici est en grande partie fondé sur les collaborations menées avec nos partenaires, F. Habraken, W. Arnold Bik, J.P. Ferraton, C. Ance, F. de Chelle, G. Leveque, F. Yndurain, P. Ordejón, M. Heyns, Ph. Debenest, M. Brunel et L. Ortéga, dont j'ai pu apprécier la compétence.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Etienne Bustarret qui m'a fait bénéficier de ces compétences scientifiques et m'a judicieusement conseillée tout au long de mon travail. Je le remercie très sincèrement pour la disponibilité dont il a fait preuve et pour les aimables encouragements qu'il m'a prodigués.

Mes remerciements vont aussi aux chercheurs et ingénieurs qui, me faisant part de leur expérience, m'ont permis de progresser dans mes recherches. Je citerais notamment Jean-Claude Bruyère et Nigel Poolton.

Je tiens aussi à exprimer ma très vive reconnaissance à Roland Biraghi, d'une part pour la compétence et la dextérité dont il a fait preuve lors du montage de l'expérience de R.P.E, d'autre part pour sa gentillesse, pour sa patience et son enthousiasme. Dans le

plaisir de travailler avec lui, j'ai trouvé une motivation supplémentaire pour l'avancement de mon travail.

Pour avoir répondu avec tant de sympathie à mes nombreuses sollicitations, je remercie également Christian Bianchin, Henry Matraire, Rudolf Buder, Jean-Jacques Menthonnex et Bernard Maire-Amiot, membres de l'équipe technique du laboratoire.

Mes remerciements à toute l'équipe du C.I.M.E.(Centre Inter-universitaire de Microélectronique de Grenoble), pour m'avoir accueillie si amicalement pendant la longue période d'élaboration des couches minces d'Oxynitride. Je remercie tout particulièrement Jean-Michel Terrot et Raymond Selva pour les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés et le temps qu'ils m'ont accordé.

Je voudrais également exprimer toute mon amitié et ma sympathie à mes collègues thésards avec qui j'ai partagé les joies et les peines de la vie au laboratoire. Je nommerais en particulier Birgit Mathis, Jean Michailos, Skandar Basrour, Bernard Ruf, Antonia Rötger, Etienne Gheeraert, Karim Lefki, Brigitte Reynes, Jiri Krautwurm et Cathy Savall.

Enfin, à tous mes amis et amies qui ont directement ou indirectement participé à la réalisation de cette thèse, j'adresse ma sincère reconnaissance, et tout particulièrement à Hélène Georgiou.

Introduction

| | |
|---------------------------|---|
| 1. Plan de l'ouvrage | 1 |
| 2. Carte de lecture | 2 |
| 3. Objectifs de l'ouvrage | 3 |

Chapitre 1
Ensembles, sous-ensembles et Primitives Réelles

| | |
|--|----|
| 1. Ensembles | 11 |
| 1.1. Définitions | 11 |
| 1.2. La notation \mathbb{R} | 11 |
| 1.3. Ensembles ouverts et fermés | 11 |
| 1.4. Opérations ensemblistes | 16 |
| 1.5. Fonctions | 20 |
| 1.6. Les fonctions continues | 27 |
| 1.7. Exercices | 28 |
| 2. Primitives Réelles | 29 |
| 2.1. Définitions | 29 |
| 2.2. Les primitives | 30 |
| 2.3. Les primitives des fonctions continues | 30 |
| 2.4. Les primitives des fonctions discontinues | 30 |
| 2.5. Exercices | 30 |

Sommaire

Chapitre 2
Composition et Limites

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 35 |
| 1.1. Définitions | 35 |
| 1.2. Exercices | 35 |
| 2. Techniques fondamentales | 37 |
| 2.1. Composition | 37 |
| 2.2. Limites | 37 |
| 2.3. Exercices | 37 |
| 3. Limites de fonctions | 37 |
| 3.1. Définitions | 37 |
| 3.2. Exercices | 37 |
| 4. Limites de suites | 37 |
| 4.1. Définitions | 37 |
| 4.2. Exercices | 37 |
| 5. Continuité | 37 |
| 5.1. Définitions | 37 |
| 5.2. Exercices | 37 |
| 6. Applications continues | 37 |
| 6.1. Définitions | 37 |
| 6.2. Exercices | 37 |
| 7. Applications continues de type C^k | 37 |
| 7.1. Définitions | 37 |
| 7.2. Exercices | 37 |
| 8. Exercices | 37 |

Chapitre 3

Modélisation de la Microstructure Chimique des Oxynitrures

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Introduction | 67 |
| 2 | Les équations du modèle - cas Oxynitrures | 69 |
| 2.1 | Hypothèses | 69 |
| 2.2 | Notations utilisées | 69 |
| 2.3 | Equations liant la composition aux densités de liaisons | 70 |
| 2.4 | Enthalpie du système | 71 |
| 2.5 | Entropie du mélange | 74 |
| 2.6 | Energie libre | 75 |
| 2.7 | Domaine de validité des solutions au problème | 76 |
| 2.8 | Cas limites du modèle FEM | 77 |
| 3 | Confrontation du modèle FEM à l'expérience | 78 |
| 3.1 | Applicabilité du modèle | 78 |
| 3.2 | Modifications des données expérimentales (Si-Si=0) | 79 |
| 4 | Résultats des modèles RBM, FEM et CO (cas Si-Si = 0) | 81 |
| 5 | Interprétations des résultats | 84 |
| 6 | En résumé | 85 |

Chapitre 4

Structure Electronique et Absorption Optique

| | | |
|-----|---|-----|
| 1 | Introduction | 89 |
| 2 | Densité d'états électroniques - cas amorphe | 89 |
| 3 | Coefficient d'absorption - cas amorphe | 90 |
| 3.1 | La région de faible absorption (A) | 91 |
| 3.2 | La région de moyenne absorption (B) | 91 |
| 3.3 | La région de haute absorption (C) | 91 |
| 3.4 | Etude des bords de bandes | 92 |
| 4 | Technique expérimentale | 95 |
| 5 | Résultats d'Absorption Optique | 97 |
| 5.1 | Mesures effectuées et problèmes de mesure | 97 |
| 5.2 | Séries "Epais" et "Fins" | 97 |
| 5.3 | Série "Dilués Hélium" | 102 |
| 6 | Modèle de structure électronique pour SiO _x N _y | 104 |
| 6.1 | Introduction | 104 |
| 6.2 | Méthode de calcul | 104 |
| 6.3 | Densité d'états électroniques de SiO _x N _y | 105 |
| 6.4 | Gap optique de SiO _x N _y | 107 |
| 7 | En résumé | 108 |

Chapitre 5
Résonance Paramagnétique Electronique

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Introduction | 111 |
| 1.1 | Influence des défauts sur la densité d'états électroniques | 111 |
| 1.2 | Défauts et Résonance Paramagnétique Electronique | 112 |
| 2 | Principes de RPE | 114 |
| 2.1 | Introduction | 114 |
| 2.2 | Le phénomène de résonance | 115 |
| 2.3 | RPE en milieux réels | 116 |
| 3 | Aspects expérimentaux | 124 |
| 3.1 | Mesures de RPE | 124 |
| 3.2 | Illumination des échantillons | 126 |
| 4 | RPE sous obscurité | 130 |
| 4.1 | Résultats sous obscurité | 130 |
| 4.2 | Discussion des résultats de RPE sous Obscurité | 137 |
| 5 | RPE sous lumière | 141 |
| 5.1 | Travaux antérieurs de RPE sous lumière | 141 |
| 5.2 | Notre procédure de travail | 142 |
| 5.3 | Résultats de RPE sous Lumière | 147 |
| 5.4 | Discussion des résultats de RPE sous Lumière | 160 |
| 6 | Défauts et propriétés électriques | 171 |
| 7 | En résumé | 173 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| Synthèse et Conclusion | 175 |
|-------------------------------|------------|

Annexes

| | | |
|------------|------------------------------|-----|
| Annexe 1 : | Eléments du Réacteur PECVD | 183 |
| Annexe 2 : | Procédure de Dépôts PECVD | 187 |
| Annexe 3 : | Aspects Expérimentaux de RPE | 191 |
| Annexe 4 : | Le Système d'Illumination | 201 |

| | |
|-------------------|------------|
| Références | 207 |
|-------------------|------------|

1. Pourquoi les Oxyminures de Silicium ?

Les oxyminures de silicium (OS) sont des composés minéraux obtenus à partir de silicium et d'oxygène. Ils sont utilisés dans une grande variété de domaines, notamment dans les matériaux de construction, les produits de consommation et les applications industrielles.

Les OS sont des matériaux de grande importance.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Les OS sont des matériaux de grande importance. Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles. Les OS sont des matériaux de grande importance. Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Introduction

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles. Les OS sont des matériaux de grande importance. Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles. Les OS sont des matériaux de grande importance. Leur utilisation est très répandue dans les produits de consommation, les matériaux de construction et les applications industrielles.

La situation s'est améliorée lorsque J. Michailos [25] a préparé des matériaux à partir de trois gaz : SiH₄, N₂O et NH₃. Le choix de l'Ammoniac NH₃ provient de son utilisation très fréquente pour les dépôts de Nitrures de Silicium PECVD [26,27]. 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,
- ◆ les matériaux sont uniformes et homogènes en composition dans le volume des couches,
- ◆ le gap optique évolue de façon continue avec la composition des matériaux entre 5,3 eV (valeur pour le Nitrure) et 9,2 eV (valeur pour l'Oxyde),
- ◆ la dilution à l'Hélium réduit 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.

Par la suite, le thème "Oxynitrures de Silicium" a donné naissance au mois de juillet 1989 à un programme de recherche européen financé par un contrat C.E.E. : "Esprit Basic Research" Action n°3247 DESON (Disorder and electrical Properties in Silicon Oxynitrides). Ce projet, coordonné par Y. Cros, regroupe six laboratoires de recherche:

LEPES / CNRS - Grenoble - France
Université d'Utrecht - Pays-Bas
IMEC vzw - Louvain - Belgique
Université de Madrid - Espagne
Université du Languedoc - Montpellier - France
Laboratoire de Cristallographie / CNRS - Grenoble - France

L'objectif commun est d'étudier l'influence du désordre structural sur les propriétés électriques des Oxynitrures de Silicium. La finalité plus pratique de ces recherches est de déterminer les conditions expérimentales de préparation permettant d'obtenir des matériaux isolants adaptés aux exigences de la technologie.

Les participants se proposent de fabriquer des couches d'Oxynitrures, d'en étudier la composition, le désordre, les défauts, les propriétés optiques et électroniques, les instabilités électriques...et les techniques choisies sont les suivantes :

- ◆ PECVD, pour la préparation des échantillons,
- ◆ Ellipsométrie, pour la mesure des épaisseurs et de l'indice de réfraction,
- ◆ RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry),

Chapitre 1 :
**Elaboration des Echantillons
et Premiers Résultats**

1 Elaboration

1.1 Objectifs

Nous désirons déposer des **couches minces amorphes d'Oxynitrures de Silicium** sur des substrats plans de nature, de forme et de dimension variables. Les matériaux sont préparés, avec ou sans dilution à l'hélium, à partir de **3 gaz** :

- ◆ le Silane, SiH_4
- ◆ le Protoxyde d'Azote, N_2O
- ◆ l'Ammoniac, NH_3

Le choix de N_2O comme vecteur d'Oxygène est motivé par son absence de toxicité (par rapport à NO_2 ou NO) et son énergie de dissociation avantageuse (par rapport à O_2). Le mélange $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O}$ est par ailleurs plus stable et moins dangereux que $\text{SiH}_4 / \text{O}_2$. L'usage du troisième gaz NH_3 a pour but de favoriser l'incorporation d'Azote dans les couches.

En jouant sur les débits relatifs des gaz, on synthétise des couches dont la **composition chimique évolue entre celle du Nitrure de Silicium hydrogéné amorphe ($\text{a-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$) et celle de l'Oxyde de Silicium hydrogéné amorphe ($\text{a-SiO}_2\text{:H}$).**

1.2 La technique P.E.C.V.D.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) permet d'élaborer des couches minces à des températures relativement basses : entre 200 et 400 °C. Cet avantage, très apprécié dans le domaine industriel (voir introduction), a motivé notre choix pour cette technique.

1.2.a Principe du PECVD

Nous présentons ici le principe général de la technique PECVD. Les spécificités du réacteur que nous avons utilisé sont détaillées dans l'annexe 1.

Un **mélange gazeux** (dans notre cas $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3$) est conduit dans une **enceinte chauffée**. Le mélange est soumis à un champ électrique qui dissocie et ionise les gaz. Dans le **plasma lumineux** créé, sont placés les supports des échantillons. Les surfaces des matériaux solides en contact avec le plasma (en l'occurrence celle des substrats) interagissent avec les éléments gazeux en présence. Par adsorption des radicaux libres, par incorporation des ions puis réarrangement en surface, une couche mince se forme et continue de

croître tant que le plasma est activé. Au fur et à mesure du dépôt, les gaz "fatigués", c'est à dire appauvris en éléments actifs, sont évacués hors de l'enceinte par pompage (fig. 1).

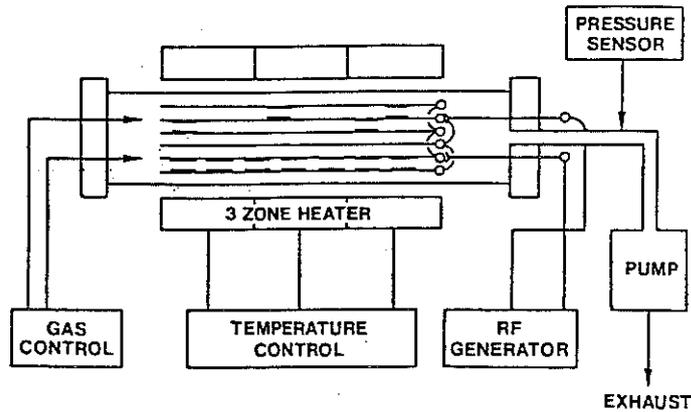


fig. 1 : Principe général de la technique PECVD (réacteur Mini-Goupil).

1.2.b Mécanismes de croissance

Relevant de la physique des plasmas, l'étude des phénomènes qui se produisent lors d'un dépôt PECVD s'appuie sur les lois de l'électromagnétisme, de la thermodynamique hors équilibre, de la dynamique des fluides, de la chimie des gaz et des surfaces etc... Elle s'avère d'autant plus **complexe** que le nombre de gaz présents est important car les réactions chimiques possibles sont de plus en plus nombreuses.

Il ne s'agit pas ici de mener une étude exhaustive sur les plasmas, c'est pourquoi nous nous contenterons de citer les travaux déjà effectués sur les mécanismes de croissance des couches minces par PECVD. La dissociation des molécules gazeuses dans le plasma donne naissance à des précurseurs de réactions chimiques. Selon le mélange gazeux qu'ils utilisent, les divers compte-rendus proposent des précurseurs de natures différentes.

Pour les mélange à **deux gaz**, Lucovsky [19], travaillant sur des Oxy-nitrures préparés à partir de N_2O et SiH_4 , montre l'existence du précurseur Disiloxane $(SiH_3)_2O$. D.L. Smith et al. [55], pour des Nitrures obtenus avec NH_3 et SiH_4 , observent la présence de Disilane Si_2H_6 et d'Aminosilanes $SiH_{4-n}(NH_2)_n$ dans le plasma.

D'autres réactions de dissociation ont été proposées [15,19] dans le cas de l'utilisation simultanée des **trois gaz** N_2O , SiH_4 , et NH_3 . Pour Cavalleri et Gualandris [15], le mécanisme d'oxydation est en compétition avec celui de nitruration. L'Oxygène résultant de la dissociation de N_2O réagit avec les groupements SiH_3 ou SiH_2 durant la décharge plasma, créant ainsi des liaisons Si-O en surface. Le nombre de liaisons Si-O est limité par le nombre d'espèces excitées comportant du Silicium, c'est-à-dire par le débit de Silane. Les mêmes auteurs montrent que les vitesses de croissance diminuent quand le débit de NH_3 augmente. Ce résultat serait dû à une

plus grande quantité de liaisons N-H₂ formées à l'interface de croissance. Ces liaisons terminales ne favoriseraient pas le pontage et réduiraient la croissance des couches.

1.2.c Réacteur PECVD

Nous avons préparé nos couches minces d'Oxynitruure de Silicium dans un réacteur industriel programmable : **Mini Goupil** de la firme Semy-Engineering (ASM), piloté par un micro-ordinateur Mypro. L'installation, située dans une salle blanche du Centre Universitaire de Micro-Electronique (CIME) de Grenoble, est conforme aux normes de sécurité en vigueur pour la protection contre les risques d'incendie ou d'explosion liés à l'emploi du Silane. De nombreuses options ont été insérées au bâti pour tenir compte des exigences relatives au type de matériaux déposés.

Afin de ne pas surcharger le texte par de nombreux détails techniques, la description des différents éléments du réacteur est transférée dans l'annexe 1.

1.2.d Procédure de dépôt

Les supports des couches (les substrats) sont nettoyés puis positionnés sur le porte-échantillons (suscepteur) que nous plaçons dans l'enceinte de dépôt. Cette enceinte est pompée jusqu'à atteindre un vide secondaire (d'environ 10⁻⁴ mbar). Nous procédons ensuite à la montée en température et simultanément au dégazage. Une fois la température stabilisée (vers 400°C), les débitmètres des gaz participant au dépôt sont progressivement ouverts. Lorsque tous les paramètres du dépôt sont corrects, le plasma est établi, réglé à la puissance voulue et maintenu pendant un temps pré-défini. A l'arrêt du plasma, l'enceinte est purgée et lentement ramenée à la pression atmosphérique. Avant de sortir les échantillons, nous laissons la température s'abaisser progressivement (au dessous de 50°C) afin de ne pas provoquer de chocs thermiques .

Dans l'annexe 2, nous présentons le déroulement pas à pas des opérations dans le cas des Oxynitruures de Silicium.

1.3 Influence générale des paramètres de dépôt

Nous mentionnons ici les différents paramètres expérimentaux qui conditionnent un dépôt PECVD :

- la **température** du substrat
- le **type d'excitation électrique**
- la **fréquence** du générateur de plasma
- la **puissance** de la décharge plasma
- la **pression** totale de travail

- les débits absolus et les rapports de débits gazeux.

Nous nous intéressons à l'influence de ces paramètres sur les deux principales caractéristiques des couches : la composition et la vitesse de croissance. Nous n'étudierons que des tendances car les effets varient d'un réacteur à l'autre. Par exemple les résultats changent dès qu'on modifie la forme, la dimension et l'écartement des plaques du condensateur créant le plasma... Nous nous limiterons au cas d'Oxynitrides hydrogénés préparés à partir de SiH_4 , N_2O et NH_3 .

1.3.a La température du substrat

Pour un dépôt PECVD, elle peut être comprise entre la température ambiante et 400°C . La composition des couches varie lorsque la température du substrat augmente car le pourcentage d'Hydrogène incorporé s'affaiblit.

1.3.b Le type d'excitation électrique

La décharge plasma est générée par un système électrique de type capacitif ou selfique. Les électrodes, de dimensions variables, peuvent être internes ou externes à l'enceinte de dépôt. La plupart des réacteurs actuels ont adopté le système capacitif. Dans ce cas, la distance inter-électrodes est le principal paramètre agissant sur la composition et sur la vitesse de croissance. Elle détermine en effet l'amplitude du champ électrique créé, c'est à dire les taux de dissociation des molécules et de création des radicaux excités intervenant dans le processus de croissance.

1.3.c La fréquence du générateur de plasma

On distingue deux types de fréquences pour l'onde électromagnétique :

- ◆ les hautes fréquences, de valeur typique 13,6 MHz
(fréquence permise ne perturbant pas les ondes hertziennes).
Elles peuvent aller jusqu'à 2 GHz (micro-onde).
- ◆ les basses fréquences, inférieures à 750 KHz.

A basses fréquences, les ions et les électrons constituant le plasma sont mobiles et possèdent une énergie cinétique importante. A chaque changement d'orientation du champ électrique (à chaque demi-période de l'onde), un bombardement électronique, puis ionique, se produit à la surface des échantillons. Lorsqu'ils percutent la surface qui est en train de croître, les ions peuvent induire des défauts en cassant des liaisons.

A hautes fréquences, seuls les électrons du plasma sont mis en mouvement car les ions ne sont pas sensibles à l'onde (leur fréquence propre est en effet très inférieure à celle de

l'onde). On limite par conséquent le nombre de défauts induits par bombardements ioniques. En revanche, Claassen [56] montre (sur des Nitrures de Silicium) que la fréquence du plasma agit sur la nature des contraintes mécaniques. Alors qu'elles sont compressives (+) pour les basses fréquences, elles mettent la couche en traction (-) pour les hautes fréquences. Ce dernier type de contraintes n'est pas du tout souhaité car il peut provoquer une fissuration générale des films minces.

Nous avons vu dans l'introduction que la minimisation des contraintes intrinsèques est un objectif technologique permanent, c'est pourquoi la plupart des constructeurs de réacteurs ont choisi le régime basse fréquence.

1.3.d La puissance de la décharge plasma

Augmenter la puissance du plasma active la dissociation des molécules gazeuses et, par conséquent, favorise la croissance des couches [57]. Mais ce phénomène a une limite car le processus de croissance est ensuite contrôlé par la vitesse de diffusion des espèces excitées au voisinage du substrat. La courbe Vitesse = f(Puissance) sature à partir d'une certaine puissance.

A chaque molécule gazeuse correspond un taux de dissociation spécifique. Dans un mélange à plusieurs gaz, pour un champ électrique donné, chaque type de molécules se dissocie et s'ionise plus ou moins selon sa propre nature. Par ailleurs, *la variation* du taux de dissociation avec la puissance plasma est également liée à la nature de la molécule. Lorsque la puissance change, la nature même du plasma gazeux doit changer. Ainsi, la composition des couches varie probablement avec la puissance du plasma.

1.3.e La pression de travail

Elle est généralement comprise entre 0,1 et 2 Torr. C. Cavallari et al. [15] ont montré que la vitesse de croissance augmente légèrement avec la pression.

1.3.f Les débits gazeux absolus

Plus les débits sont importants, plus la vitesse des molécules gazeuses augmente. De grands débits favorisent la croissance des couches et surtout l'uniformité en épaisseur, tout au long du porte-échantillons.

Mais si on veut augmenter les débits gazeux, il faut disposer d'une bonne capacité de pompage afin d'évacuer rapidement tous les gaz et éviter que la pression dans l'enceinte n'augmente. Par exemple, pour un débit total de gaz de l'ordre de 2000 cc/mn, une simple pompe à palette ne permet pas de travailler à une pression inférieure à 2 Torr.

1.3.g Les rapports de débits gazeux

La composition chimique des matériaux est essentiellement fixée par le contenu du mélange gazeux. On obtient des Oxynitrures de nature différentes selon les quantités relatives de SiH_4 , N_2O et NH_3 envoyées dans l'enceinte. Pour quantifier le contenu du mélange on définit les rapports de débits gazeux suivants :

$$R_1 = \frac{\text{N}_2\text{O}}{\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3}{\text{SiH}_4}$$

Les deux valeurs extrêmes de R_1 , correspondent aux cas plus connus des mélanges à deux gaz :

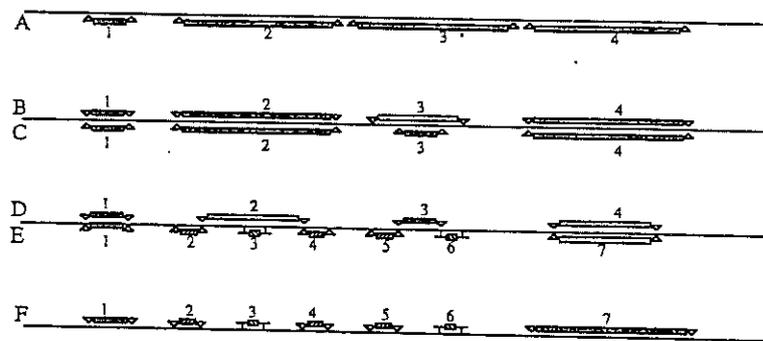
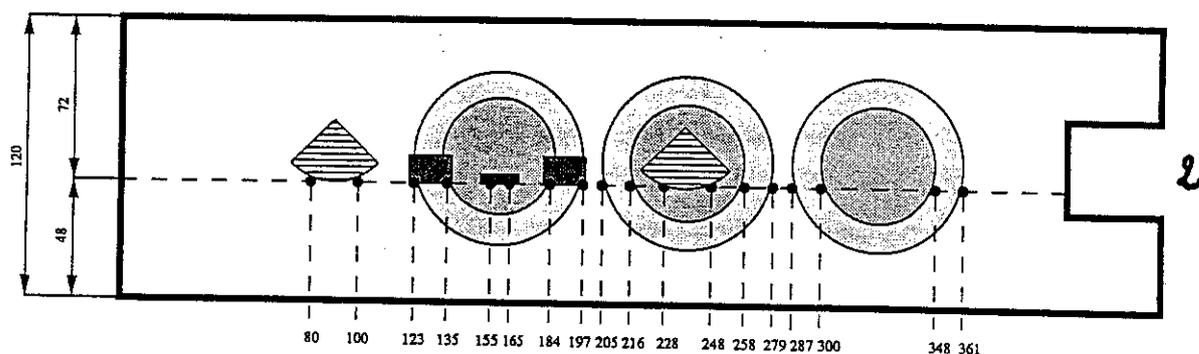
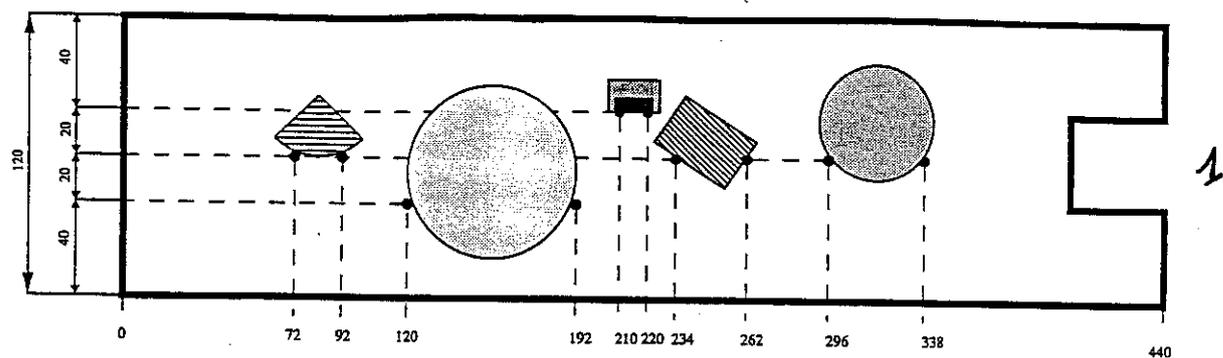
- ♦ $R_1 = 0$: SiH_4 et NH_3 seulement : mélange pour Nitrures de Silicium hydrogénés,
- ♦ $R_1 = 1$: SiH_4 et N_2O seulement : mélange pour Oxydes de Silicium hydrogénés.

Pour des valeurs quelconques de R_1 et R_2 , on peut en principe préparer toute la gamme de composition des Oxynitrures de Silicium hydrogénés, mais beaucoup d'entre eux ne présenteront pas de qualités isolantes intéressantes. Des études menées au laboratoire [24,26,27,58] ont montré qu'avec $R_2 < 10$, on obtient des couches riches en Silicium, c'est à dire comportant de nombreuses liaisons Si-Si. Par la présence de ces liaisons, les propriétés électroniques des matériaux se dégradent et tendent vers celles d'un mauvais Silicium amorphe.

1.4 Choix des paramètres de dépôt

Divers critères permettent de différencier les Oxynitrures de Silicium les uns des autres. Le critère que nous retenons est relatif à leur composition chimique. En d'autres termes, nous comparerons les propriétés de nos matériaux en fonction de l'évolution de leur composition. Du point de vue expérimental, agir sur la composition des couches consiste à jouer sur les conditions de dépôt. Certains paramètres de dépôt ont une influence notable sur la composition des couches, d'autres ne l'affectent presque pas. Pour rendre l'étude de nos Oxynitrures possible et parlante, nous décidons de **ne faire varier qu'un seul paramètre de dépôt**. Nous choisissons un paramètre dont l'influence sur la composition est prépondérante : le rapport de débits gazeux R_1 . Tous les autres paramètres sont fixés selon différents critères : contraintes technologiques, matériel disponible, conformité à la norme en vigueur etc...

Nous tenons à préciser que notre soucis n'est pas d'optimiser chaque paramètre de dépôt avant de le fixer. Nous ne cherchons pas à obtenir les "meilleurs" matériaux, dans le sens technologique du terme. D'une part ce travail serait très long, d'une part il ne correspondrait pas aux objectifs que nous nous sommes fixés, à savoir étudier les mécanismes physico-chimiques qui régissent les Oxynitrures, relier leurs propriétés à leur nature.



LEGENDE

| | | |
|-------------------------|-----------------------|------------------|
| 1/4 de plaquette Ø = 2' | Tétrasil (15x4x0,5mm) | plaquette Ø = 3' |
| CxF2 (18x10x1mm) | plaquette Ø = 2' | |

fig. 3 : Configuration de l'ANCIEN suscepteur (vue de côté + projection).

fig. 4 : Configuration du NOUVEAU suscepteur (vue de côté + projection).

fig. 5 : Vue en coupe du nouveau suscepteur.

Type de substrat prévu à chaque emplacement et numérotation des places.

1.5 Prédiction des dépôts

1.5.a Choix du paramètre décrivant la variation de composition des couches

Une fois les couches déposées, pour connaître l'évolution réelle de la composition entre l'Oxyde et le Nitrure de Silicium, nous ferons appel à des techniques d'analyse qui permettent d'accéder aux concentrations d'Oxygène et d'Azote (de Silicium et d'hydrogène également). En supposant ces quantités connues, il nous faut alors choisir un paramètre quantifiant l'incorporation relative d'Azote et d'Oxygène dans chaque couche. Tandis que le rapport $\frac{O}{N}$ peut tendre vers l'infini, le rapport $\frac{O}{O+N}$ varie entre les deux valeurs finies 0 et 1, et s'avère par conséquent plus approprié à notre cas. Notre choix pour ce rapport est renforcé par la possibilité que nous aurons de comparer nos résultats avec ceux des équipes travaillant sur les Oxynitrures et utilisant couramment le paramètre $\frac{O}{O+N}$.

1.5.b Valeurs de $O/(O+N)$ visées

Nous avons pour objectif de couvrir toute la gamme de composition qui s'étend de $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ à $a\text{-SiO}_2\text{:H}$, en orientant plus précisément notre attention sur des zones où les Oxynitrures de Silicium semblent présenter des propriétés particulières :

- autour de $O/(O+N) = 0,2$, Denisse et al. [62] mentionnent qu'il existe peut-être un maximum d'absorption infra-rouge des modes associés aux liaisons N-H
- pour $O/(O+N)$ compris entre 0,75 et 1, Y. Cros et al. [66,67] ont observé de rapides variations de la quantité de centres paramagnétiques dans les structures.

Pour mener à bien ce projet, environ dix valeurs différentes de $O/(O+N)$ sont nécessaires.

1.5.c Relation entre R_1 et $O/O+N$

Nous avons vu que le rapport de débits gazeux R_1 est le paramètre expérimental que nous faisons varier pour obtenir des matériaux de compositions différentes. Par conséquent, viser une certaine valeur du paramètre $O/(O+N)$ consiste à choisir correctement le rapport R_1 du dépôt. Mais il n'existe pas de relation théorique liant ces deux paramètres. Tout ce dont nous disposons au départ est la courbe expérimentale $O/(O+N) = f(R_1)$ établie par J. Michailos [25] pour ses propres échantillons. Comme l'on peut s'y attendre, les résultats obtenus diffèrent selon les conditions de préparation, notamment par changement de réacteur PECVD. Puisque les paramètres de nos dépôts sont quelque peu différents des siens, nous n'avons pu utiliser la courbe correspondant à notre réacteur qu'à titre indicatif. Par contre, nous avons tracé notre

propre courbe au fur et à mesure que nous connaissions les rapports $O/(O+N)$ de nos échantillons. Ces rapports nous ont été progressivement transmis par l'équipe du Laboratoire d'Utrecht, menée par F. Habraken, qui a effectué les mesures de composition [28-30].

1.5.d Le temps de dépôt

Selon l'épaisseur de la couche que nous voulons obtenir, nous allons modifier le temps d'existence du plasma gazeux. Ce temps est donc une **variable implicite** de nos procédures de dépôt.

Le temps de dépôt est bien sûr fonction de la vitesse de croissance du matériau dans les conditions expérimentales que nous avons fixées. Mais, comme nous le verrons par la suite, la vitesse de croissance d'un Oxynitride dépend de sa composition. A chaque valeur de R_1 (rapport de débits gazeux), il faudrait connaître par avance la vitesse de croissance de l'Oxynitride correspondant pour calculer le temps de dépôt qui nous donnerait l'épaisseur escomptée. De même que précédemment, la courbe expérimentale de la vitesse de croissance en fonction de R_1 n'est pas unique. Nous nous sommes appuyés sur les résultats de J. Michailos puis, progressivement, sur nos propres données expérimentales.

1.6 Les différentes séries de dépôts

Dans le but d'étudier différents phénomènes, nous avons organisé nos dépôts en quatre séries distinctes. Nous décrivons rapidement leurs spécificités et les objectifs qu'elles rassemblent.

1.6.a Série "Epais"

◆ 10 valeurs de R_1

Épaisseur des couches de l'ordre de 4000 Å (valeur visée).

Cette série constitue la base de notre travail. La plupart des techniques de caractérisation que nous allons employer sur nos matériaux nécessitent une quantité de matière à étudier relativement importante (pour avoir des rapports signal/bruit suffisants).

1.6.b Série "Fins"

◆ 10 valeurs de R_1

Épaisseur des couches de l'ordre de 500 Å (valeur visée).

Parmi les applications industrielles possibles des Oxynitrides de Silicium, nombreuses sont celles qui nécessitent l'emploi de couches fines. Par conséquent, il faut savoir si les résultats obtenus sur des couches épaisses restent valables pour de faibles épaisseurs.

1.6.c Série "Épaisseurs variables"

- ◆ Pour la même valeur de R_1 (au centre de la gamme des Oxynitrures) dépôts supplémentaires, avec des temps de dépôt variables pour obtenir des couches d'épaisseurs différentes.
(En comptant les deux précédentes : au total 7 épaisseurs différentes).

L'étude porte sur les effets liés à l'épaisseur avec un intérêt particulier pour ce qui se passe en début de croissance, dès les 100 premiers Ångströms. Nous déposerons également des couches très épaisses de plus de 2 microns.

1.6.d Série "Dilués Hélium"

- ◆ 3 valeurs de R_1 (Nitrure-intermédiaire-Oxyde) pour un haut taux de dilution ($\frac{\text{SiH}_4}{\text{He}} = 314$)
échantillons épais (environ 4000 Å)
- ◆ 3 Nitrures supplémentaires ($R_1 = 0$)
pour des taux de dilution plus faibles et variables (100, 200, 300)
échantillons épais (environ 4000 Å)

La dilution à l'Hélium est réputée pour ses effets très favorables sur les propriétés des matériaux isolants amorphes. Du point de vue des applications industrielles, elle présente un grand intérêt car elle permet d'obtenir des couches de SiO_2 PECVD dont la qualité approche celle de la Silice thermique [68]. De très fines couches (≤ 100 Å) possédant une excellente intégrité électrique sont déposées sur de grandes surfaces.

Batey et al. [68] proposent une comparaison entre le plasma d'un mélange gazeux traditionnel, non dilué à l'Hélium, et celui d'un plasma dilué à l'Hélium. Voyons, pour commencer, le premier type de plasma.

Pour amorcer un **plasma traditionnel**, la puissance nécessaire est relativement élevée. Les gaz subissent des fragmentations incontrôlées, donnant naissance à un grand nombre d'espèces excitées ("plasma zoo"). Ces espèces sont les précurseurs de réactions chimiques multiples qui évoluent en parallèle (fig. 6) Le processus physique ressemble plus à un phénomène de pulvérisation réactive qu'à un dépôt chimique en phase vapeur. Un tel procédé peut être extrêmement rapide (taux de croissance > 1000 Å/mn pour la silice). Mais, selon J. Batey et al. [68], les couches auraient tendance à contenir des impuretés, elles seraient poreuses et instables et leurs propriétés électriques seraient très moyennes.

L'amorçage et le maintien d'un plasma dilué à l'Hélium est beaucoup plus facile à réaliser. En effet, l'Hélium ne s'ionise pas mais il atteint facilement des états excités. On dit que le plasma est plus "froid" que dans le cas précédent ("cool plasma"). J. Batey et al. [68] proposent que la dilution à l'Hélium empêche la fragmentation des espèces réactives. En éliminant un grand nombre des réactions chimiques multiples, elle éviterait la situation d'un "plasma zoo" (fig. 6). Le rôle de l'Hélium serait essentiellement fondé sur le simple effet d'une dilution physique des autres gaz du plasma. Cette dilution suffirait à éliminer les problèmes associés à la nucléation en phase gazeuse. De nombreux auteurs (dont V.S. Nguyen [12]) ont expliqué le rôle de l'Hélium par l'intermédiaire de l'effet Penning (transfert d'énergie aux autres gaz par collisions élastiques). Cependant, même s'il existe, cet effet ne semble pas prépondérant. En effet, l'Hélium faciliterait l'incorporation des radicaux dans les couches et devrait accélérer la croissance, ce qui n'est pas le cas.

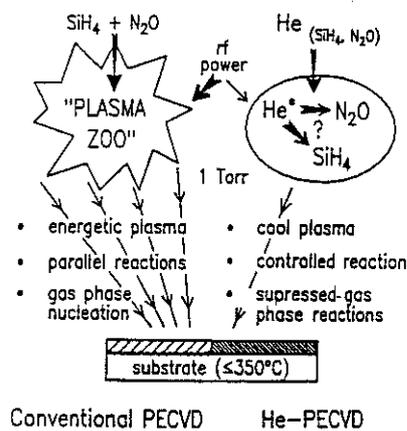


fig. 6 : Comparaison d'un plasma PECVD traditionnel et dilué à l'Hélium (d'après J. Batey [68]).

D'autres gaz inertes comme l'Argon, le Krypton ou le Xénon ne s'excitent pas aussi facilement que l'Hélium. Il ne peuvent pas jouer le même rôle d'activation du plasma [12]. Par ailleurs, l'Hélium présente l'avantage de ne pas s'incorporer dans les couches (contrairement à l'Argon dont la taille est plus importante).

En ce qui concerne les travaux de J. Michailos [25], les vitesses de croissance de ses Oxynitrides sont effectivement réduites par la dilution Hélium. Il constate aussi une diminution de l'Hydrogène incorporé dans les couches. Il explique ces deux phénomènes par la faible concentration de précurseurs actifs près de la surface des échantillons. Par ailleurs, ses matériaux semblent contenir moins de défauts de structure (constatation issue de mesures de RPE sur des échantillons n'ayant pas subi d'illumination préalable).

Nous avons préparé la série "Dilués Hélium" dans le but de poursuivre les investigations sur les couches d'Oxynitrides et de **confirmer ou non** l'amélioration de leurs propriétés, notamment du point de vue de l'incorporation d'Hydrogène et du nombre de défauts de structure.

1.7 Les substrats

1.7.a Choix et caractéristiques

Les techniques de caractérisation que nous allons utiliser pour étudier les couches déposées imposent de choisir correctement la nature des substrats. Nous faisons ici l'inventaire de nos différents substrats en donnant leur nom abrégé, leurs caractéristiques et les techniques qu'ils subiront.

- ◆ **Si2F** : Silicium monocristallin intrinsèque - poli double face - 500 μm d'épaisseur - surface : $\frac{1}{4}$ de plaquette de diamètre 2 pouces,
techniques : Ellipsométrie, IR, RBS, ERDA, NRA et Rayons X.
- ◆ **Si1F** : Silicium monocristallin dopé p (1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$) - poli une face - 300 μm d'épaisseur - surface : $\frac{1}{4}$ de plaquette de diamètre 2 pouces,
techniques : Ellipsométrie pour test d'uniformité, mesures de marches à l'alphastep, mesures de vitesse de gravure par attaque chimique.
- ◆ **Tetra** : Silice tétrasil A - très pure (1000 ppm de O-H)- très faible densité de défauts (centres E') - dimensions : 16 x 4 x 0,5 mm.
techniques : RPE et RPE sous lumière.
- ◆ **CaF₂** : Fluorure de Calcium - matériau à grand gap optique (≈ 11 eV) - dimensions : 18 x 10 x 1 mm.
technique : mesures d'absorption optique dans l'U.V. lointain.
- ◆ **Tetra(α)**: Silice tétrasil B - dimensions : 18 x 10 x 2 mm.
technique : mesures d'absorption optique dans l'U.V. jusqu'à 7 eV, pour les dépôts côté Nitrure.
- ◆ **Si(n)** : Silicium monocristallin dopé n - dopé n+ en face arrière - épaisseur 300 μm - plaquettes de diamètre 3 pouces,
technique : mesures électriques sur capacité MOS, faible épaisseur d'Oxynitrures; la métallisation des échantillons est effectuée juste après le dépôt dans une salle blanche du CIME.

- ◆ **Si2i** : Silicium monocristallin 5000 ohm.cm - poli une face - épaisseur 300 μ m
- plaquettes de diamètre 2 pouces,
technique : profilométrie pour mesures de contraintes intrinsèques.

- ◆ **Moly** : Molybdène en feuille - épaisseur 25 μ m - dimensions : 7 x 7 cm,
technique : obtention d'Oxynitride sous forme de poudre (projet)

- ◆ **Inox** : Acier inox en feuille - épaisseur 25 μ m - dimensions : 7 x 7 cm,
technique : obtention d'Oxynitride sous forme de poudre (projet)

Tous ces substrats ne sont pas forcément placés dans le réacteur à chaque dépôt. Leur emploi est fonction des besoins et des modifications du programme en cours de route. Pour les tests électriques notamment, la qualité des dépôts et des métallisations réalisés à Grenoble s'avérera insuffisante pour ce type de mesures. Ainsi, la fabrication complète des capacités MOS sera confiée au laboratoire IMEC qui dispose d'une technologie plus performante. Après quelques essais effectués à Grenoble (sur matériel du CNET), les mesures de contrainte seront également prises en charge par le laboratoire IMEC.

Le nombre total d'échantillons existant se situe autour de 450.

La nomenclature des échantillons est illustrée sur la figure 7.

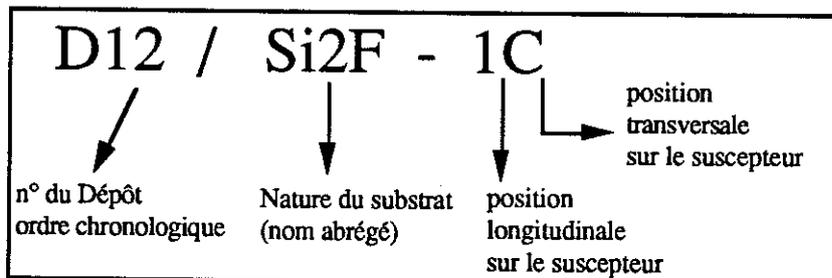


fig. 7 : Nomenclature des échantillons.

1.7.b Nettoyage

Tous les nettoyages sont effectués sous des hottes à flux laminaire (classe 100).

Les substrats de CaF_2 et de Tétrasil, livrés prêts à l'emploi, sont éventuellement rincés à l'acétone puis à l'eau désionisée (H_2O D.I) avant d'être placés avec précaution sur le susceptibleur.

Les feuilles de molybdène et d'acier inox sont traitées au trichloréthylène, à l'acétone et l'alcool dans des bains soumis aux ultra-sons.

Tous les substrats de Silicium subissent la procédure de nettoyage suivante :

- **HF (49 %) / H_2O D.I.**, mélange 1 / 10
à température ambiante pendant **30 sec**
objectif : retrait de la Silice native
- rinçage à H_2O D.I. jusqu'à une résistivité de **15 M Ω**
- **H_2SO_4 (96 %) / H_2O_2 (30 %)**, mélange 2 / 1
mélange exothermique (120°C) pendant **10 mn**
objectif : oxydation en surface piégeant les éventuelles impuretés
- rinçage à H_2O D.I. jusqu'à une résistivité de **15 M Ω**
- **HF (49 %) / H_2O D.I.**, mélange 1 / 10
à température ambiante pendant **30 sec**
objectif : retrait de l'Oxyde qui vient de se former et des impuretés piégées.
- rinçage à H_2O D.I. jusqu'à une résistivité de **15 M Ω**
- séchage à l'Azote sous pression.

2 Premiers résultats

Nous avons effectué des mesures d'ellipsométrie et de gravures chimiques au Centre Inter-universitaire de Microélectronique de Grenoble (CIME). Ces mesures nous ont permis d'accéder à l'indice de réfraction des couches, aux vitesses de croissance et de gravure. Nous commençons par décrire sommairement les deux techniques utilisées.

2.1 Techniques de caractérisation

2.1.a Gravures chimiques et mesures de marches

Le mélange réalisé pour la gravure chimique est une solution tamponnée standard de Fluorure d'Ammonium et d'Acide Fluorhydrique ($\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$, B.O.E. 7-1) portée à 28°C. Cette solution attaque les couches d'Oxynitride mais laisse intacts les substrats de Silicium et les substrats de CaF_2 .

Dans le cas d'une attaque complète du film d'Oxynitride sur substrat de Silicium, nous utilisons le test de mouillabilité pour constater le retrait de la couche (les Oxynitrides sont de nature hydrophile tandis que le Silicium cristallin est hydrophobe). L'épaisseur initiale de la couche et le temps requis pour la retirer permettent de connaître la vitesse de gravure.

Dans certain cas, pour connaître l'épaisseur de nos couches, nous avons réalisé des mesures de marches avec un Alphastep (Tencor Instruments). Par exemple, les mesures d'ellipsométrie ne sont pas applicables sur les couches déposées sur les substrats transparents de CaF_2 et il faut utiliser d'autres méthodes pour accéder aux épaisseurs. Créer une marche consiste à protéger une partie de la couche avec de la résine et plonger l'échantillon dans le mélange d'attaque. Seule la partie non protégée de la couche est gravée jusqu'au substrat. La résine est ensuite retirée à l'aide d'une solution à base d'acétone. Il faut remarquer que la mesure de marche est une méthode destructive ne permettant pas la réutilisation de l'échantillon à d'autres fins.

2.1.b Ellipsométrie

La mesure d'ellipsométrie consiste à analyser en polarisation la réflexion d'une lumière polarisée sur une surface. L'ellipsomètre utilisé est de type Gaertner auto gain L116B. Il est muni d'un faisceau laser Hélium-Néon de longueur d'onde monochromatique $\lambda = 6328 \text{ \AA}$.

L'étude du changement de polarisation de l'onde incidente sur l'interface isolant / c-Si permet de remonter à certaines propriétés de la surface transparente traversée. Dans notre cas, les calculs traitent du système bicouche couche/substrat. Ils nous renseignent sur l'indice de réfraction (n) et l'épaisseur (e) de nos Oxynitrides déposés sur Silicium. Mais lorsque (n) et (e)

sont simultanément inconnus, il arrive que les résultats fournis par le logiciel de calcul soient imprécis voire complètement erronés. Ce phénomène se produit lorsque le couple (n,e) est tel que les équations aboutissent dans des zones de divergence du calcul. Lorsque nous avons rencontré ce problème, nous avons adopté la solution qui consiste à fixer une des inconnues en la mesurant par ailleurs. Pour cela, nous gravons partiellement un des échantillons du dépôt jusqu'à ce que son épaisseur (e') soit telle que le couple (n,e') corresponde cette fois à une zone non divergente du calcul. La valeur de l'indice (n) est alors déterminée avec précision. Nous pouvons alors fixer l'indice de toutes les couches d'un même dépôt à cette valeur car ce paramètre est relativement stable (voir paragraphe suivant). L'épaisseur de chaque couche reste désormais la seule inconnue du calcul.

Pour chaque échantillon passé en ellipsométrie, nous avons effectué une série de mesures en différents points (de 5 à 10 points) régulièrement répartis sur la surface. Cela permet de donner une moyenne plus précise de l'indice et de l'épaisseur des couches et d'étudier l'uniformité des dépôts. Nous avons déjà évoqué les variations d'épaisseur en début de chapitre (voir "position des ergots"). Les modifications apportées au suscepteur ont permis de réduire les écarts d'uniformité à $\pm 2\%$ sur un même échantillon et à $\pm 5\%$ d'un échantillon à l'autre, longitudinalement ou transversalement le long du suscepteur. Ajoutons que l'indice de réfraction est beaucoup moins affecté par des problèmes d'uniformité. Les variations mesurées ne dépassent pas $\pm 1\%$.

Nous ne reportons ici que les résultats d'ellipsométrie obtenus sur la couche prise en référence nommée Si2F-1C. Les vitesses de gravure correspondent à une moyenne effectuée sur les échantillons Si1F-3B et -4D ou, selon les dépôts, Si1F-2D et -4D. Les principaux résultats numériques sont répertoriés dans les tableaux 2, 3 et 4 pour les quatre séries de dépôts :

- ◆ Séries "Epais" et "Fins" réunies sur le même tableau car à chaque échantillon épais correspond un échantillon fin.
- ◆ Série "Epaisseur Variable" et série "Dilués Hélium".

Dans le tableau 3, le symbole "f" qui suit parfois les valeurs d'indice indique que les mesures d'ellipsométrie aboutissent toujours à des calculs divergents. L'indice a donc été fixé pour déterminer l'épaisseur des couches.

Tableau 2 : Conditions de préparation et premiers résultats sur les échantillons des séries "Epais" et "Fins"

| | Réf Dépôt | Suscept. et Série | R 1 | N ₂ O cc/mn | NH ₃ cc/mm | Temps dépôt mn | Epais. sur Si Å | indice | Vitesse Croiss. Å/mn | Vitesse Grav. Å/mn |
|-----------------|--------------|----------------------|-------|---------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|--------|----------------------------|--------------------------|
| Côté Nitrure | D14 | NS2-Epais | 0 | 0 | 2000 | 14 | 1970 | 1,87 | 141 | 846 |
| | D17 | NS2-Fins | 0 | 0 | 2000 | 1,75 | 274 | 1,81 | 157 | 532 |
| | D15 | NS2-Epais | 0,015 | 30 | 1970 | 13,8 | 2105 | 1,82 | 153 | 966 |
| | D20 | NS2-Fins | 0,015 | 30 | 1970 | 2,8 | 423 | 1,81 | 151 | 636 |
| | D1 | OS-Epais | 0,03 | 60 | 1940 | 33 | 3560 | 1,80 | 108 | ? |
| | D6 | NS1-Fins | 0,03 | 60 | 1940 | 4,65 | 900 | 1,80 | 194 | 1092 |
| | D8 | NS1-Epais | 0,045 | 90 | 1910 | 21,8 | 4350 | 1,79 | 200 | 1248 |
| | D11 | NS1-Fins | 0,045 | 90 | 1910 | 2,45 | 500 | 1,75 | 204 | ? |
| | D3 | OS-Epais | 0,3 | 600 | 1400 | 20 | 3400 | 1,70 | 170 | ? |
| | D9 | NS1-Fins | 0,3 | 600 | 1400 | 1,85 | 470 | 1,68 | 254 | 942 |
| | D12 | NS2-Epais | 0,56 | 1120 | 880 | 10,8 | 2850 | 1,65 | 264 | 1179 |
| | D18 | NS2-Fins | 0,56 | 1120 | 880 | 1,6 | 428 | 1,63 | 268 | 595 |
| | D13 | NS2-Epais | 0,74 | 1480 | 520 | 9,75 | 3350 | 1,57 | 344 | 1668 |
| | D19 | NS2-Fins | 0,74 | 1480 | 520 | 1,45 | 468 | 1,57 | 323 | 756 |
| | D2 | OS-Epais | 0,9 | 1800 | 200 | 14 | 4260 | 1,50 | 304 | ? |
| | D7 | NS1-Fins | 0,9 | 1800 | 200 | 1,75 | 820 | 1,54 | 469 | 1170 |
| | D16 | NS2-Epais | 0,96 | 1920 | 80 | 8 | 3620 | 1,53 | 453 | 1560 |
| | D21 | NS2-Fins | 0,96 | 1920 | 80 | 1,25 | 473 | 1,51 | 378 | 618 |
| Côté Oxyde | D4 | OS-Epais | 1 | 2000 | 0 | 13 | 3875 | 1,50 | 310 | ? |
| | D10 | NS1-Fins | 1 | 2000 | 0 | 1 | 515 | 1,49 | 515 | 577 |

Tableau 3 : Conditions de préparation et premiers résultats sur les échantillons de la série "Epaisseurs Variables"

| Réf Dépôt | Suscepteur et Série | R 1 | N ₂ O cc/mn | NH ₃ cc/mm | Temps de dépôt mn | Epaisseur sur Si Å | indice | Vitesse de croissance Å/mn |
|--------------|------------------------|------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------|----------------------------------|
| D25 | NS3-Var | 0,74 | 1480 | 520 | 0,25 | 106 | 1,56 f | 424 |
| D24 | NS3-Var | 0,74 | 1480 | 520 | 0,46 | 213 | 1,56 f | 463 |
| D26 | NS3-Var | 0,74 | 1480 | 520 | 0,63 | 265 | 1,56 f | 420 |
| D19 | NS2-Fins | 0,74 | 1480 | 520 | 1,45 | 431 | 1,57 | 323 |
| D23 | NS3-Var | 0,74 | 1480 | 520 | 1,08 | 478 | 1,56 | 443 |
| D13 | NS2-Epais | 0,74 | 1480 | 520 | 9,75 | 3010 | 1,57 | 344 |
| D22 | NS3-Var | 0,74 | 1480 | 520 | 58,14 | 27800 | 1,57 | 478 |

Tableau 4 : Conditions de préparation et premiers résultats sur les échantillons de la série "Dilués Hélium"

| Réf Dép | Susc. et Série | Dilu -tion | R 1 | N ₂ O cc/mn | NH ₃ cc/mm | SiH ₄ cc/mm | He cc/mm | Temps dépôt mn | Epais. sur Si Å | indice | Vites. Croiss Å/mn |
|------------|----------------------|---------------|------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------|----------------------|-----------------------|--------|--------------------------|
| D31 | NS5-He | 100 | 0 | 0 | 465 | 9,3 | 930 | 45 | 4518 | 1,87 | 100 |
| D32 | NS5-He | 200 | 0 | 0 | 465 | 9,3 | 1860 | 67 | 4987 | 1,85 | 74 |
| D33 | NS5-He | 300 | 0 | 0 | 465 | 9,3 | 2790 | 67 | 3579 | 1,83 | 53 |
| D28 | NS4-He | 314 | 0 | 0 | 465 | 9,3 | 2922 | 91 | 6920 | 1,85 | 76 |
| D29 | NS4-Hé | 314 | 0,56 | 231 | 234 | 9,3 | 2922 | 59 | 5150 | 1,60 | 88 |
| D30 | NS4-He | 314 | 1 | 465 | 0 | 9,3 | 2922 | 59 | 7890 | 1,46 | 135 |

D'un point de vue expérimental, il est intéressant de connaître la courbe des indices de réfraction des couches en fonction du rapport de débit gazeux R_1 . Mais cette courbe dépend beaucoup des autres paramètres de dépôt (nature du réacteur, puissance plasma, pression...). En d'autres termes, elle est spécifique à notre cas et n'a pas d'intérêt physique particulier. Par contre, si l'on représente les indices de réfraction en fonction de la composition des couches, on s'affranchit des conditions expérimentales qui ont permis de les obtenir, les courbes ont alors un caractère plus universel. La correspondance entre le rapport des débits gazeux $R_1 = \frac{N_2O}{N_2O + NH_3}$ et le rapport des incorporations d'Oxygène et d'Azote $\frac{O}{O + N}$ ne sera abordée qu'au prochain chapitre qui traite de la composition des Oxynitrides.

Toutefois, nous représentons dès à présent les courbes des indices de réfraction, des vitesses de croissance et de gravure en fonction de $O/(O+N)$.

2.2 Séries "Epais" et "Fins"

2.2.a Indice de réfraction

La figure 8 représente les variations de l'indice de réfraction des couches en fonction du rapport de composition $O/(O+N)$. L'indice décroît régulièrement à partir d'une valeur proche de 1,9 côté Nitrure ($O/(O+N) \approx 0$) jusqu'à atteindre 1,48 côté Oxyde ($O/(O+N) \approx 1$).

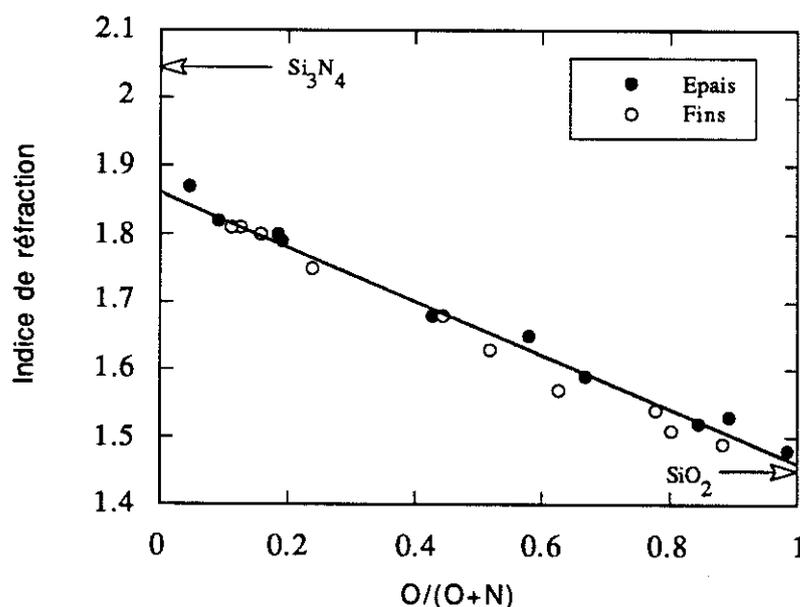


fig. 8 :

Indices de réfraction pour les séries "Epais" et "Fins".

Côté Nitrure, l'indice n'atteint pas la valeur 2,05 associée au Nitrure stœchiométrique Si_3N_4 . On connaît bien ce phénomène pour les Nitrures hydrogénés [69] dont l'indice, selon le taux d'incorporation de l'Hydrogène, est compris entre 2,05 et 1,80. Ainsi, le comportement de

nos Oxynitrures riches en Azote laisse supposer une forte incorporation d'Hydrogène. Dans nos matériaux riches en Oxygène, l'indice reste supérieur à celui de la silice pure SiO_2 ($n = 1,46$). Comme nos échantillons les plus oxydés ($O/(O+N) \approx 1$) sont préparés à partir de Silane SiH_4 et de Protoxyde d'Azote N_2O , on peut s'attendre à retrouver des quantités non négligeables d'Azote et d'Hydrogène dans les couches. La présence de ces deux éléments aurait pour effet de maintenir l'indice à une valeur plus haute que 1,46.

Comparons maintenant les couches d'épaisseur différente obtenues dans les mêmes conditions de préparation. L'écart des indices est très faible. Mais l'indice de réfraction n'est peut-être pas une propriété physique suffisamment sensible. Nous ne pouvons pas encore conclure à la similitude des couches épaisses et fines.

2.2.b Vitesse de croissance

La vitesse de croissance sur substrat de Silicium (fig. 9) **augmente au fur et à mesure que le matériau est de plus en plus oxydé**. Dans nos conditions de travail, elle ne dépasse pas 200 \AA/mn côté Nitrure, tandis qu'elle peut atteindre plus de 500 \AA/mn côté Oxyde. Ce phénomène est en bon accord avec les mécanismes de croissance proposés par Cavalleri et al. [15] que nous avons brièvement exposés plus haut dans le paragraphe 1.2.b.

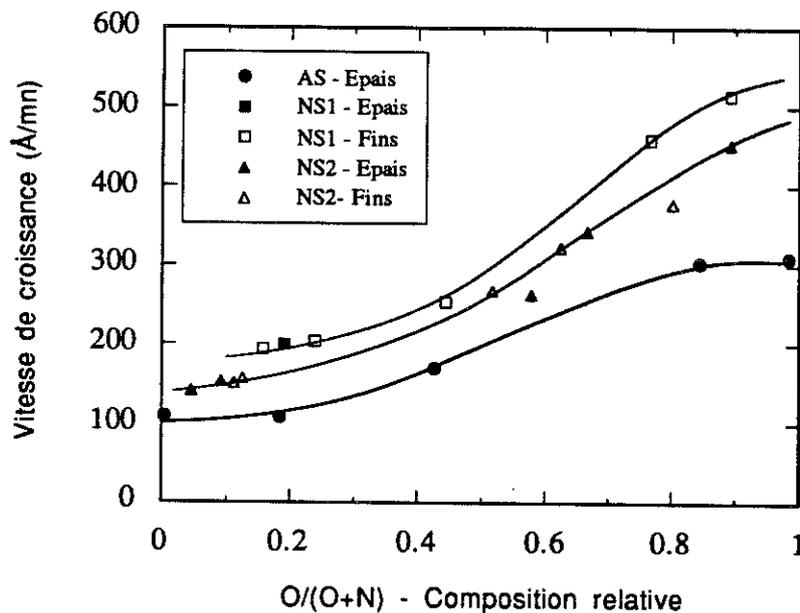


fig. 9 :

Vitesses de croissance (sur substrat de Silicium) pour les séries "Epais" et "Fins".

En outre, nous avons observé des **tendances différentes liées à la nature du susceptible** utilisé pour le dépôt des couches. Plusieurs mois séparent la préparation des séries NS1 et NS2. Certaines paramètres de la chaîne de fabrication ont pu évoluer pendant ce laps de temps. Pour les vitesses de croissance représentées en fonction de R_1 (courbe non exposée ici), nous avons nettement distingué trois courbes différentes de croissance. En utilisant le rapport

de composition O/(O+N), les différences s'atténuent mais demeurent visibles. Nous distinguons encore les trois courbes suivantes :

- ◆ la courbe AS - Epais, pour les échantillons de la série "Epais", réalisés sur l'ancien suscepteur.
- ◆ la courbe NS1 - Epais et Fins, pour les échantillons des séries "Epais" et "Fins", utilisant le nouveau suscepteur dans la configuration 1.
- ◆ la courbe NS2 - Epais et Fins, pour les échantillons des séries "Epais" et "Fins", utilisant le nouveau suscepteur dans la configuration 2.

L'ancien suscepteur était recouvert d'une épaisse couche d'isolant de plusieurs dizaines de microns. Le nouveau suscepteur, réalisé pour améliorer l'uniformité des dépôts, a subi un décapage. Puis il a été recouvert d'une fine couche d'isolant de l'ordre de 1 micron. Au fur et à mesure des dépôts, la croissance de couches d'Oxynitride sur le suscepteur fait augmenter l'épaisseur totale de l'isolant. L'impédance électrique du suscepteur s'en trouve changée. Dans ce cas, même si nous fixons la puissance électrique délivrée par le générateur radio-fréquence (à 100 Watt), la puissance contenue dans le plasma gazeux va diminuer et avec elle, l'efficacité du processus de croissance.

Nous remarquons que les échantillons épais et fins préparés dans des conditions identiques (même suscepteur et même configuration) sont sur la même courbe de croissance. Nous pouvons en déduire que les vitesses de croissance de nos matériaux ne sont pas concernées par les effets d'épaisseur.

2.2.c Vitesse de gravure

La vitesse de gravure de nos Oxynitrides est comprise entre 600 et 1800 Å/mn (voir tableau 2). Pour des conditions de préparation identiques, elle est plus faible pour les échantillons fins que pour les épais. Il est difficile d'observer une évolution cohérente en fonction du rapport O/(O+N). Il semble que les résultats dépendent encore de la nature du suscepteur utilisé.

Les travaux de B. Reynes [69], 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 d'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 10 Å/mn, tandis que dans les conditions inverses, elle atteint 700 Å/mn. Dans nos matériaux préparés à partir du gaz vecteur d'Hydrogène NH₃, nous pouvons nous attendre à une faible densité ou une forte incorporation d'Hydrogène.

2.3 Série "Épaisseurs Variables"

Le rapport de débit gazeux R1 est fixé à 0,74 (composition intermédiaire) et seul le temps de dépôt varie.

2.3.a Vitesse de croissance

L'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de dépôt est représentée sur la figure 10. L'échelle logarithmique est choisie pour pouvoir observer l'échantillon très épais (environ 3 μm). Nous remarquons que la croissance de la couche d'Oxynitride est régulière dès 100 Å. La petite figure interne (échelle linéaire) permet d'observer le début de la croissance. La courbe qui passe par les points expérimentaux est une droite d'équation :

$$e = 37 + 454 * t$$

avec e , l'épaisseur de la couche en Angströms.

et t , le temps de dépôt en minutes.

La vitesse de croissance est par conséquent constante et vaut : $V = \frac{de}{dt} = 454 \text{ Å/mn}$.

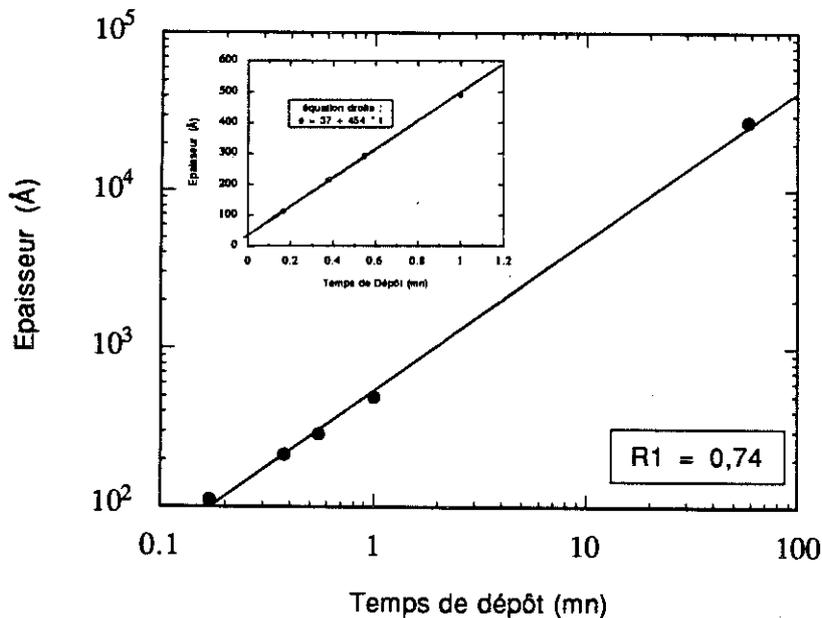


fig. 10 :

Épaisseurs des couches selon le temps du dépôt ($R_1 = 0,74$). Figure interne : détail de la courbe pour les faibles temps de dépôt, échelle linéaire.

En $t = 0$, la droite ne passe pas par $e = 0$, mais par $e = 37 \text{ Å}$. Ce phénomène a deux origines possibles :

- avant le dépôt et malgré la procédure de nettoyage, le substrat de Silicium poli est peut-être déjà recouvert d'une fine couche d'Oxyde natif
- les premières monocouches d'Oxynitride ont une croissance légèrement plus rapide que les suivantes.

Quoi qu'il en soit, nous commettons une erreur (surestimation) lorsque nous calculons la vitesse par la simple formule : $V = \frac{e}{t}$. La surestimation de la vitesse de croissance est notable dans le cas des couches de faible épaisseur et négligeables pour des couches plus épaisses.

2.3.b Indice de réfraction

Sur le tableau 3, nous voyons que nous nous sommes heurtés aux problèmes de divergence des calculs d'indice et d'épaisseur surtout dans le cas des échantillons les plus fins. En ne considérant que les échantillons d'au moins 400 Å, nous pouvons cependant conclure que l'indice est stable en fonction de l'épaisseur des couches.

2.4 Série "Dilués Hélium"

Pour un taux de dilution assez faible ($\frac{\text{SiH}_4}{\text{He}} = 50$), J. Michailos [25] a rencontré des problèmes d'uniformité des couches d'Oxynitride. L'indice, l'épaisseur et même la composition de ses couches changent notablement en fonction de leur position sur le suscepteur. Disposant d'une faible capacité de pompage (pompe primaire seule), il attribue ces variations à l'appauvrissement du plasma gazeux entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Comme le font les industriels pour saturer la concentration des radicaux libres du plasma, nous avons choisi des débits de gaz plus importants que J. Michailos (et utilisé une pompe de type Roots pour les évacuer). Nos échantillons "dilués Hélium" sont relativement uniformes :

- épaisseur : $\pm 2\%$ sur une même couche, $\pm 10\%$ d'une couche à l'autre
- indice : $\pm 1\%$.

2.4.a Vitesse de croissance

Considérons tout d'abord les trois échantillons (Nitrure-intermédiaire-Oxyde) préparés avec le taux de dilution $\frac{\text{SiH}_4}{\text{He}} = 314$. Comme l'avait déjà constaté J. Michailos [25], la dilution à l'Hélium provoque une diminution des vitesses de croissance (fig. 11). L'effet est d'autant plus marqué que le matériau est plus oxydé (réduction de 70% côté Oxyde contre 46% côté Nitrure).

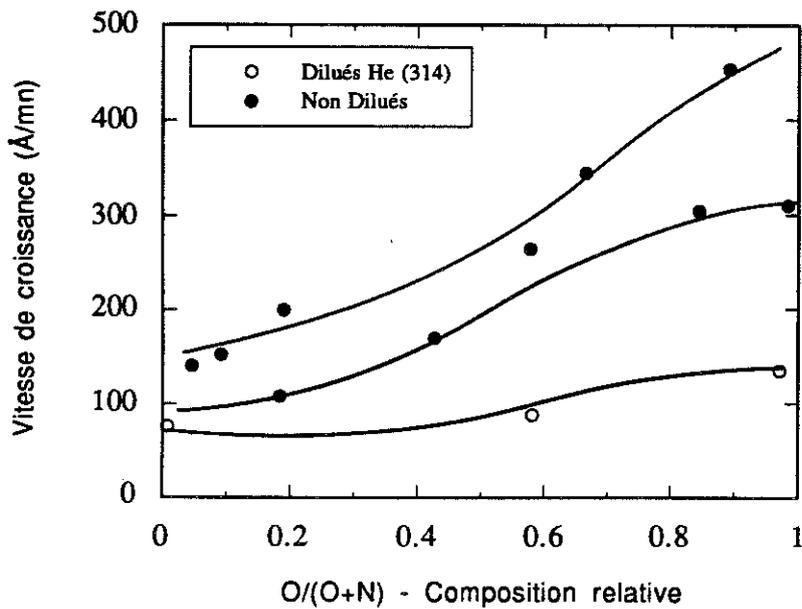


fig. 11 :

Comparaison des vitesses de croissance des Oxynitrides préparés avec et sans dilution à l'Hélium.

Observons maintenant le comportement de Nitrures ($R1 = 0$, $O/(O+N) \approx 0$) préparés avec différents taux de dilution (fig. 12). La vitesse de croissance diminue régulièrement avec le taux de dilution. Ce résultat conforte l'idée qui attribue à l'Hélium le rôle d'un gaz diluant (voir paragraphe 1.6.d du chapitre 1). Le plasma dilué Hélium serait moins réactif et la croissance serait plus lente.

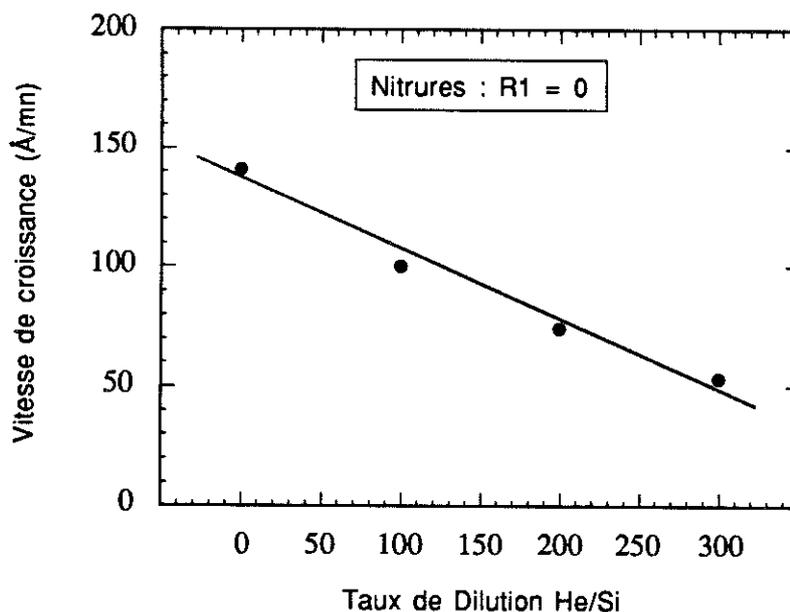


fig. 12 :

Variations de la vitesse de croissance selon le taux de dilution à l'Hélium des gaz de préparation.

2.4.b Indice de réfraction

Sur la figure 13, nous représentons les indices des couches préparées sous dilution à l'Hélium (à différents taux de dilution) et sans dilution. Nous pouvons constater que l'indice de réfraction des couches n'est pas affecté par la dilution à l'Hélium.

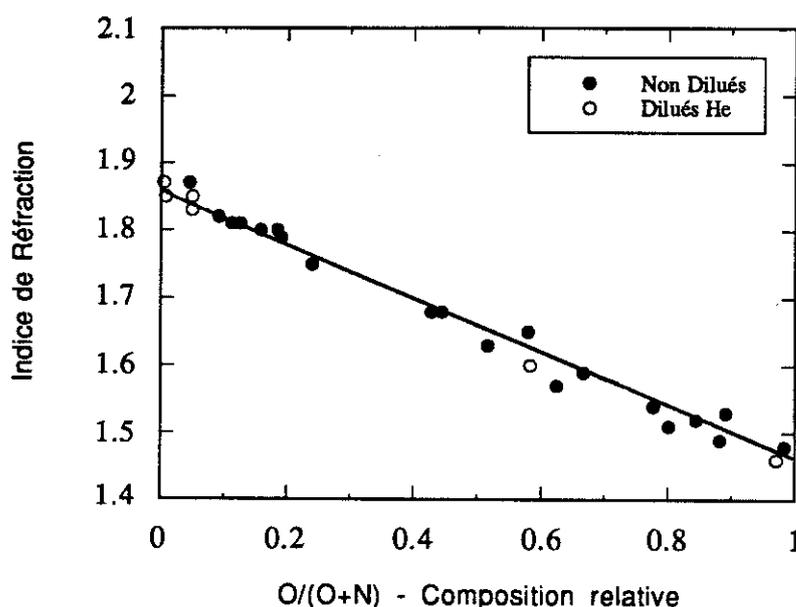


fig. 13 :

Comparaison des indices de réfraction des Oxynitrides préparés avec et sans dilution à l'Hélium.

2.5 Influence du substrat sur la croissance

Les mesures d'absorption optique, que nous aborderons au chapitre 4, donnent accès à l'épaisseur des couches déposées sur CaF_2 (si ces couches ne sont pas trop fines). Nous avons pu remarquer que l'épaisseur sur CaF_2 est systématiquement inférieure à celle sur substrat de Silicium. Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé des mesures de marche :

- ◆ sur un échantillons épais, pour comparer la valeur donnée par l'Alphastep et celle issue des mesures optiques. Les résultats concordent.
- ◆ sur l'ensemble des échantillons fins, car les mesures optiques n'ont pu accéder à l'épaisseur des couches fines.

Les mesures de composition nous ont également révélé de légères différences de composition entre les couches déposées sur Si et celles déposées sur CaF_2 . Ainsi, pour comparer les vitesses de croissance sur Si et CaF_2 , nous utilisons tout de suite le rapport de composition $O/(O+N)$ des couches sur CaF_2 (dont les valeurs numériques sont données dans le chapitre 4).

D'après la figure 14, nous constatons que, sous toute la gamme de composition des Oxynitrides, la croissance est moins rapide sur CaF_2 que sur Si. Cette tendance, déjà notable côté Nitrure (25% de moins), s'accroît du côté Oxyde (50% de moins). En outre, le comportement est identique pour les couches épaisses (2000 - 5000 Å) et pour les couches fines (250 - 900 Å) puisque les points figurent sur les deux mêmes courbes. L'écart d'épaisseur entre les couches déposées sur Silicium et celles sur CaF_2 est peut-être dû aux propriétés diélectriques différentes de ces deux types de substrats. L'impédance formée par un substrat de CaF_2 , de caractère isolant, n'est pas identique à celle formée par un substrat de Silicium de nature plus conductrice. Le plasma local aux abords des deux substrats n'aurait pas tout à fait la même puissance, ce qui affecterait la croissance des couches dans le même sens que lorsque le suscepteur est recouvert d'isolant (cf. 2.2.b). Comme la dilution à l'Hélium, cet effet est plus sensible pour les Oxydes que pour les Nitrures.

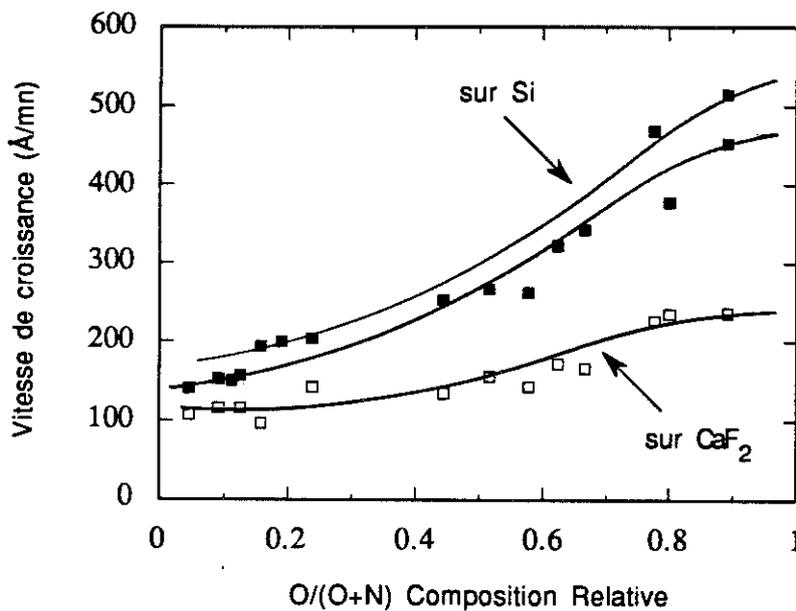


fig. 14 :

Comparaison des vitesses de croissance sur substrats de Silicium et sur substrats de CaF_2 .

Chapitre 2 :
Composition et
Liaisons Chimiques

1 Introduction

1.1 Structures cristallines et amorphes

Les cristaux sont caractérisés par une répartition régulière et périodique des atomes. Un motif élémentaire se reproduit, en forme et en orientation, dans tout le cristal pour former le réseau tridimensionnel. Pour définir (formellement) un cristal, il suffit de donner les coordonnées des atomes de la maille élémentaire et les trois vecteurs symbolisant les translations dans l'espace. Par exemple, on connaît très bien la structure des différents allotropes cristallins du Nitrure de Silicium Si_3N_4 [70] et de la Silice SiO_2 (quartz, cristobalite, tridymite, coésite). La nature périodique et ordonnée du cristal se traduit par une anisotropie de ses propriétés et par l'existence d'éléments de symétrie.

Les matériaux amorphes se distinguent des cristaux par leur caractère non périodique et par le désordre de leur structure. Cependant, cette structure n'est pas aléatoire car la mémoire du cristal est partiellement conservée et se traduit par l'existence d'un ordre à courte et moyenne distance. Dans les matériaux amorphes, c'est la persistance d'un tel ordre qui règle l'essentiel des propriétés électroniques et vibrationnelles.

Le premier facteur d'ordre local provient du fait que les liaisons atomiques s'orientent dans des configurations spatiales préférentielles et non pas aléatoires. (Par exemple, le groupement Si-Si_4 est un arrangement tétraédrique tandis que N-Si_3 possède une structure presque planaire). Par rapport à la situation idéale du cristal, les liaisons chimiques d'un matériau amorphe subissent quelques distorsions : les distances interatomiques et les angles de liaisons fluctuent autour des valeurs cristallines. Mais les liaisons chimiques ne peuvent fortement s'étirer ou se comprimer, se rapprocher ou s'éloigner les unes des autres sans risquer de se casser. Pour des composés mixtes (à plusieurs éléments), se rajoute la notion de *désordre chimique*. Mais dans ce cas aussi, le désordre est limité car les liaisons entre atomes ne sont pas toutes équiprobables. Certaines liaisons sont énergétiquement plus favorables que d'autres.

Prenons le cas de la Silice amorphe $\alpha\text{-SiO}_2$ (fig. 15). Il est bien établi aujourd'hui que ce solide peut être décrit par un assemblage de tétraèdres Si-O_4 reliés entre eux par des ponts Si-O-Si , conformément au modèle de Zachariasen [71]. L'expérience montre que les tétraèdres Si-O_4 sont peu distordus par rapport à la forme parfaitement symétrique. Cette persistance de l'ordre local résulte des propriétés de la liaison chimique. En revanche, les valeurs des angles pontant θ et torsionnels α_1 et α_2 fluctuent modérément d'une unité Si-O-Si à l'autre. Ces fluctuations se cumulent le long d'une chaîne alternée d'atomes de Silicium et d'Oxygène et induisent une perte de l'ordre à longue distance. Les coordonnées de deux atomes séparés de plus d'une certaine distance L , appelée longueur de corrélation, peuvent être considérées

comme stochastiquement indépendantes. La longueur de corrélation est de l'ordre de quelques distances interatomiques (de 5 à 10 Å).

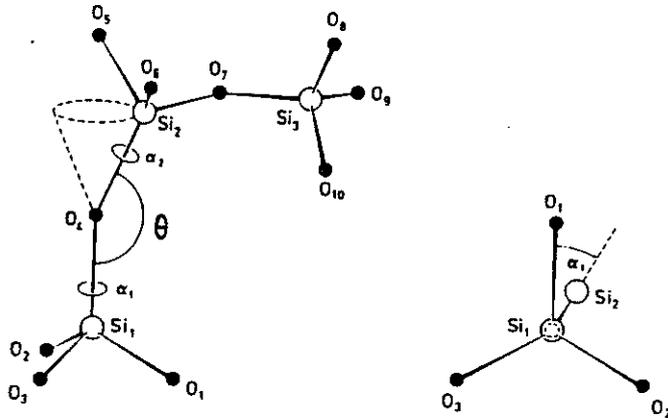


fig. 15 :

Unités moléculaires et paramètres de liaisons dans SiO_2 .

Pour fixer les idées concernant les échelles de grandeur, Galeener [72] a proposé quatre notions d'ordre :

- ♦ **l'ordre à courte distance (Short Range Order, SRO)**. Il est caractérisé par la valeur moyenne des fluctuations statistiques des angles et des longueurs de liaisons pour un site de type donné (c'est à dire un atome et ses premiers voisins). Pour a-SiO_2 , il s'agit de la longueur des liaisons Si-O et des angles θ , α_1 et α_2 .
- ♦ **l'ordre à moyenne distance (Intermediate Range Order, IRO)**. Il concerne la répartition spatiale des fluctuations géométriques le long d'une chaîne d'atomes, sur des distances inférieures à la longueur de corrélation. Ce désordre est le plus difficile à caractériser et à modéliser (on utilise souvent la statistique d'anneaux).
- ♦ **l'ordre à longue distance (Long Range Order, LRO)**. Il est associé à la taille caractéristique des amas ou des cristallites, dans le cas où ils existent.
- ♦ **l'ordre à l'échelle globale (Global Range Order, GRO)**. Il traite des structures dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle de l'échantillon (par exemple les structures colonnaires dans une couche mince).

1.2 Cas de nos matériaux

Dans nos Oxynitrures de Silicium amorphes ($\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$), le désordre topologique et chimique est lié à la présence simultanée des quatre éléments Si, O, N et H. Formaliser le comportement d'ensemble de ces quatre éléments s'avère un problème complexe, d'autant plus que la composition de nos matériaux n'est pas fixe mais qu'elle s'étend sur toute la gamme comprise entre le Nitrure et l'Oxyde de Silicium. Le modèle devrait donc tenir compte de l'incorporation variable de chaque élément. A l'heure actuelle, aucun modèle complet ne décrit

la structure chimique des Oxynitrides de Silicium, et encore moins les propriétés qui pourraient découler de cette structure.

Nous abordons ici le sujet d'un point de vue expérimental. Les informations fournies par les résultats expérimentaux serviront de support aux tentatives de modélisation des phénomènes physico-chimiques rencontrés dans nos matériaux.

Dans l'objectif de relier la nature chimique des Oxynitrides à leurs propriétés, il nous faut en premier lieu **connaître cette nature**, c'est à dire répondre aux questions suivantes :

- en quelles proportions les éléments Si, O, N et H se sont-ils incorporés dans les couches ?
- comment ces éléments se sont-ils arrangés entre eux, quelles sont les liaisons atomiques mises en jeu ?

L'étude de la composition de nos différents matériaux nous permettra, entre autre, de les classer en fonction de leur nature plus ou moins oxydée ou nitrurée.

Du point de vue des liaisons chimiques, nous sommes particulièrement attentifs aux **modes d'incorporation de l'Hydrogène**. En général, on lui attribue un rôle primordial dans la passivation des liaisons cassées. Par exemple, dans a-Si:H, l'introduction d'Hydrogène a permis de guérir une grande partie des défauts [73-75]. On soupçonne aussi l'Hydrogène d'être un élément qui favorise le désordre des structures [25]. Notre intérêt se tourne également du côté des **liaisons Si-Si**, dont la présence altère les propriétés des Oxynitrides [24]. Nous avons choisi le débit gazeux expérimental $R_2 = 50$ dans le but de maintenir ce nombre de liaisons Si-Si à un faible niveau. Nous devons vérifier si notre objectif est effectivement atteint.

2 Techniques expérimentales

Les analyses expérimentales que nous rapportons ici ont été menées, dans le cadre du projet ESPRIT-DESON, par F. Habraken et W. Arnold Bik [76, 77, 78] du Département de Physique Atomique et Interfaces de l'Université d'Utrecht (Hollande). Les méthodes de travail, leurs justifications, les détails théoriques et expérimentaux sont regroupés dans la thèse d'université de W. Arnold Bik [77]. Nous ne présentons ici que les grandes lignes de travail.

L'analyse en **composition** des films d'Oxynitride est fondée sur deux techniques qui utilisent des faisceaux d'ions de haute énergie :

♦ **R.B.S.** (Rutherford Backscattering Spectroscopy). F. Habraken et W. Arnold Bik utilisent comme particules incidentes des ions d⁴He, d'énergie 2 Mev, l'angle de diffusion étant de 170°. Les spectres sont analysés par la méthode de calcul RUMP.

♦ **E.R.D.A.** (Elastic Recoil Detection Analysis). Ils appliquent un faisceau d'ions ²⁸Si d'énergie 30 Mev et l'angle de diffusion vaut 36°.

Pour les films fins ($\approx 500 \text{ \AA}$), les spectres E.R.D.A. des éléments légers Hydrogène, Azote et Oxygène ne se recouvrent pas et l'on peut visualiser la totalité de la couche. En comparant les résultats obtenus sur la couche d'Oxynitrures avec ceux obtenus sur une couche de référence (30 nm de SiO_2), on accède au nombre d'atomes d'Hydrogène, d'Azote et d'Oxygène par cm^2 d'Oxynitrures. La quantité de Silicium contenu dans les films fins est déterminée par R.B.S. en condition de canalisation.

Pour la plupart des films épais ($\approx 3000 \text{ \AA}$), d'une part les spectres E.R.D.A. de l'Azote et de l'Oxygène se recouvrent, d'autre part seule une partie de la couche est visible, ce qui empêche de déterminer les densités atomiques totales. Cependant, il est possible de déterminer avec précision le rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ et le contenu total en Hydrogène par une autre méthode décrite par W. Arnold Bik [77]. A l'aide des valeurs de ce rapport $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ et en analysant conjointement les résultats de R.B.S., on obtient pour les couches épaisses les densités totales de chaque élément.

Les informations concernant la structure des **liaisons Hydrogène** proviennent des spectres de FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy). En associant les résultats fournis par cette technique avec ceux des analyses par faisceaux d'ions, on obtient les concentrations des liaisons $=\text{N-H}$, $=\text{Si-H}$, $-\text{O-H}$ et $-\text{N}=\text{H}_2$ dans les différentes couches.

La précision annoncée sur l'ensemble des mesures de l'ordre de 5%.

Les substrats adaptés à ces différentes techniques expérimentales sont des plaquettes de Silicium intrinsèque poli double face (les échantillons correspondants sont Si2F-1E et Si2F-1D). Mais Habraken et Arnold Bik ont également mis au point un système [78] leur permettant d'effectuer les mesures de composition sur les substrats de CaF_2 . Il existe un léger décalage de composition entre les couches d'un même dépôt déposées sur Silicium ou sur CaF_2 . Nous en tiendrons compte dans le chapitre "Absorption optique" puisque les substrats de CaF_2 ont servi pour les mesures d'absorption.

3 Incorporation des différents composants

Les tableaux 5 et 6 regroupent les valeurs numériques concernant l'incorporation de Si, O, N et H pour les échantillons des séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium". Du haut vers le bas des tableaux, les matériaux contiennent de plus en plus d'Oxygène.

3.1 Rapport O/(O+N)

Nous rappelons que pour décrire l'évolution des Oxynitrides du Nitrure à l'Oxyde, nous ne choisissons pas le paramètre expérimental $R_1 = N_2O / (N_2O + NH_3)$ mais le rapport des compositions O/(O+N). Connaissant les concentrations des éléments O et N, nous pouvons désormais calculer le rapport O/(O+N). Nous en avons reporté les variations en fonction de R_1 sur la figure 16.

Pour les faibles valeurs de R_1 , le rapport O/(O+N) croît très rapidement. En d'autres termes, dès qu'un faible débit de gaz N_2O circule dans le réacteur de fabrication, on retrouve une quantité relativement importante d'Oxygène dans les couches. Par conséquent, il est difficile d'obtenir un Oxynitride riche en Azote (dont le rapport O/(O+N) soit inférieur à 0,25).

En ce qui concerne la comparaison des couches épaisses et fines, nous observons une légère différence lorsque R_1 est supérieur à 0,5 : le rapport O/(O+N) des couches épaisses est plus grand d'environ 10%. Autrement dit, pour des matériaux préparés dans les mêmes conditions expérimentales (R_1 identique), les couches épaisses contiennent plus d'Oxygène.

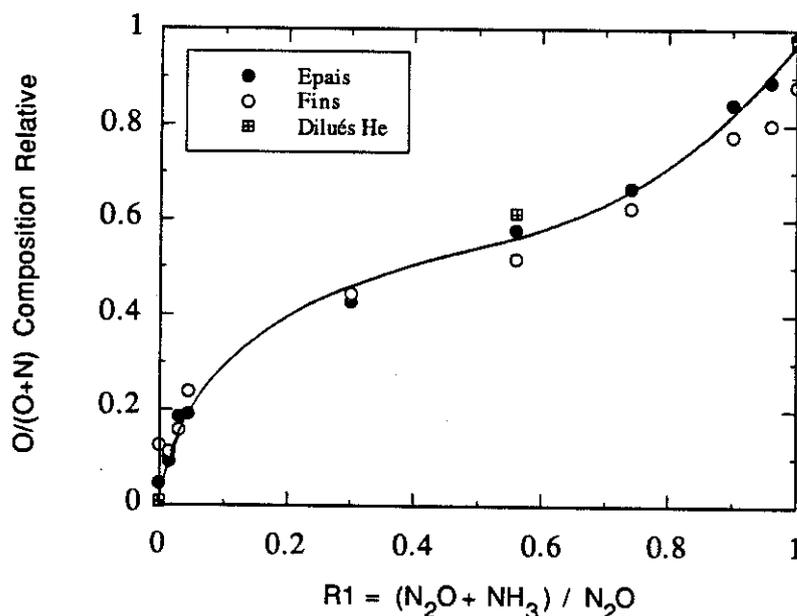


fig. 16 :

Relation entre le rapport de débit gazeux expérimental

$$R_1 = \frac{N_2O}{N_2O + NH_3} \text{ et le paramètre de composition } \frac{O}{O+N}$$

Tableau 5 : COMPOSITION / Séries "Epais" et "Fins"

| Réf | R1 | O/(O+N) | [Tot] 10 ¹⁵ /cm ² | Epaisseur 1E-ERDA | [%Si] % at | [%H] % at | [%O] % at | [%N] % at |
|-----|-------|---------|---|----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| D14 | 0 | 0,046 | 1917 | 1770 | 24,3 | 24,3 | 2,4 | 49,1 |
| D17 | 0 | 0,126 | 230 | 255 | 26,2 | 23,9 | 6,3 | 43,6 |
| D15 | 0,015 | 0,092 | 1872 | 1915 | 25,9 | 23,1 | 4,7 | 46,3 |
| D20 | 0,015 | 0,112 | 400 | 398 | 23,1 | 25,0 | 5,8 | 46,1 |
| D1 | 0,03 | 0,185 | 3560 | 3520 | 25,7 | 25,7 | 8,8 | 38,4 |
| D6 | 0,03 | 0,158 | 736 | 765 | 23,5 | 30,0 | 7,3 | 39,1 |
| D8 | 0,045 | 0,191 | 3379,8 | 3960 | 26,4 | 23,1 | 9,7 | 40,9 |
| D11 | 0,045 | 0,239 | 412,8 | 455 | 23,5 | 26,9 | 11,9 | 37,8 |
| D3 | 0,3 | 0,427 | 3291,8 | 3100 | 24,8 | 24,1 | 21,8 | 29,3 |
| D9 | 0,3 | 0,444 | 369 | 420 | 25,7 | 27,9 | 20,6 | 25,8 |
| D12 | 0,56 | 0,579 | 2367,3 | 2590 | 25,2 | 19,8 | 31,9 | 23,2 |
| D18 | 0,56 | 0,517 | 379 | 397 | 25,3 | 20,8 | 27,9 | 26,0 |
| D13 | 0,74 | 0,667 | 2324,4 | 3010 | 26,5 | 14,0 | 39,7 | 19,8 |
| D19 | 0,74 | 0,625 | 236 | 431 | 30,5 | 15,3 | 34,0 | 20,3 |
| D2 | 0,9 | 0,844 | 3074,2 | 3880 | 27,5 | 12,2 | 50,8 | 9,4 |
| D7 | 0,9 | 0,777 | 466 | 715 | 30,0 | 10,3 | 46,4 | 13,3 |
| D16 | 0,96 | 0,892 | 2170,3 | 3330 | 27,8 | 7,9 | 57,4 | 7,0 |
| D21 | 0,96 | 0,801 | 309 | 439 | 25,4 | 19,1 | 44,4 | 11,1 |
| D4 | 1 | 0,984 | 2689,7 | 3525 | 27,4 | 4,3 | 67,3 | 1,1 |
| D10 | 1 | 0,882 | 282,5 | 485 | 30,4 | 8,1 | 54,2 | 7,3 |

Tableau 6 : COMPOSITION / Série "Dilués Hélium"

| Réf | R1 | O/(O+N) | [Tot] 10 ¹⁵ /cm ² | Epaisseur 1E-ERDA | [%Si] % at | [%H] % at | [%O] % at | [%N] % at |
|-----|------|---------|---|----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| D28 | 0 | 0,008 | 2100 | 6200 | 28,7 | 24,7 | 0,4 | 46,3 |
| D29 | 0,56 | 0,583 | 3683 | 4720 | 30,5 | 13,3 | 32,8 | 23,4 |
| D30 | 1 | 0,971 | 4949 | 7070 | 31,1 | 3,8 | 63,2 | 1,9 |

3.2 Concentration atomique totale

Nous notons [Tot] la concentration atomique totale du matériau **par unité de surface**, c'est à dire le nombre total d'atomes par cm²; cette quantité est directement issue des mesures ERDA/RBS. La quantité [Vol] désigne cette fois la concentration atomique **par unité de volume**. Le calcul de [Vol] tient compte de l'épaisseur de la couche issue des mesures d'ellipsométrie et suppose une répartition uniforme des atomes sur toute l'épaisseur :

$$[\text{Vol}] = \frac{\text{Nombre total d'atomes / cm}^2 \text{ (RBS / ERDA)}}{\text{épaisseur géométrique (ellipsométrie)}}$$

Pour nos Oxynitrides de Silicium, les concentrations atomiques totales [Tot] sont données dans les tableaux 5 et 6. L'évolution de [Vol] en fonction du rapport O/(O+N) est représentée sur la figure 17. Nous remarquons que la concentration par unité de volume s'élève à 10²³ atomes/cm³ côté Nitrure, décroît légèrement avec O/(O+N) et atteint 7.10²² atomes/cm³ pour les échantillons les plus riches en Oxygène. (Pour mémoire, une concentration atomique de 10²³ atomes/cm³ correspond en moyenne à la présence d'un atome tous les 2,2 Å). Côté Nitrure, la présence importante d'Hydrogène rend la concentration atomique totale plus forte que dans le Nitrure stœchiométrique (8,7.10²² atomes/cm³). Par contre du côté des matériaux les plus oxydés, comme l'Hydrogène s'est faiblement incorporé, on est très près de la valeur traditionnelle de la Silice stœchiométrique (6,9.10²² atomes/cm³).

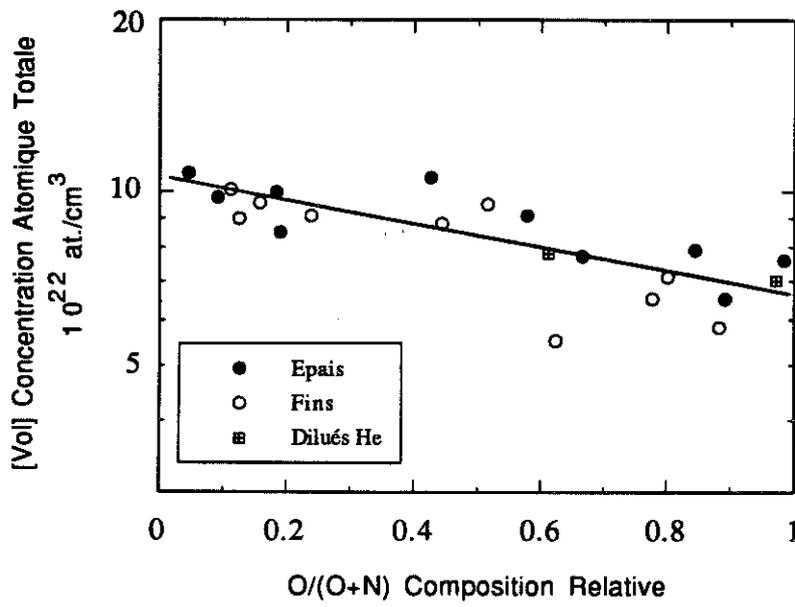


fig. 17 :
Concentration atomique totale [Vol] des Oxynitrures de Silicium.

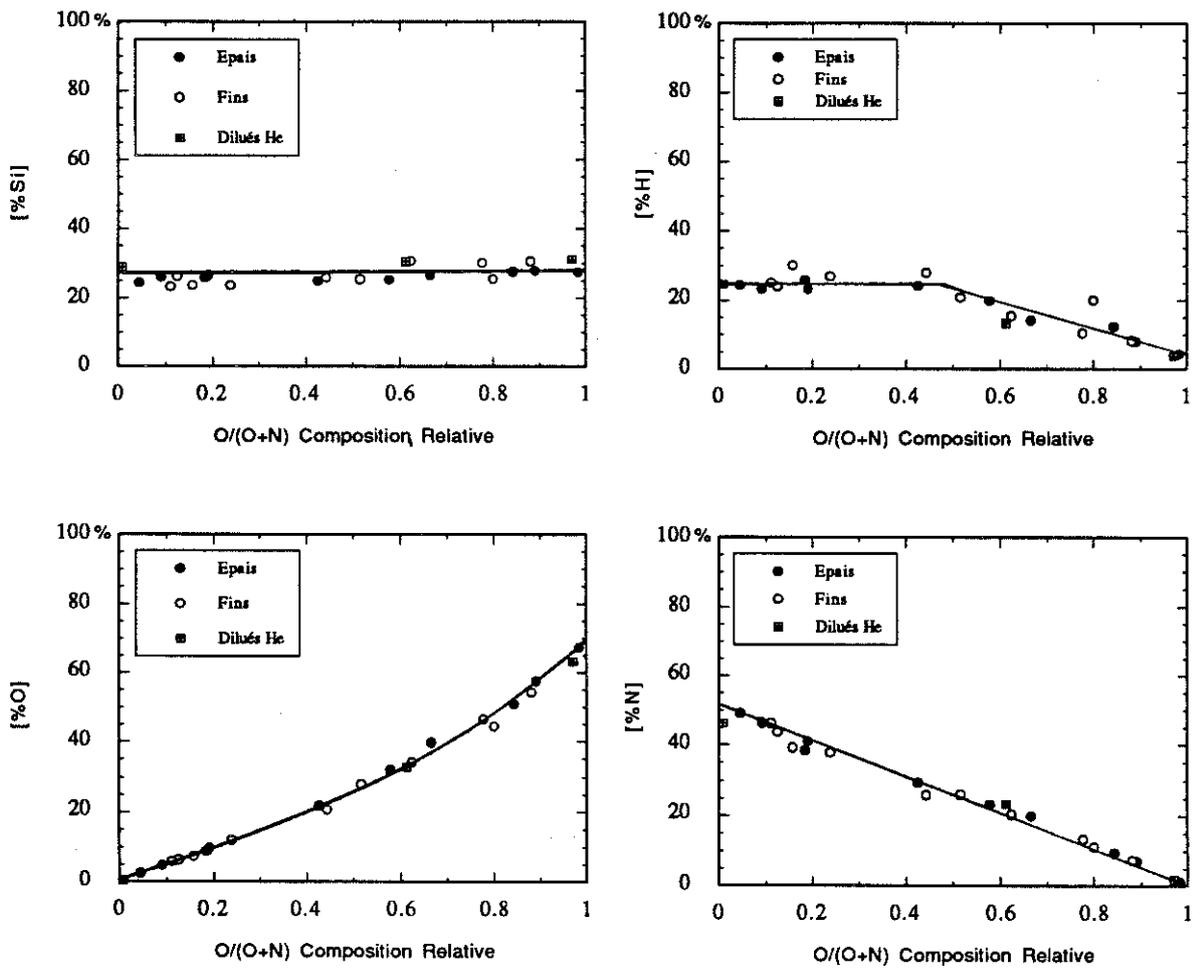


fig. 18 : Concentrations atomiques relatives des différents éléments incorporés dans les couches d'Oxynitrures de Silicium.

3.3 Incorporations relatives

Soit "X" le symbole désignant l'un des quatre composants des couches : Si, N, O ou H. Nous définissons deux grandeurs relatives aux concentrations de X :

#X : le nombre total d'atomes par cm² de l'élément X. Cette quantité provient directement des mesures de RBS / ERDA.

[%X] : la concentration atomique de X en pourcentage, c'est à dire comparée à l'ensemble des éléments :

$$[\%X] = \frac{\#X}{\#Si + \#N + \#O + \#H}$$

Remarque : $[\text{Tot}] = \#Si + \#N + \#O + \#H$

Pour les quatre éléments, nous avons représenté (fig. 18) les concentrations atomiques en pourcentage : [%Si], [%O], [%N] et [%H]. En observant leur évolution en fonction du rapport O/(O+N), les conclusions sont les suivantes :

- ◆ La quantité relative de Silicium est constante autour de 25% sur toute la gamme de composition alors qu'elle passe de 43% dans Si₃N₄ à 33% dans SiO₂.
- ◆ Comme prévu, l'incorporation d'Azote est maximale côté Nitrure (environ 50% contre 57% dans Si₃N₄) et décroît linéairement jusqu'à zéro du côté des matériaux riches en Oxygène. Le taux d'Oxygène incorporé évolue constamment dans le sens inverse pour aller jusqu'à environ 60% côté Oxyde (contre 67% dans SiO₂).
- ◆ La quantité relative d'Hydrogène avoisine 25% côté Nitrure et reste constante tant que O/(O+N) < 0,4. Une fois cette valeur de seuil dépassée, le taux d'Hydrogène diminue régulièrement et n'atteint plus que 4% dans les matériaux les plus oxydés. J. Michailos [25] ne dispose pas d'informations sur l'incorporation d'Hydrogène dans ses matériaux riches en Azote (O/(O+N) < 0,4) mais ses résultats laissent entrevoir le même comportement pour la même valeur de seuil.
- ◆ Du point de vue des concentrations atomiques, les échantillons de faible épaisseur se comportent sensiblement de la même manière que les échantillons épais.
- ◆ Les échantillons "Dilués Hélium" avec un taux de dilution de 314 ne se distinguent pas des échantillons non dilués.

Nous ne rapportons pas les courbes concernant les échantillons de type Nitrure préparés en dilution Hélium avec des taux de dilution variable (de 0 à 300). Les résultats sont quasiment identiques à ceux énoncés jusqu'à présent. On observe seulement une légère variation de la quantité relative d'Hydrogène. Lorsque le taux de dilution augmente de 0 à 300, elle diminue de

24,3 à 21,7%. Par ailleurs, cette tendance n'a pas été vérifiée sur des échantillons préparés dans des conditions similaires aux nôtres par le laboratoire de IMEC [30], partenaire du projet ESPRIT. Nous concluons de ces mesures que la dilution à l'Hélium des gaz pendant la préparation n'a pas d'effet sur la composition des Oxynitrides. Nous ne retrouvons pas les résultats de J. Michailos [25] qui avait obtenu une réduction de moitié du taux d'Hydrogène sous l'effet de la dilution à l'Hélium.

4 Modes de liaisons de l'Hydrogène

4.1 Pics d'absorption relatifs aux liaisons Hydrogène

Les liaisons chimiques peuvent absorber la lumière infra-rouge pour la transformer en énergie de vibration. Comme chaque groupement d'atomes résonne à des fréquences spécifiques, les spectres d'absorption infra-rouge permettent de détecter la nature des liaisons chimiques qui composent un matériau.

Dans le cas des Oxynitride de Silicium, un exemple de spectre d'absorption IR est illustré sur la figure 19. Chaque type de liaisons possède plusieurs modes de vibration, donc plusieurs fréquences propres, qui donnent naissance à différents pics d'absorption (par exemple N-H₂ "rocking" et N-H₂ "bending"). Certains pics d'absorption correspondent à la superposition de plusieurs résonances (pics mixtes). En ce qui concerne les liaisons à base d'Hydrogène, les groupements observés sont :

- =Si-H pic d'absorption à 2220 cm⁻¹
- =N-H pic d'absorption à 3400 cm⁻¹
- N=H₂ pic d'absorption à 1560 cm⁻¹
- O-H pic d'absorption à 3660 cm⁻¹

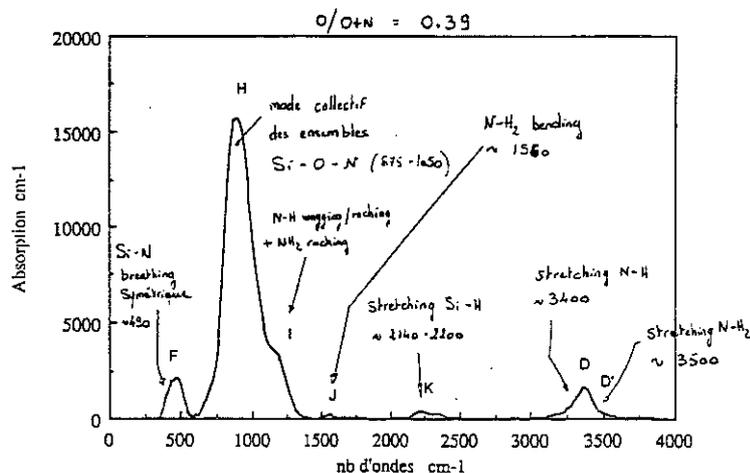


fig. 19 : Allure d'un spectre d'absorption Infra-Rouge pour un Oxynitride de Silicium.

Pour les échantillons de rapport $O/(O+N) < 0,8$, les pics d'absorption dûs aux liaisons $=Si-H$, $-N=H_2$ et $-O-H$ ont une très faible intensité comparés aux pics qui résultent de la présence des liaisons $=N-H$. Nous en concluons que, pour $O/(O+N) < 0,8$, la majorité de l'Hydrogène apparaît sous la forme de liaisons $=N-H$. Rappelons que nous avons choisi nos conditions expérimentales de préparation des Oxynitrides dans cet objectif.

4.2 Calcul du nombre absolu de liaisons

A partir d'un spectre d'absorption, l'aire normalisée A_{X-H} du pic d'absorption des liaisons X-H est obtenue par intégration numérique. Le nombre total par cm^2 de liaisons X-H, que nous notons $\#[X-H]$, est calculé par la formule :

$$\#[X-H] = \frac{A_{X-H}}{\sigma_{X-H}}$$

où σ_{X-H} représente la section de capture du mode de vibration de X-H, σ_{X-H} est exprimée en cm^2 .

Valeur expérimentale de la section de capture de la liaison N-H :

Comme les liaisons Hydrogène apparaissent le plus fréquemment sous la forme N-H, nous nous intéressons surtout à la section de capture de cette configuration. A partir des mesures d'absorption infra-rouge, le nombre total d'atomes d'Hydrogène par cm^2 (noté #H) vérifie l'équation :

$$\#H = \frac{A_{N-H}}{\sigma_{N-H}} + \frac{A_{Si-H}}{\sigma_{Si-H}} + \frac{A_{O-H}}{\sigma_{O-H}} + \frac{A_{N-H_2}}{\sigma_{N-H_2}}$$

ou bien :

$$\#H = \frac{1}{\sigma_{X-H}} \cdot \left(A_{N-H} + \frac{A_{Si-H}}{\Gamma_{Si-H}} + \frac{A_{O-H}}{\Gamma_{O-H}} + \frac{A_{N-H_2}}{\Gamma_{N-H_2}} \right)$$

où Γ_{Si-H} est défini par le rapport $\Gamma_{Si-H} = \frac{\sigma_{Si-H}}{\sigma_{N-H}}$ qui compare la section de capture de la liaison

Si-H à celle de la liaison N-H. Les valeurs numériques de ce rapport sont issues des travaux de J. Michailos [25] (idem pour les deux autres groupements, O-H et N-H₂) :

$$\Gamma_{Si-H} = 1,56$$

$$\Gamma_{O-H} = 0,39$$

$$\Gamma_{N-H_2} = 1,25$$

Comme la quantité d'Hydrogène dans les couches est déjà connue (mesures ERDA et RBS), les résultats d'absorption fournissent l'occasion de calculer la valeur de la section de capture σ_{N-H} et de la comparer aux valeurs proposées dans la littérature :

♦ pour des Nitrures de Silicium Hydrogénés, Lanford et Rand [79] obtiennent :

$$\sigma_{N-H} = 5,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

♦ dans le cas d'Oxynitrides de Silicium Hydrogénés, J. Michailos [25,80] calcule la valeur :

$$\sigma_{N-H} = 11 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2.$$

♦ pour notre série d'Oxynitride de Silicium Hydrogénés, nos résultats nous conduisent à choisir une valeur moyenne légèrement inférieure à celle proposée par J. Michailos :

$$\sigma_{N-H} = 7 (\pm 2) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Parmi les résultats que nous présentons, le nombre total de liaisons X-H est calculé à partir de cette valeur et des rapports Γ_{X-H} dont nous avons parlé précédemment.

4.3 Evolution sur toute la gamme des Oxynitrides

La logique voudrait que l'on définisse le nombre de liaisons X-H relativement au nombre total de liaisons qui se calcule à partir de :

$$\#TL = \frac{4 * \#Si + 3 * \#N + 2 * \#O + \#H}{2}$$

Mais dans ce cas, les erreurs de mesure sur chaque concentration atomique se répercutent sur le calcul du nombre total de liaisons. Il vaut mieux éviter d'augmenter les marges d'erreur. Nous préférons utiliser le nombre total d'atomes qui n'est pas issu d'un calcul mais directement mesuré.

La concentration relative de liaisons X-H, ramenée au nombre total d'atomes est notée $\%[X-H]$. Nous la calculons par la formule suivante :

$$\%[X-H] = \frac{\#X-H}{\#Si + \#N + \#O + \#H}$$

Les tableaux 7 et 8 regroupent les valeurs expérimentales des densités de liaisons pour les échantillons des séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium".

La figure 20 illustre les variations en fonction de $O/(O+N)$ des concentrations relatives des différentes liaisons observées dans nos Oxynitrides de Silicium. Voici les principales informations que nous pouvons extraire de ces courbes :

- ♦ Les configurations de type =N-H dominent largement les autres configurations possibles.
- ♦ La fraction de liaisons =N-H se situe autour de 25% côté Nitrure, puis décroît de manière significative dès que $O/(O+N) > 0,4$ et finit par tendre vers 0 du côté Oxyde. L'abaissement du nombre de groupements =N-H se produit conjointement à la diminution des concentrations d'Azote et d'Hydrogène. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur les Oxynitrides étudiés d'une part par C. Denisse et al. [17], d'autre part par J. Michailos [25].

◆ Les concentrations relatives de $=\text{Si-H}$ et $-\text{N}=\text{H}_2$ ne dépassent pas 1%. Pour ces liaisons, l'intensité des raies d'absorption infra-rouge est très faible, notamment pour tous les échantillons fins, et l'erreur sur la mesure est importante.

◆ En ce qui concerne les liaisons de type O-H, la concentration relative est d'autant plus importante que le matériau est oxydé. Alors que ces liaisons n'apparaissent pas dans les matériaux riches en Azote, leur niveau atteint environ 7% du côté Oxyde.

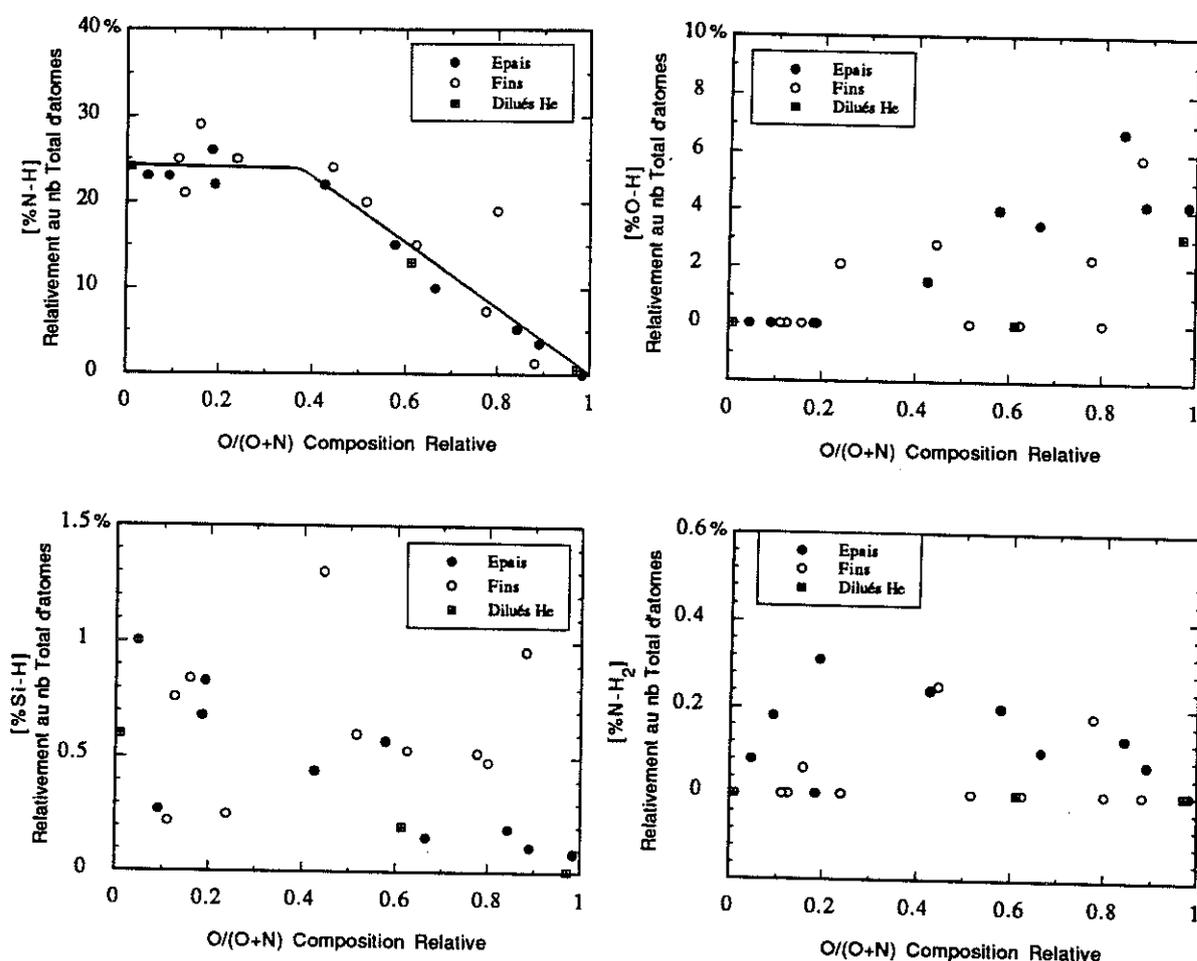


fig. 20 : Concentrations relatives des liaisons formées par l'Hydrogène.

Tableau 7 : Densités de LIAISONS / Séries "Epais" et "Fins"

| Réf Dépôt | R1 | O/(O+N) | %Si-H % at | %N-H % at | %O-H % at | %N-H ₂ % at | %Si-Si % at | %N-Si ₃ % at | %Si-X-Si % at |
|--------------|-------|---------|---------------|--------------|--------------|---------------------------|----------------|----------------------------|------------------|
| D14 | 0 | 0,046 | 1 | 23 | 0 | 0,08 | -16,3 | 26,0 | 25,4 |
| D17 | 0 | 0,126 | 0,76 | 21 | 0 | 0,00 | -9,22 | 22,6 | 27,3 |
| D15 | 0,015 | 0,092 | 0,27 | 23 | 0 | 0,18 | -10,7 | 23,1 | 27,7 |
| D20 | 0,015 | 0,112 | 0,22 | 25 | 0 | 0,00 | -16,5 | 21,1 | 30,8 |
| D1 | 0,03 | 0,185 | 0,68 | 26 | 0 | 0,17 | -2,1 | 12,3 | 34,8 |
| D6 | 0,03 | 0,158 | 0,84 | 29 | 0 | 0,06 | -4,9 | 10,0 | 36,3 |
| D8 | 0,045 | 0,191 | 0,83 | 22 | 0 | 0,31 | -7,3 | 18,6 | 31,7 |
| D11 | 0,045 | 0,239 | 0,25 | 25 | 2,1 | 0,00 | -8,2 | 12,8 | 34,8 |
| D3 | 0,3 | 0,427 | 0,44 | 22 | 1,5 | 0,24 | -4,4 | 7,0 | 42,3 |
| D9 | 0,3 | 0,444 | 1,3 | 24 | 2,8 | 0,25 | -5,2 | 1,5 | 41,8 |
| D12 | 0,56 | 0,579 | 0,57 | 15 | 4 | 0,20 | -6,7 | 7,9 | 42,9 |
| D18 | 0,56 | 0,517 | 0,6 | 20 | 0 | 0,00 | -6,7 | 6,0 | 47,9 |
| D13 | 0,74 | 0,667 | 0,15 | 10 | 3,5 | 0,10 | -9,7 | 9,7 | 46,2 |
| D19 | 0,74 | 0,625 | 0,53 | 15 | 0 | 0,00 | +3,7 | 5,3 | 49,0 |
| D2 | 0,9 | 0,844 | 0,19 | 5,2 | 6,7 | 0,13 | -3,9 | 4,1 | 49,3 |
| D7 | 0,9 | 0,777 | 0,52 | 7,3 | 2,3 | 0,18 | -1,5 | 5,8 | 51,4 |
| D16 | 0,96 | 0,892 | 0,11 | 3,5 | 4,2 | 0,07 | -8,5 | 3,4 | 56,7 |
| D21 | 0,96 | 0,801 | 0,48 | 19 | 0 | 0,00 | -0,9 | -8,0 | 53,4 |
| D4 | 1 | 0,984 | 0,083 | 0 | 4,2 | 0,00 | -12,2 | 1,1 | 63,1 |
| D10 | 1 | 0,882 | 0,96 | 1,3 | 5,8 | 0,00 | -1,1 | 6,0 | 49,7 |

Tableau 8 : Densités de LIAISONS / Série "Dilués Hélium" (dilution 314)

| Réf Dépôt | R I | O/(O+N) | %Si-H | %N-H | %O-H | %N-H ₂ | %Si-Si | %N-Si ₃ | %Si-X-Si |
|--------------|------|---------|-------|------|------|-------------------|--------|--------------------|----------|
| D28 | 0 | 0,008 | 0,6 | 24,1 | 0 | 0 | - 0,6 | 22,2 | 24,5 |
| D29 | 0,56 | 0,583 | 0,2 | 13,0 | 0 | 0 | - 0,3 | 10,4 | 45,8 |
| D30 | 1 | 0,971 | 0,007 | 0,60 | 3,1 | 0 | - 1,5 | 1,3 | 60,7 |

5 Concentration des liaisons Si-Si

Bien que les techniques d'analyses ERDA, RBS et Absorption IR ne donnent pas directement accès au nombre de liaisons Si-Si, il est possible de le calculer moyennant certaines hypothèses de continuité de la matrice :

- ◆ Nous négligeons la présence éventuelle de liaisons de type H₂, N-N, N-O et O-O dans nos matériaux.
- ◆ Nous ne tenons pas compte des liaisons pendantes sur Si, N ou O (nous verrons dans le chapitre RPE que leur niveau est très faible par rapport au nombre de liaisons). En d'autres termes, nous supposons que toutes les valences atomiques sont satisfaites.

Dans ce cas, la quantité de liaisons Si-Si par cm² de couche est donné par :

$$\#Si-Si = \frac{4 * \#Si - (3 * \#N - \#NH - 2 * \#NH_2) - (2 * \#O - \#OH) - \#SiH}{2} \quad (1)$$

De même que précédemment, la concentration relative de liaisons Si-Si est définie par rapport au nombre total d'atomes :

$$\%[Si-Si] = \frac{\#Si-Si}{\#Si + \#N + \#O + \#H}$$

Pour chaque couche d'Oxynitride, nous avons calculé la concentration relative de liaisons Si-Si à l'aide de ces formules et nous en avons reporté les variations en fonction de O/(O+N) sur la figure 21. Nous constatons qu'elle est généralement négative (!), comprise entre 0 et -10%. L'incertitude de mesure sur les résultats des techniques ERDA et RBS est de l'ordre de 5%. Elle aboutit à une erreur de 4% sur le calcul de la concentration des liaisons Si-Si. Cette

incertitude peut justifier l'éparpillement des points sur la figure mais elle n'explique pas l'ensemble des valeurs négatives obtenues. Cependant, nous pouvons déjà présager une quantité de liaisons Si-Si relativement faible dans nos matériaux.

Comme l'allure des spectres IR se modifie selon que des liaisons Si-Si sont présentes en faible ou forte quantité dans les Oxynitrures, nous nous en sommes servis pour clarifier la question : dans la référence n° 81, nous rapportons le calcul de la fréquence de résonance des liaisons =N-H et Si-H (pour les modes "stretching") à partir d'un modèle qui suppose l'absence de liaisons Si-Si. Nos Oxynitrures de Silicium, ainsi que ceux de J. Michailos [25], suivent relativement bien ce modèle tandis que ceux de C.M.M. Denisse et al. [17] s'en éloignent sensiblement. Dans leurs matériaux, la fréquence d'absorption des liaisons =N-H et Si-H est systématiquement plus basse. Ce phénomène est dû à la quantité importante de groupements Si-Si présents dans leurs Oxynitrures. Comme le comportement de nos matériaux est semblable à celui des Oxynitrures sans liaisons Si-Si, nous estimons que la concentration en liaisons Si-Si est insignifiante et qu'elle ne dépasse pas la limite de détection des techniques d'analyse :

$$[\text{Si-Si}] < 10^{20} \text{ liaisons / cm}^3$$

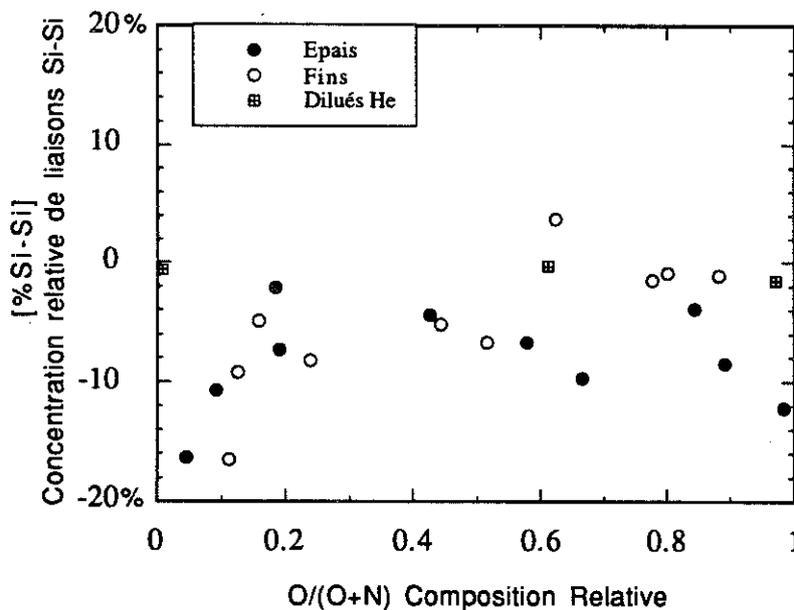


fig. 21 :

Densités calculées de liaisons Si-Si dans les Oxynitrures.

6 Unités structurales de type Nitrure : $N\equiv Si_3$

Dans le Nitrure de Silicium, les atomes d'Azote et de Silicium se structurent essentiellement dans la configuration $N\equiv Si_3$: un atome d'Azote en liaison avec trois atomes de Silicium. Dans les Oxynitrides de Silicium, cette topologie particulière autour de l'Azote devrait plus ou moins persister. Mais la présence de l'Hydrogène dans le réseau risque de perturber la situation puisque nous avons relevé (fig 20) une quantité assez importante de liaisons N-H (et la présence de quelques liaisons $N=H_2$). Nous dénombrons ici les unités structurales $N\equiv Si_3$ présentes dans nos Oxynitrides et comparons nos résultats à la situation idéale.

Nous formulons les mêmes hypothèses (concernant l'absence de certaines liaisons) que dans le paragraphe précédent. Dans ce cas, les atomes d'Azote en configuration $N\equiv Si_3$ sont ceux qui ne portent pas d'atome d'Hydrogène (soit en liaisons N-H, soit en liaisons $N=H_2$).

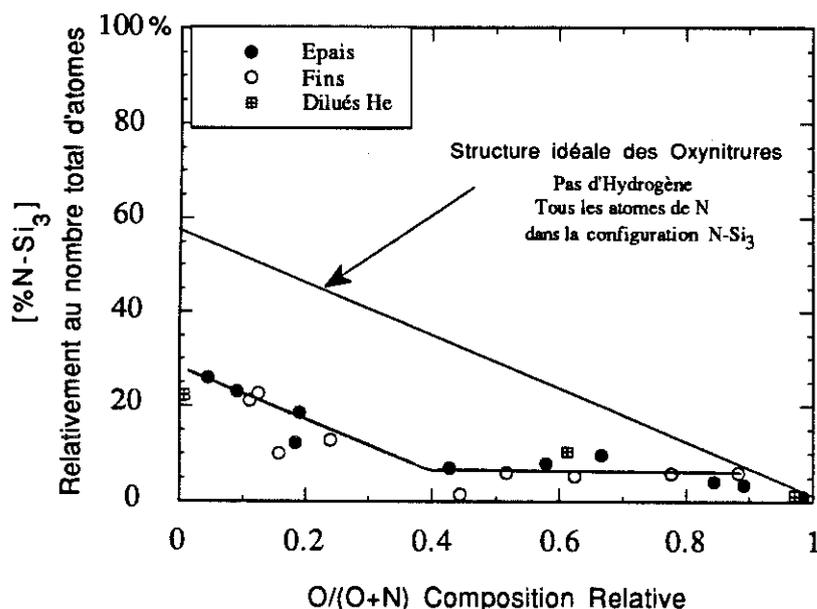


fig. 22 :

Unités structurales de type Nitrure $N\equiv Si_3$ dans les Oxynitrides.

La quantité relative d'unités structurales $N\equiv Si_3$ (relativement au nombre total d'atome) se calcule par :

$$\%[N\equiv Si_3] = [\%N] - \%[N-H] - \%[N=H_2]$$

Pour nos échantillons Epais et Fins, la figure 22 représente l'évolution de $\%[N\equiv Si_3]$ en fonction du rapport O/(O+N). Le niveau est maximum côté Nitrure ($\approx 30\%$), décroît régulièrement tant que $O/(O+N) < 0,4$ puis se maintient environ à 10% pour des matériaux plus oxydés ($O/(O+N) > 0,4$). En d'autres termes, dans un matériau de composition

intermédiaire, la quantité relative d'unités structurales $N\equiv Si_3$ n'est pas plus élevée que dans un matériau riche en Oxygène bien que sa proportion d'atomes d'Azote soit plus importante.

Sur la figure 22, la ligne continue représente le cas des structures d'Oxynitrides "idéaux", c'est à dire lorsque *tous* les atomes d'Azote ne sont reliés qu'à des atomes de Silicium. Nous remarquons que, du fait des liaisons avec l'Hydrogène, la proportion de liaisons $N\equiv Si_3$ dans nos matériaux se situent bien en dessous du cas idéal.

7 Structures topologiques de type Oxyde

Après avoir abordé les "structures de type Nitrure", nous nous intéressons maintenant aux "structures de type Oxyde". La configuration typique rencontrée dans l'Oxyde de Silicium est le groupement Si-O-Si, qui dirige un grand nombre de propriétés du matériau. Dans les Oxynitrides, nous cherchons à savoir pour quelles compositions cette structure caractéristique de l'Oxyde reste dominante. Par ailleurs, reprenant l'idée de l'isoélectronicité de N-H et de O déjà évoquée dans la littérature, P. Ordejón [29,30] montre à l'aide de calculs théoriques que les groupements $Si_2=NH$ ont, d'un point de vue structural, un comportement analogue aux groupements Si-O-Si. Ainsi, les "structures topologiques de type Oxyde" regroupent toutes les liaisons de type Si-X-Si, où X désigne aussi bien un atome d'Oxygène qu'une liaison N-H.

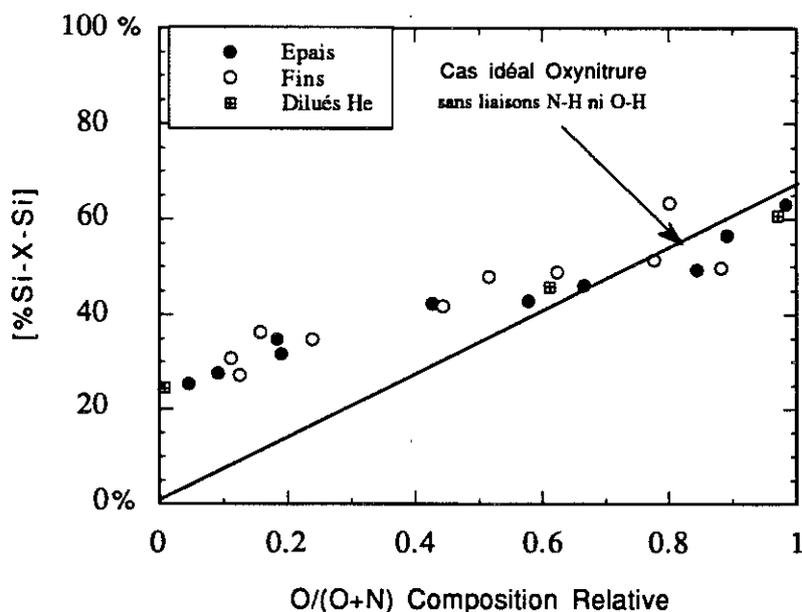


fig. 23 :

Structures topologiques de type Oxyde dans les Oxynitrides (regroupant Si-O-Si et Si-NH-Si).

Dans nos matériaux, dénombrer le nombre de liaisons de type Si-X-Si consiste à répertorier les atomes d'Oxygène qui ne portent pas d'atome d'Hydrogène et d'y ajouter tous les atomes d'Azote en liaison avec un atome d'Hydrogène. La concentration relative de

structures topologiques de type Oxyde (relativement au nombre total d'atomes) se calcule donc par la formule :

$$\%[\text{Si-X-Si}] = \%[\text{N-H}] + [\%O] - \%[\text{O-H}]$$

Les résultats pour les échantillons des séries "Epais" et "Fins" sont reportés sur la figure 23. Il est surtout intéressant de comparer leur comportement par rapport au cas idéal des Oxynitrures sans Hydrogène. Dans la situation idéale, les liaisons N-H et O-H n'existant pas, le nombre de structures topologiques de type Oxyde correspond simplement au nombre d'atomes d'Oxygène ($\%[\text{Si-X-Si}] = [\%O]$). Pour nos matériaux, préparés dans des conditions de forts rapports de débits gazeux $R_2 = (\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3)/\text{SiH}_4 = 50$, les observations sont les suivantes :

- ◆ Il n'existe pas d'Oxynitrures riche en Azote (côté Nitrure) dont la structure ressemble à celle de Si_3N_4 . Du fait de la présence de l'Hydrogène, même le matériau contenant le plus fort taux d'Azote ($\text{O}/(\text{O} + \text{N}) \approx 0$) a une topologie semblable à un Oxynitrure idéal de composition intermédiaire ($\text{O}/(\text{O} + \text{N}) \approx 0,35$).
- ◆ D'un point de vue structural, les Oxynitrures de composition intermédiaire (pour $\text{O}/(\text{O} + \text{N}) > 0,4$) peuvent être considérés comme des Oxydes.

8 En résumé

De l'analyse chimique de nos couches d'Oxynitrure de Silicium Hydrogéné, nous pouvons dégager quelques résultats essentiels. Tout d'abord nos matériaux, homogènes en épaisseur, ont une concentration atomique ($\approx 10^{23}$ atomes / cm^3) du même ordre de grandeur que celle des matériaux obtenus avec d'autres techniques de préparation. La proportion de Silicium est à peu près constante sur toute la gamme des Oxynitrures. L'Hydrogène, qui s'incorpore surtout sous la forme de liaisons $=\text{N-H}$, est fortement présent dans les matériaux riches en Azote ($\approx 25\%$). A partir de $\text{O}/(\text{O} + \text{N})$ supérieur à 0,4, son niveau décroît régulièrement et n'atteint plus que 4% pour les matériaux les plus riches en Oxyde. Le nombre de liaisons Si-Si est toujours très faible, inférieur à 10^{20} liaisons / cm^3 . Nous visions cet objectif lorsque nous avons fixé le rapport de débit gazeux $R_2 = \frac{\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3}{\text{SiH}_4}$ à la valeur 50.

Au niveau de leur structure topologique, nos matériaux ressemblent plutôt à des Oxydes qu'à des Nitrures de Silicium. En effet, la présence des liaisons N-H réduit le nombre d'unités structurales $\text{N}\equiv\text{Si}_3$ typique du Nitrure et les groupements Si-NH-Si ont un comportement structural équivalent aux ensembles de type Oxyde Si-O-Si.

En prenant comme référence le rapport $\text{O}/(\text{O} + \text{N})$ pour comparer les échantillons des différentes séries de dépôt, nous n'avons pas noté de divergence entre les couches épaisses et fines. Enfin, les échantillons "Dilués Hélium" sont pratiquement identiques aux autres, même au niveau du taux d'Hydrogène incorporé.

Chapitre 3 :
**Modélisation de la
Microstructure Chimique
des Oxynitrides**

1 Introduction

Nous avons vu que la structure amorphe est caractérisée par la perte de l'ordre à longue distance (LRO) et par la conservation d'un certain ordre à courte distance (SRO) du fait des arrangements chimiques. Les deux modèles communément utilisés pour décrire l'arrangement chimique amorphe s'appuient sur des fondements différents :

- ◆ Le modèle d'ordre chimique (CO de "Chemical Order") privilégie l'influence des liaisons entre les atomes proches voisins [82,83]. Cette approche a tendance à rendre maximum les énergies des liaisons chimiques dans les matériaux.

- ◆ Le modèle des liaisons aléatoires (RBM de "Random bonding model") s'appuie sur une pure statistique de liaisons entre atomes proches voisins [82].

La possibilité de prédire la distribution de liaisons entre proches voisins dans les réseaux amorphes covalents est d'une importance fondamentale. En effet l'arrangement des liaisons a une grande influence sur les propriétés de ces matériaux. Par exemple pour des Nitrures de Silicium amorphes, D. Jousse et al. [40,84] suggèrent que les liaisons Si-Si et Si-H soient des précurseurs de liaisons pendantes sur Si. La présence de ces liaisons non satisfaites, donnant lieu à des états localisés dans la bande interdite, est indésirable en vue d'applications pour les dispositifs de la microélectronique.

Z. Yin et F.N. Smith [85-87] ont récemment proposé un modèle d'énergie libre (FEM) qui tient simultanément compte :

- ◆ des énergies des liaisons chimiques mises en jeu lors de la formation des matériaux (représentées par un terme d'enthalpie \mathcal{H}),
- ◆ de l'ordre chimique local imposé par la statistique de liaisons entre les proches voisins (représenté par un terme entropique \mathcal{S}).

Le modèle est basé sur une approche quasi-chimique liée à la thermodynamique du phénomène de formation des liaisons chimiques. Le système est décrit par son énergie libre de Gibbs :

$$G = \mathcal{H} - T \cdot \mathcal{S}$$

Les procédés usuels de fabrication pour le type de matériaux étudiés ($a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$, $a\text{-Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$, $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z\text{O}_w$, $a\text{-Si}_x\text{C}_y$ et $a\text{-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$,) ne sont pas à proprement parler des processus d'équilibre, mais il paraît raisonnable de penser que l'arrangement des liaisons qui

engendre le plus de stabilité soit privilégié. Ainsi, les auteurs proposent de rechercher parmi les configurations possibles de liaisons, celle qui minimise l'énergie libre \mathcal{G} .

En appliquant leur modèle à $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$, ils étudient l'évolution des concentrations relatives de Si-Si, Si-H, Si-N et N-H :

- en fonction de l'incorporation relative d'Azote et de Silicium, c'est-à-dire du rapport y/x .
- en fixant la proportion d'Hydrogène, tandis que y/x varie, à trois valeurs possibles :
 $z = 0,0$ ou $0,2$ ou $0,4$.

Nous verrons que le modèle nécessite de connaître les valeurs des énergies de liaison entre atomes. Les tables fournissent des valeurs qui ne tiennent pas compte de l'environnement des liaisons. Il est fort probable que les valeurs des tables ne correspondent pas tout à fait au cas de liaisons incorporées dans une structure. C'est pourquoi Yin et Smith se permettent de modifier les valeurs des énergies de liaison dans un sens favorable avant de comparer les résultats du modèle avec l'expérience. Moyennant ces corrections, ils montrent que les prédictions du modèle FEM sur $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, tandis que les modèles CO et RBM s'en éloignent sensiblement. Une approche thermodynamique serait donc plus appropriée pour décrire les mécanismes physiques intervenant dans la mise en place de ces structures amorphes.

Sur des Nitrures de Silicium Hydrogénés amorphes préparés par PECVD, B. Reynes [69] a comparé les résultats des modèles FEM, CO et RBM. Ses principales conclusions sont les suivantes :

- ◆ Pour une série d'échantillons préparés à des températures différentes (de 40 à 450°C), le modèle FEM décrit bien les variations avec la température des densités de liaisons Si-Si, Si-H, Si-N et N-H formées dans les couches.
- ◆ Le modèle FEM converge vers le modèle CO lorsque la température du substrat diminue.
- ◆ Pour des matériaux (obtenus avec la même température de substrat, 350°C) dont le rapport N/Si varie, le modèle FEM est le plus approprié pour décrire l'évolution des concentrations de liaisons comparé au modèles CO et RBM.

Compte tenu du succès remporté par le modèle FEM sur les Nitrures de Silicium, nous nous proposons de l'adapter aux Oxynitrures de Silicium et de le tester sur nos échantillons. Nous allons tout d'abord détailler les équations qui permettent d'obtenir l'expression de l'énergie libre \mathcal{G} dans le cas des Oxynitrures et préciser les hypothèses qu'elles renferment. Pour la minimisation de \mathcal{G} nous verrons quelles sont les variables que nous avons choisies et sur quelles données expérimentales nous nous sommes appuyés. Puis nous discuterons et comparerons les résultats fournis par les modèles FEM, CO et RBM et ceux issus des mesures expérimentales de ERDA / FTIR.

2 Les équations du modèle - cas Oxynitrures

2.1 Hypothèses

Les hypothèses formulées sont identiques à celles du chapitre précédent :

- ◆ le réseau amorphe est supposé continu; toutes les liaisons atomiques sont satisfaites (pas de liaisons pendantes)
- ◆ la structure ne comprend pas de liaisons de type : N-N, N-O, O-O, O-H₂, H-H. Les deux premières sont négligées du fait de leur faible énergie de liaison ($E_{N-N} = 1,7$ eV [88]) et les trois suivantes correspondent à des molécules gazeuses.
- ◆ La valence des atomes présents dans la structure est supposée unique : 4 pour Si, 3 pour N, 2 pour O et 1 pour H.

2.2 Notations utilisées

Du point de vue des notations, pour rester cohérents avec celles utilisées pour les Nitrures de Silicium $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$, plutôt que de garder l'expression $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ utilisée jusqu'à présent, nous allons symboliser nos Oxynitrures sous la forme :



Ainsi x désigne la fraction de Si ramenée au nombre total d'atomes (idem pour y , z et w).

Comme dans le chapitre précédent, nous utilisons une notation entre crochets pour désigner des concentrations atomiques (absolues ou relatives en ajoutant le symbole %). [Tot] désigne toujours la concentration atomique totale par unité de surface :

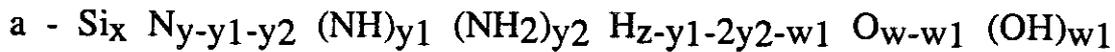
$$[\text{Tot}] = [\text{Si}] + [\text{N}] + [\text{H}] + [\text{O}].$$

En plus des atomes réels Si, N, H et O, le modèle considère un certain nombre de "pseudo-atomes" qui sont en fait des liaisons avec l'hydrogène : N-H, N-H₂, et O-H. Dans les équations, ces groupements vont être considérés comme des atomes supplémentaires à la structure. Nous verrons que cette formalisation présente l'avantage de simplifier le dénombrement des configurations de liaisons dans le calcul de l'entropie du mélange. Nous utilisons une notation entre parenthèses pour désigner les concentrations de pseudo-atomes. Par exemple (NH) dénombre les atomes d'Azote porteurs d'un atome d'Hydrogène et un seul. Par contre (N) correspond aux atomes d'Azote ne portant aucun Hydrogène ; comme les liaisons N-N et N-O sont interdites, (N) désigne les atomes en configuration $\text{N}\equiv\text{Si}_3$.

Nous définissons les trois paramètres y_1 , y_2 et w_1 qui désignent respectivement les proportions de pseudo-atomes NH, NH₂ et OH. Les concentrations relatives de tous les pseudo-atomes vérifient les relations suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} (\%Si) = x = [\%Si] \\ (\%N) = y - y_1 - y_2 \\ (\%O) = w - w_1 \\ (\%H) = z - y_1 - 2.y_2 - w_1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} (\%NH) = y_1 \\ (\%NH_2) = y_2 \\ (\%OH) = w_1 \end{array} \right|$$

Avec la notion de "pseudo-atomes", la formule générale des Oxynitrures devient :



2.3 Equations liant la composition aux densités de liaisons

Considérons un système de liaisons chimiques covalentes composé d'éléments X de coordination α , de type i, symbolisés par l'expression X_α^i . La relation générale entre la concentration absolue $[X_\alpha^i]$ et les densités de liaisons de type $[X_\alpha^i - Y_\beta^j]$ est donnée par E. Bustarret et al. [89] :

$$\alpha \cdot [X_\alpha^i] = \sum_{j \neq i \text{ ou } \beta \neq \alpha}^{j, \beta} [X_\alpha^i - Y_\beta^j] + 2 \cdot [X_\alpha^i - X_\alpha^i]$$

Compte tenu des hypothèses que nous avons formulées concernant les liaisons négligées dans nos Oxynitrures, les équations se simplifient. Avec la notion de pseudo-atomes, les relations entre les concentrations atomiques (/cm²) et les concentrations de liaisons (/cm²) sont :

$$\left| \begin{array}{l} 4 (Si) = 2 (Si-Si) + (Si-N) + (Si-NH) + (Si-NH_2) + (Si-H) + (Si-O) + (Si-OH) \\ 3 (N) = (Si-N) \\ 2 (NH) = (Si-NH) \\ (NH_2) = (Si-NH_2) \\ (H) = (Si-H) \\ 2 (O) = (Si-O) \\ (OH) = (Si-OH) \end{array} \right. \quad (2)$$

Nous pouvons désormais écrire toutes les concentrations de liaisons entre atomes et pseudo-atomes :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\%Si-Si) = \frac{1}{2} \cdot (4x - 3y + 2y_1 + 4y_2 - z - 2w + 2w_1) \\ (\%Si-N) = 3 \cdot (y - y_1 - y_2) \\ (\%Si-NH) = 2y_1 \\ (\%Si-NH_2) = y_2 \\ (\%Si-H) = z - y_1 - 2y_2 - w_1 \\ (\%Si-O) = 2 \cdot (w - w_1) \\ (\%Si-OH) = w_1 \end{array} \right.$$

Pour retrouver la totalité des liaisons simples entre les atomes réels (notées entre crochets) il suffira d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\%Si-Si] = \frac{1}{2} \cdot (4x - 3y + 2y_1 + 4y_2 - z - 2w + 2w_1) \\ [\%Si-N] = 3y - y_1 - 2y_2 \\ [\%Si-H] = z - y_1 - 2y_2 - w_1 \\ [\%Si-O] = 2w - w_1 \\ [\%N-H] = y_1 - 2y_2 \\ [\%O-H] = w_1 \end{array} \right. \quad (3)$$

Remarque : la formule (3) est identique à la formule (1) du chapitre précédent, seules les notations sont différentes.

2.4 Enthalpie du système

On définit l'enthalpie \mathcal{H} du système par :

$$\mathcal{H} = E_{\text{At}}^T - E_{\text{Liais}}^T$$

E_{At}^T désigne l'énergie totale de formation des atomes,

E_{Liais}^T désigne l'énergie totale de formation des liaisons atomiques.

On définit également :

H_X^0 , l'énergie de formation de l'atome isolé X,

E_{X-Y} , l'énergie de formation de la liaison X-Y.

Ces définitions nous permettent d'écrire :

$$E_{\text{At}}^T = [Si] \cdot H_{Si}^0 + [N] \cdot H_N^0 + [H] \cdot H_H^0 + [O] \cdot H_O^0 \quad \text{et ...}$$

$$E_{\text{Liáis}}^T = [\text{Si-Si}] \cdot E_{\text{Si-Si}} + [\text{Si-N}] \cdot E_{\text{Si-N}} + [\text{Si-H}] \cdot E_{\text{Si-H}} + [\text{Si-O}] \cdot E_{\text{Si-O}} \\ + [\text{N-H}] \cdot E_{\text{N-H}} + [\text{O-H}] \cdot E_{\text{O-H}}$$

En remplaçant les termes de ces deux dernières équations par les expressions obtenues au paragraphe précédent, nous pouvons écrire l'enthalpie \mathcal{H} en fonction des fractions x , y , z , w , y_1 , y_2 et w_1 :

$$\mathcal{H} / [\text{Tot}] = x \cdot (H_{\text{Si}}^0 - 2 E_{\text{Si-Si}}) + y \cdot (H_{\text{N}}^0 + \frac{3}{2} E_{\text{Si-Si}} - 3 E_{\text{Si-N}}) + z \cdot (H_{\text{H}}^0 + \frac{1}{2} E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{Si-H}}) \\ + w \cdot (H_{\text{O}}^0 + E_{\text{Si-Si}} - 2 E_{\text{Si-O}}) + (y_1 + 2 y_2) \cdot (E_{\text{Si-N}} + E_{\text{Si-H}} - E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{N-H}}) \\ + w_1 \cdot (E_{\text{Si-O}} + E_{\text{Si-H}} - E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{O-H}})$$

Ou bien en utilisant une écriture plus compacte :

$$\mathcal{H} / [\text{Tot}] = \alpha \cdot x + \beta \cdot y + \delta \cdot z + \gamma \cdot w + \Omega_1 \cdot (y_1 + 2 y_2) + \Omega_2 \cdot w_1$$

en ayant défini les paramètres α , β , δ , γ , Ω_1 , Ω_2 par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = H_{\text{Si}}^0 - 2 E_{\text{Si-Si}} \\ \beta = H_{\text{N}}^0 + \frac{3}{2} E_{\text{Si-Si}} - 3 E_{\text{Si-N}} \\ \delta = H_{\text{H}}^0 + \frac{1}{2} E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{Si-H}} \\ \gamma = H_{\text{O}}^0 + E_{\text{Si-Si}} - 2 E_{\text{Si-O}} \\ \Omega_1 = E_{\text{Si-N}} + E_{\text{Si-H}} - E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{N-H}} \\ \Omega_2 = E_{\text{Si-O}} + E_{\text{Si-H}} - E_{\text{Si-Si}} - E_{\text{O-H}} \end{array} \right.$$

Les valeurs numériques des énergies de formation des atomes sont données dans le tableau 9.

| Atomes | Energies de formation en eV |
|--------|-----------------------------|
| Si | 4,68 |
| N | 4,91 |
| H | 2,27 |
| O | 2,58 |

Tableau 9 : Energies de formation des atomes contenus dans la structure des Oxynitrures

Pour les énergies de formation des liaisons, on suppose en première approximation qu'elles ne dépendent pas de l'environnement local des liaisons. Les éventuelles déviations des longueurs et des angles de liaison dues à l'influence des seconds voisins sont négligées. Les valeurs données dans le tableau 10 [87] sont déduites à partir de données issues de "JANAF Thermochemical Tables"[88].

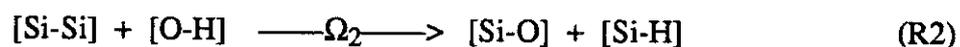
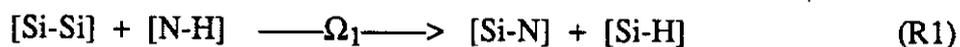
| Liaisons | Energies de formation en eV |
|----------|-----------------------------|
| Si-Si | 2,34 |
| Si-N | 3,45 |
| Si-H | 3,34 |
| Si-O | 4,82 |
| N-H | 4,05 |
| O-H | 4,81 |

Tableau 10 : Energie de formation des liaisons internes à la structure des Oxynitrides

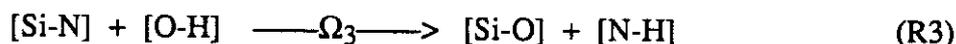
A partir de ces valeurs numériques, nous calculons les paramètres définis précédemment :

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 0 \text{ eV} \\
 \beta &= -1,93 \text{ eV} \\
 \delta &= 0,10 \text{ eV} \\
 \gamma &= -4,72 \text{ eV} \\
 \Omega_1 &= 0,40 \text{ eV} \\
 \Omega_2 &= 1,01 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Ω_1 et Ω_2 ont une signification physique particulière. Ils correspondent aux paramètres d'interaction généralisée qui décrivent l'équilibre de formation des différentes liaisons dans les Oxynitrides Hydrogénés. Cet équilibre peut se symboliser par les deux équations suivantes :



La troisième équation qui régit les matériaux :



peut être obtenue à partir des deux précédentes.

Ω_1 et Ω_2 sont positifs, les deux réactions chimiques sont endothermiques dans le sens gauche \rightarrow droite. C'est à dire que les liaisons Si-N, Si-H et Si-O seraient à priori favorisées par rapport aux liaisons Si-Si, N-H et O-H. Par contre la troisième équation, également endothermique ($\Omega_3 = 0,61$ eV), révèle qu'une autre compétition existe en faveur des liaisons N-H. Mais ces considérations ne tiennent pas compte des probabilités de liaisons imposées par la statistique de liaisons et décrites par le terme entropique \mathcal{S} ...

2.5 Entropie du mélange

L'entropie d'un système est définie par :

$$\mathcal{S} = k_B \cdot \ln \Gamma$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
et Γ dénombre les degrés de liberté du système, le nombre de configurations possibles.

Pour un composé donné, il est possible de définir différentes notions de mélange. Tout dépend de ce qu'on choisit comme structure élémentaire capable de décrire l'ensemble du matériau. Yin et Smith [90] proposent de choisir, comme **unité de base**, le **tétraèdre centré sur l'atome de Silicium**. Ce Silicium possède quatre électrons de valence pouvant former quatre liaisons covalentes avec, dans le cas des Oxynitrures, les atomes ou pseudo-atomes Si, N, H, O, NH, NH₂ et OH. Par simple commutation de ceux-ci, on suppose qu'on décrit l'ensemble des possibilités de liaison de la structure. On voit ici que la notion de pseudo-atomes permet de tenir compte des liaisons terminales constituées par l'Hydrogène premier voisin et surtout, de manière implicite, par l'Hydrogène second voisin.

En utilisant les notations générales définies au paragraphe précédent, le nombre de configurations possibles autour d'un atome central X_α^i vérifie l'équation :

$$\Gamma = \frac{[\sum_{j, \beta \neq i, \alpha} (X_\alpha^i - Y_\beta^j) + 2 \cdot (X_\alpha^i - X_\alpha^i)] !}{\prod_{j, \beta \neq i, \alpha} (X_\alpha^i - Y_\beta^j) ! \cdot [2 \cdot (X_\alpha^i - X_\alpha^i)] !}$$

Appliquée à notre cas, cette formule devient :

$$\Gamma = \frac{[2(\text{Si-Si}) + (\text{Si-N}) + (\text{Si-NH}) + (\text{Si-NH}_2) + (\text{Si-H}) + (\text{Si-O}) + (\text{Si-OH})] !}{[2(\text{Si-Si})] ! \cdot (\text{Si-N}) ! \cdot (\text{Si-NH}) ! \cdot (\text{Si-NH}_2) ! \cdot (\text{Si-H}) ! \cdot (\text{Si-O}) ! \cdot (\text{Si-OH}) !}$$

Notons que d'après l'équation (2), le numérateur de cette fraction vaut 4 (Si), d'ailleurs identique à 4 [Si].

Pour calculer $\mathcal{S} = k_B \cdot \ln \Gamma$, nous utilisons la formule de Stirling simplifiée, valable pour Ni très grand :

$$\ln (N_i) ! = N_i \cdot \ln (N_i)$$

Dans ce cas, l'entropie ne contient plus de fonctions factorielles :

$$\mathcal{S} = k_B \cdot [4 \cdot (\text{Si}) \cdot \ln 4 \cdot (\text{Si}) - 2 \cdot (\text{Si-Si}) \cdot \ln 2 \cdot (\text{Si-Si}) - (\text{Si-N}) \cdot \ln (\text{Si-N}) - (\text{Si-NH}) \cdot \ln (\text{Si-NH}) \\ - (\text{Si-NH}_2) \cdot \ln (\text{Si-NH}_2) - (\text{Si-H}) \cdot \ln (\text{Si-H}) - (\text{Si-O}) \cdot \ln (\text{Si-O}) - (\text{Si-OH}) \cdot \ln (\text{Si-OH})]$$

Nous pouvons désormais exprimer \mathcal{S} en fonction des fractions atomiques x , y , z , w , y_1 , y_2 et w_1 :

$$\mathcal{S} = k_B \cdot [\text{Tot}] \cdot [\begin{aligned} & 4x \cdot \ln (4x \cdot [\text{Tot}]) \\ & - (4x-3y+2y_1+4y_2-z-2w+2w_1) \cdot \ln ((4x-3y+2y_1+4y_2-z-2w+2w_1) \cdot [\text{Tot}]) \\ & - 3 \cdot (y-y_1-y_2) \cdot \ln (3 \cdot (y-y_1-y_2) \cdot [\text{Tot}]) \\ & - 2y_1 \cdot \ln (2y_1 \cdot [\text{Tot}]) \\ & - y_2 \cdot \ln (y_2 \cdot [\text{Tot}]) \\ & - (z-y_1-2y_2-w_1) \cdot \ln ((z-y_1-2y_2-w_1) \cdot [\text{Tot}]) \\ & - 2 \cdot (w-w_1) \cdot \ln (2 \cdot (w-w_1) \cdot [\text{Tot}]) \\ & - w_1 \cdot \ln (w_1 \cdot [\text{Tot}]) \end{aligned}]$$

2.6 Energie libre

Ayant obtenu les expressions de \mathcal{H} et \mathcal{S} en fonction de x , y , z , w , y_1 , y_2 et w_1 , nous obtenons celle de \mathcal{G} en écrivant :

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} - T \cdot \mathcal{S}$$

Connaissant la composition du matériau déjà formé, nous cherchons à connaître les liaisons atomiques mises en jeu. En d'autres termes, x , y , z et w sont les données du problème et il s'agit de déterminer les valeurs de y_1 , y_2 et w_1 qui minimisent l'énergie libre du système. Compte tenu de la complexité des équations, nous utilisons un programme informatique de minimisation. Une fois les paramètres y_1 , y_2 et w_1 obtenus, nous calculons les densités de liaisons réelles dans le matériau à partir de la série d'équations.

2.7 Domaine de validité des solutions au problème

Les valeurs de y_1 , y_2 et w_1 que nous recherchons doivent rester compatibles avec les équations que nous avons écrites jusqu'à présent. Comme les densités atomiques et les densités de liaisons ne peuvent être négatives, nous devons respecter un certain nombre d'inégalités :

$$[\text{Si-Si}] \geq 0 \qquad [\text{N}] \geq 0$$

$$[\text{H}] \geq 0 \qquad [\text{O}] \geq 0$$

Pour y_1 , y_2 et w_1 ces inégalités se traduisent sous la forme :

$$y_1 + 2 y_2 + w_1 \geq K \qquad y \geq y_1 + y_2$$

$$z \geq y_1 + 2 y_2 + w_1 \qquad w \geq w_1$$

Où K est la quantité définie par $K = 2 \cdot (-x + \frac{3}{4} y + \frac{1}{4} z + \frac{1}{2} w)$

Pour les variables y_1 , y_2 et w_1 , ces inégalités définissent un domaine autorisé que nous avons illustré sur la figure 24. Nous voyons sur cette figure que pour certaines valeurs de x , y , z et w , il peut ne pas exister de solution au problème. Si cette éventualité se présente lorsque les valeurs de x , y , z et w sont issues de mesures expérimentales, on peut s'interroger sur les hypothèses peut-être un peu sévères du modèle ou éventuellement sur la précision de nos données expérimentales. Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous présenterons notre application du modèle.

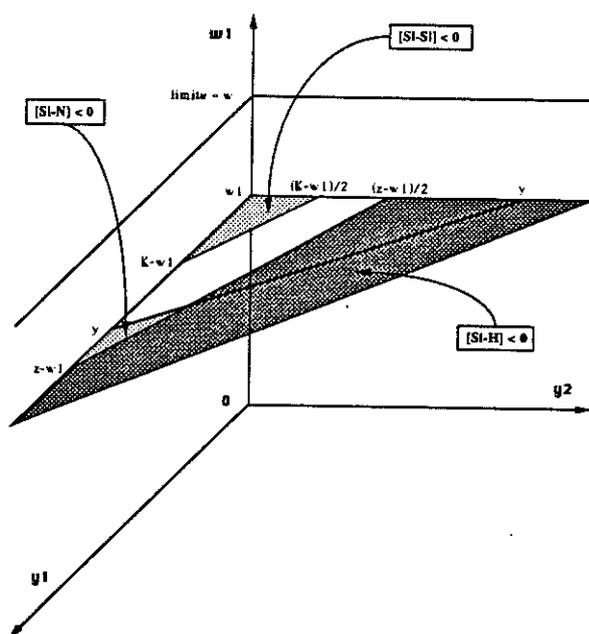


fig. 24 :
Domaine de validité des paramètres y_1 , y_2 et w_1 , afin d'obtenir des densités de liaisons positives.

2.8 Cas limites du modèle FEM

2.8.a Le modèle "ordre chimique" (CO)

Yin et Smith [85,86] proposent que l'ordre chimique corresponde à une température nulle : le système ne possède pas de degré de liberté de type statistique et l'équilibre est seulement régit par les énergies de liaison. Dans le cas où $T = 0$, le système ne possède pas d'énergie entropique, seule l'enthalpie contribue à l'énergie libre :

$$\mathcal{G} = \mathcal{H}$$

Minimiser \mathcal{G} pour trouver la configuration d'équilibre revient à minimiser l'enthalpie.

2.8.b Le modèle "désordre total" (RBM)

A l'inverse, le désordre chimique le plus total serait équivalent à une température infinie. Aucun sens de réactions chimiques, en faveur de telles ou telles liaisons, ne serait privilégié. Selon ce point de vue, les paramètres d'interaction généralisée Ω_1 et Ω_2 (et Ω_3), issus des réactions (R1), (R2) et (R3) qui décrivent nos matériaux, sont nuls. Ces paramètres étant définis comme des différences d'énergie de liaison, imposer la condition $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 0$ consiste à modifier les valeurs des énergies de liaison par rapport à celles que nous avons présentées pour le modèle FEM.

Reprenons l'expression de l'enthalpie des Oxynitrides :

$$\mathcal{H} / D = \alpha.x + \beta.y + \delta.z + \gamma.w + \Omega_1.(y_1 + 2.y_2) + \Omega_2.w_1$$

Dans le cas RBM, cette expression est réduite à

$$\mathcal{H} / D = \alpha.x + \beta.y + \delta.z + \gamma.w$$

Les valeurs des paramètres y_1 , y_2 et w_1 n'interviennent plus dans l'enthalpie. Minimiser l'énergie libre \mathcal{G} par rapport à ces variables consiste à minimiser l'entropie \mathcal{S} . (L'expression de \mathcal{S} n'est pas modifiée par rapport au cas FEM).

3 Confrontation du modèle FEM à l'expérience

3.1 Applicabilité du modèle

Nous partons des données expérimentales fournies par les mesures ERDA. Connaissant les concentrations absolues de Si, N, H et O ainsi que le nombre total d'atomes D, nous disposons pour chaque échantillon des concentrations relatives x , y , z et w . Dans le chapitre "composition", lorsque nous avons calculé la densité de liaisons Si-Si à partir des équations de continuité et des données expérimentales, nous avons obtenu des valeurs négatives. Comme le modèle FEM est basé sur ces mêmes équations de continuité, nous pouvons dès à présent affirmer que, dans la recherche du minimum de \mathcal{G} , nous nous trouvons toujours dans le domaine interdit " $\text{Si-Si} < 0$ ". Le programme de minimisation ne trouvera pas de solution au problème.

Nous pouvons envisager de lever la condition " $\text{Si-Si} > 0$ " dans les équations. Mais dans ce cas nous ne pourrions que douter de la validité des résultats du modèle puisque tous les calculs seront effectués avec des densités de liaisons Si-Si négatives ! Nous préférons ne pas nous engager sur cette piste ; néanmoins, nous voulons tester le modèle FEM et nous décidons de modifier nos valeurs expérimentales pour permettre au programme de fonctionner. La modification peut être opérée selon différents critères, l'objectif étant de rester relativement cohérent avec l'expérience. Nous avons testé deux logiques différentes :

1- la première consiste à supposer que nos matériaux ne contiennent pas de liaisons Si-Si. En tenant compte des incertitudes qui existent sur les données expérimentales (ERDA), les valeurs de x , y , z et w sont modifiées de telle sorte que la condition " $\text{Si-Si} = 0$ " soit toujours vérifiée.

2- dans la deuxième procédure de calcul, le programme recherche lui-même les quantités de Silicium et d'Hydrogène qui aboutissent à la plus petite énergie libre. Pour ce calcul, les équations du modèle ont été simplifiées (en fonction des résultats expérimentaux) afin que le nombre d'inconnues soit toujours égal à 3.

Dans ce mémoire, nous ne présenterons pas les résultats de la procédure 2 car leur exploitation est en cours et nous devons confirmer la validité de la démarche.

Dans un premier temps nous allons préciser la méthode que nous avons employée pour modifier les valeurs expérimentales afin que $\text{Si-Si} = 0$. Ensuite, nous observerons les résultats des modèles RBM, FEM et CO sur nos Oxynitrides.

3.2 Modifications des données expérimentales (Si-Si=0)

Nous nous appuyons sur les données expérimentales fournies par les mesures Infra-Rouge qui concernent les densités de liaisons : [Si-H], [O-H], [N-H] et [NH₂]. Nous fixons la valeur de [H]. Nous ne modifierons pas non plus le nombre total d'atomes. Comme le rapport O/N est la valeur expérimentale la plus fiable des mesures ERDA (≈ 2% d'incertitude seulement), nous lui imposons de rester fixe malgré les modifications possibles de O et de N.

a) Reprenons l'expression de [Si-Si] répondant aux conditions de continuité (avec les atomes réels), formule (1) du chapitre précédent :

$$[\text{Si-Si}] = \frac{1}{2} \cdot (4 [\text{Si}] - 2 [\text{O}] + [\text{O-H}] - 3 [\text{N}] + [\text{N-H}] + 2[\text{N-H}_2] - [\text{Si-H}])$$

ou, en utilisant les fractions relatives au nombre total d'atomes, formule (3) de ce chapitre :

$$[\% \text{ Si-Si}] = \frac{1}{2} \cdot (4 x - 3 y - 2 w - [\% \text{ Si-H}] + [\% \text{ N-H}] + 2[\% \text{ N-H}_2] + [\% \text{ O-H}])$$

$$\text{Nous posons : } L = [\% \text{ Si-H}] - [\% \text{ N-H}] - 2 [\% \text{ N-H}_2] - [\% \text{ O-H}]$$

Pour que la condition [Si-Si] = 0 soit vérifiée, nous devons remplacer nos fractions expérimentales x, y et w (z est fixé) par x', y' et w' définis comme suit :

$$x' = x + \Delta x \qquad y' = y + \Delta y \qquad w' = w + \Delta w$$

Δx , Δy et Δw sont des valeurs algébriques qui vérifient l'équation :

$$4(x + \Delta x) - 3(y + \Delta y) - 2(w + \Delta w) = L \quad (4)$$

b) Avant modification des valeurs expérimentales nous avons : $x + y + z + w = 1$

Après modification, la même relation doit exister : $x' + y' + z' + w' = 1$

Ce qui impose la condition : $\Delta x + \Delta y + \Delta w = 0$ (5)

c) La troisième équation que nous obtenons provient de la condition $O/N = C^{\text{ste}}$, ce qui signifie que les variations possibles de y et w sont liées par :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta w}{w} \quad (6)$$

Les trois équations (4), (5) et (6) nous permettent de calculer les variations qu'il faut infliger à nos données expérimentales pour que [Si-Si] = 0 :

$$\Delta x = \frac{y}{7} + \frac{w}{6} \cdot (L - 4x + 3y - w)$$

$$\Delta y = - \frac{\Delta x}{1+w/y}$$

$$\Delta w = - \frac{w}{y} \cdot \Delta x$$

Les résultats de ces manipulations sont regroupés dans le tableau 11. Nous avons indiqué, en pourcentage, l'augmentation de la fraction de Silicium et la diminution des quantités relatives d'Azote et d'Oxygène.

| Ref | x | y | z | w | x' | $\frac{\Delta x}{x}$ | y' | $\frac{\Delta y}{y}$ | w' | $\frac{\Delta w}{w}$ |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|
| D14 | 0,242 | 0,491 | 0,243 | 0,024 | 0,290 | +20% | 0,445 | -9% | 0,022 | -9% |
| D15 | 0,259 | 0,463 | 0,231 | 0,047 | 0,290 | +12% | 0,434 | -6% | 0,044 | -6% |
| D1 | 0,257 | 0,384 | 0,257 | 0,088 | 0,264 | +3% | 0,378 | -1% | 0,087 | -1% |
| D8 | 0,264 | 0,408 | 0,231 | 0,097 | 0,285 | +8% | 0,391 | -4% | 0,231 | -4% |
| D3 | 0,248 | 0,293 | 0,241 | 0,218 | 0,261 | +5% | 0,285 | -3% | 0,212 | -3% |
| D12 | 0,252 | 0,232 | 0,198 | 0,318 | 0,273 | +8% | 0,223 | -4% | 0,306 | -3% |
| D13 | 0,265 | 0,198 | 0,140 | 0,397 | 0,295 | +11% | 0,188 | -5% | 0,377 | -5% |
| D2 | 0,275 | 0,094 | 0,122 | 0,509 | 0,288 | +5% | 0,09 | -2% | 0,498 | -2% |
| D16 | 0,278 | 0,070 | 0,079 | 0,573 | 0,305 | +10% | 0,067 | -4% | 0,549 | -4% |
| D4 | 0,274 | 0,011 | 0,043 | 0,672 | 0,314 | +14% | 0,010 | -6% | 0,633 | -6% |

Tableau 11 : Modifications des données expérimentales pour les modèles FEM, RBM et CO

Pour tous les échantillons (sauf D14), les modifications des densités de O et de N ne dépassent pas 6% ce qui est tout à fait correct. Pour le Silicium, la correction est un peu plus importante (jusqu'à 14%) mais reste tolérable par rapport à ce que nous nous proposons d'examiner.

4 Résultats des modèles RBM, FEM et CO (cas Si-Si = 0)

Notre première constatation fut la suivante : sur nos Oxynitrides, les modèles FEM et RBM (au sens de Yin et Smith) aboutissent quasiment aux mêmes résultats. La seule différence que nous avons observée concerne l'échantillon D8 ($O/(O+N) = 0,191$) pour lequel les résultats diffèrent d'environ 10%.

Par contre dans le cas du modèle CO, $T = 0$ et $G = H$, les résultats que nous obtenons sont très différents de ceux des modèles RBM et FEM. Les résultats numériques des prédictions figurent dans le tableau 12.

En accord avec l'expérience, les trois modèles RBM, FEM et CO prévoient une très faible quantité de liaisons Si-H, inférieure à 1% pour toute la gamme de composition. Compte tenu des barres d'erreur, il est inutile de comparer de plus près les résultats obtenus sur Si-H. Il en va de même pour les liaisons N-H₂ que les modèles RBM et FEM estiment à un niveau inférieur à 3% dans tous les cas. Dans le cas du modèle CO, qui ne fait aucune différence entre les liaisons N-H et N-H₂, les résultats ne nous renseignent que sur le nombre total de liaisons (N-H)+(N-H₂).

Voyons maintenant les prédictions des modèles sur les quantités de liaisons qui suscitent particulièrement notre intérêt : N-H et O-H. La figure 25 compare les trois modèles avec les valeurs expérimentales. Nos observations sont les suivantes :

- ◆ aux deux valeurs extrêmes de composition ($O/(O+N) = 0$ et $O/(O+N) = 1$), les trois modèles convergent et correspondent aux valeurs expérimentales.

- ◆ les valeurs prévues par RBM / FEM et celles prévues par CO encadrent les données expérimentales.

- ◆ Sur toute la gamme de composition, le modèle CO prévoit assez bien les quantités relatives de N-H et O-H incorporées dans les couches. Pour $O/(O+N) \geq 0,4$, il surestime légèrement la quantité de N-H et sous-estime la quantité de O-H. En contrepartie, le modèle CO est en très bon accord avec le changement de pente de la courbe de N-H à partir du rapport de composition $O/(O+N) = 0,4$.

- ◆ Mis à part les deux compositions extrêmes, les modèles RBM et FEM ne sont pas en bon accord avec les données expérimentales. Pour N-H, ils prévoient d'abord une diminution régulière de 22% jusqu'à 0%. Puis dès que $O/(O+N) > 0,4$, la quantité de N-H estimée est nulle. Ainsi, la quantité de N-H est toujours sous-estimée et ses variations ne sont pas

Tableau 12 : Prédications des modèles RBM, FEM et CO

| Réf Dépôt | O/(O+N) | N-H Exp. | N-H FEM/RBM | N-H CO | O-H Exp. | O-H FEM/RBM | O-H CO | N-Si3 Exp. | N-Si3 FEM/RBM | N-Si3 CO | Si-X-Si Exp | Si-X-Si FEM/RBM | Si-X-Si CO |
|--------------|---------|-------------|----------------|-----------|-------------|----------------|-----------|---------------|------------------|-------------|----------------|--------------------|---------------|
| D14 | 0,046 | 23 | 21,3 | 23,2 | 0 | 2,1 | 0 | 26,0 | 25,7 | 21,3 | 25,4 | 0,1 | 25,4 |
| D15 | 0,092 | 23 | 18,7 | 23,9 | 0 | 4,4 | 0 | 23,1 | 26,5 | 19,5 | 27,7 | 0 | 28,3 |
| D1 | 0,185 | 26 | 17,0 | 25,7 | 0 | 8,6 | 0 | 12,3 | 22,5 | 12,1 | 34,8 | 0,1 | 34,4 |
| D8 | 0,191 | 22 | 13,4 | 22,4 | 0 | 9,2 | 0 | 18,6 | 26,4 | 16,7 | 31,7 | 0,1 | 45,5 |
| D3 | 0,427 | 22 | 2,8 | 23,8 | 1,5 | 21,2 | 0 | 7,0 | 25,7 | 4,7 | 42,3 | 0 | 45 |
| D12 | 0,579 | 15 | 0 | 19,3 | 4 | 19,7 | 0 | 7,9 | 22,3 | 3,0 | 42,9 | 11,0 | 49,9 |
| D13 | 0,667 | 10 | 0 | 13,8 | 3,5 | 14,0 | 0 | 9,7 | 18,8 | 5,0 | 46,2 | 23,7 | 51,5 |
| D2 | 0,844 | 5,2 | 0 | 9,1 | 6,7 | 12,0 | 3,0 | 4,1 | 9,1 | 0 | 49,3 | 37,8 | 55,9 |
| D16 | 0,892 | 3,5 | 0,8 | 6,6 | 4,2 | 7,0 | 1,2 | 3,4 | 6,3 | 0,1 | 56,7 | 47,9 | 60,3 |
| D4 | 0,984 | 0 | 0 | 1,1 | 4,2 | 4,3 | 3,2 | 1,1 | 1,0 | 0 | 63,1 | 60,0 | 61,2 |

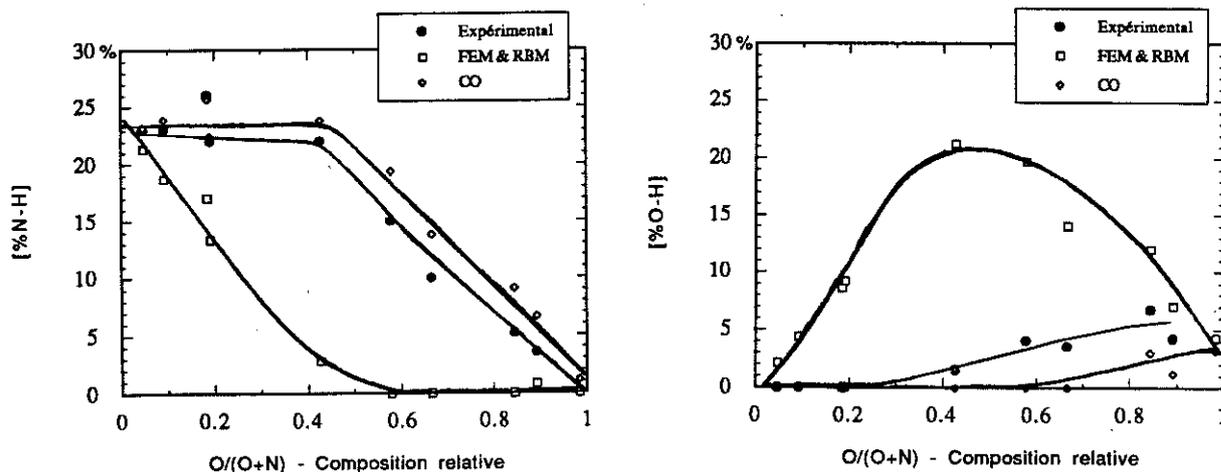


fig. 25 : Prédications des modèles RBM, FEM et CO sur les densités de liaisons N-H et O-H contenues dans nos Oxynitrides de Silicium. Comparaison avec les valeurs expérimentales issues des mesures d'absorption Infra-Rouge.

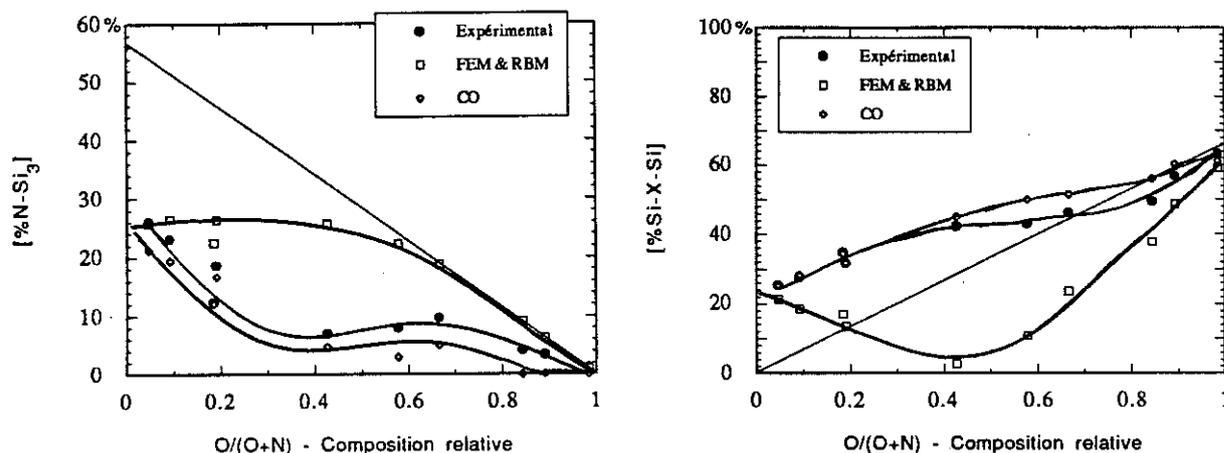


fig. 26 : Prédications des modèles RBM, FEM et CO sur les unités structurales de type Nitrure et Oxyde qui forment nos Oxynitrides de Silicium. Comparaison avec les valeurs expérimentales issues des mesures d'absorption Infra-Rouge.

correctement décrites. En ce qui concerne O-H, les modèles prévoient une évolution "en cloche" en fonction de $O/(O+N)$ avec un maximum d'environ 20% pour $O/(O+N) \approx 0.4$. Non seulement les valeurs expérimentales ne suivent pas cette évolution mais elles restent aussi toujours inférieures à 7%.

Sur la figure 26, nous pouvons observer les unités structurales de type Nitrure ($N \equiv Si_3$) et de type Oxyde ($Si-X-Si$) ; les densités sont calculées soit directement à partir des valeurs expérimentales soit à partir des prédictions des modèles. Pour les compositions intermédiaires, nous voyons encore une fois que les modèles RBM et FEM s'éloignent sensiblement de l'expérience tandis que le modèle CO semble plus approprié.

5 Interprétations des résultats

Les modèles FEM et RBM ont donné les mêmes résultats. Entre ces deux modèles, seules les valeurs des paramètres généralisés Ω_1 et Ω_2 ne sont pas les mêmes et qu'elles soient choisies nulles ou non n'a pratiquement aucune influence sur la minimisation de \mathcal{G} . Nous en déduisons que les variations de y_1 , y_2 et w_1 affectent plutôt la partie entropique ($T\mathcal{S}$) que la partie enthalpique (\mathcal{H}) de l'énergie libre. Ceci paraît normal puisque \mathcal{H} varie linéairement avec y_1 , y_2 et w_1 tandis que \mathcal{S} est une fonction factorielle de ces paramètres. Ainsi, dans notre cas, minimiser \mathcal{G} par rapport à y_1 , y_2 et w_1 revient à minimiser l'entropie. En d'autres termes, dès qu'une répartition statistique des liaisons est autorisée, elle impose la condition d'équilibre en négligeant les forces d'attraction entre atomes, c'est-à-dire les énergies de liaison.

Dans le cas de nos Oxynitrures, comme les modèles FEM et RBM ne décrivent pas correctement la réalité, nous pouvons conclure que la description statistique des configurations de liaisons n'est pas adaptée. Malgré la présence des quatre éléments Si, O, N et H, la structure interne des matériaux ne serait donc pas complètement désordonnée. Ce résultat est confirmé par l'accord existant entre le modèle CO et les données expérimentales. Il suggère 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 Oxynitrures.

Nos conclusions sont renforcées par un calcul semi-empirique menés par P. Ordejón [30] dans le cadre du projet ESPRIT. Pour étudier les propriétés vibrationnelles des matériaux SiO_xN_y , il utilise un modèle de liaisons aléatoires partiellement ordonnées (de type RBM). Le calcul est basé sur les probabilités de configurations du réseau. L'incorporation de l'Hydrogène n'est pas pris en compte et les liaisons Si-Si, N-N, N-O et O-O sont interdites. A partir de ce modèle, il calcule notamment la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption infra-rouge du pic SiON en fonction du rapport de composition $O/(O+N)$ des Oxynitrures (fig. 27). Les prédictions théoriques donnent assez correctement la tendance de l'évolution mais elles ne sont pas en accord avec l'expérience pour $O/(O+N)$ compris entre 0,4 et 0,8. Dans cette gamme de composition, la largeur de la raie est plus importante que celle prévue par le modèle RBM. En d'autres termes, le réseau d'Oxynitride n'est pas aussi désordonné que cela, et ne peut être décrit par un modèle de statistique aléatoire. Pour les Oxynitrures de composition intermédiaire, l'augmentation de la largeur de raie infra-rouge constatée expérimentalement peut être expliquée par la présence d'un ordre chimique plus ou moins marqué. Cette explication annonce une légère tendance à la ségrégation de phase entre des zones riches en Azote et des zones riches en Oxygène.

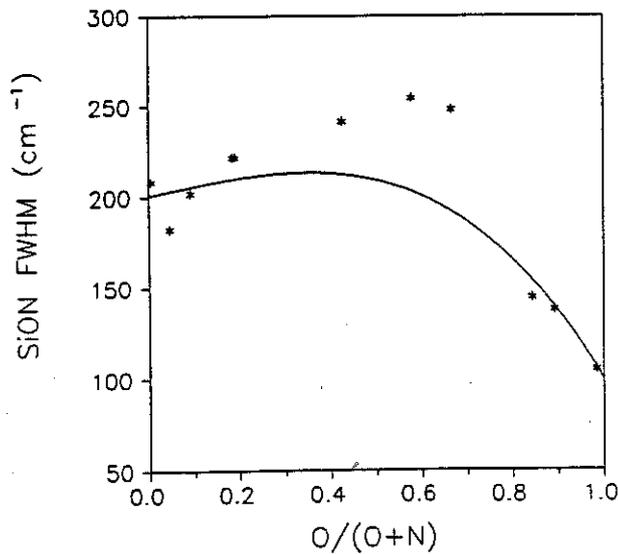


fig. 27 :

Largeur à mi-hauteur du pic d'absorption infrarouge de SiON. Points expérimentaux et courbe prédite par un modèle de type "liaisons aléatoires" (RBM) [30].

6 En résumé

Le modèle FEM avait fourni de meilleures prédictions que les deux modèles extrêmes RBM et CO dans le cas de Nitrures de Silicium. Nous avons adapté les équations du modèle FEM au cas plus complexe des Oxynitrides de Silicium (un élément supplémentaire : l'Oxygène). Nous avons testé les modèles RBM, FEM et CO sur nos échantillons après avoir légèrement modifié nos résultats expérimentaux pour qu'ils soient en accord avec la condition Si-Si = 0. En comparant les densités de liaisons calculées à celles obtenues expérimentalement, nous avons conclu qu'une description fondée sur la statistique aléatoire n'est pas convenable dans le cas des Oxynitrides. Nos matériaux seraient plutôt régis par des lois de type ordre chimique bien que la structure soit amorphe. Le calcul semi-empirique sur la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption infra-rouge du pic SiON, mené par Ordejón, aboutit aux mêmes conclusions.

Chapitre 4 :
Structure Electronique
et Absorption Optique

1 Introduction

Nous étudions ici la structure électronique de nos matériaux à travers des mesures d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde visible et UV. Ces mesures fournissent la valeur du gap optique des isolants Oxynitrures. Elles permettent d'étudier les états des bords de bande de valence et de conduction, la présence éventuelle d'états isolés dans le gap et, dans certains cas, le désordre régnant dans les structures amorphes.

Le gap optique des matériaux retient particulièrement notre attention pour deux raisons :

- pouvoir en choisir la valeur en jouant sur la composition constitue l'un des intérêts des Oxynitrures de Silicium,
- nous aurons besoin de ces valeurs lorsque nous illuminerons nos échantillons pour l'étude des défauts en RPE.

2 Densité d'états électroniques - cas amorphe

Pour un réseau cristallin, la périodicité permet d'appliquer le théorème de Bloch aux fonctions d'onde des électrons. Dans les semi-conducteurs et isolants, la résolution de l'équation de Schrödinger met en évidence la présence d'une bande d'énergie interdite (gap) séparant les états de bande de valence et de conduction.

Dans les matériaux amorphes, du fait de la non périodicité, on a longtemps pensé qu'une telle structure de bande ne pouvait subsister. Mais l'expérience, confirmée par la théorie fondée sur l'approximation des liaisons fortes [91], a permis de prouver le contraire. C'est la persistance de l'ordre (topologique et composition) à moyenne distance qui est à l'origine du maintien de la structure de bandes pour les amorphes. Des différences apparaissent cependant dans la forme des densités d'états électroniques des matériaux cristallins et amorphes. Dans le cas amorphe, **des queues d'états localisés** apparaissent au bord des bandes de valence et de conduction. Ces niveaux d'énergie supplémentaires proviennent du **désordre**. On peut d'ailleurs modéliser l'apparition de ces queues d'états localisés en introduisant des fluctuations aléatoires d'amplitude suffisante dans un potentiel initialement périodique.

Les états localisés introduits dans le gap n'ont pas les mêmes propriétés que les états étendus des bandes de conduction et de valence. Par exemple, ils ne contribuent que peu (ou pas du tout) à la mobilité des porteurs. A la température $T = 0$ K, on définit les seuils de mobilité E_v^m et E_c^m qui indiquent la limite entre les deux types d'états. La région encadrée par E_v^m et E_c^m correspond au gap de mobilité.

La figure 28 présente schématiquement l'allure de la densité d'états électroniques dans le matériau amorphe a-Si:H. Nous verrons dans le prochain paragraphe la nature des orbitales qui constituent les bandes de conduction et de valence.

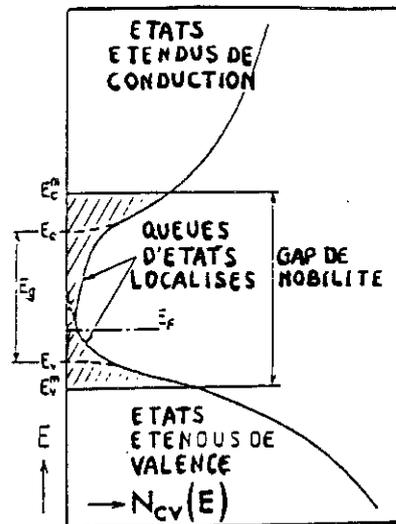


fig. 28 :

Allure de la densité d'états électroniques dans les matériaux amorphes.

3 Coefficient d'absorption - cas amorphe

Dans le cas amorphe, la forme expérimentale habituelle du coefficient d'absorption optique α en fonction de l'énergie E du photon, est illustrée sur la figure 29. On distingue trois régions d'aspect différent qui suggèrent que les transitions optiques mises en jeu ne sont pas de même nature. Les travaux théoriques menés ces dernières années ont essentiellement concerné a-Si:H : Tauc [92] et Cody [93] ont proposé des modèles de densité d'états qui, tenant compte du désordre, décrivent correctement l'allure des spectres expérimentaux. Nous résumons ci-après les propositions énoncées pour chaque région.

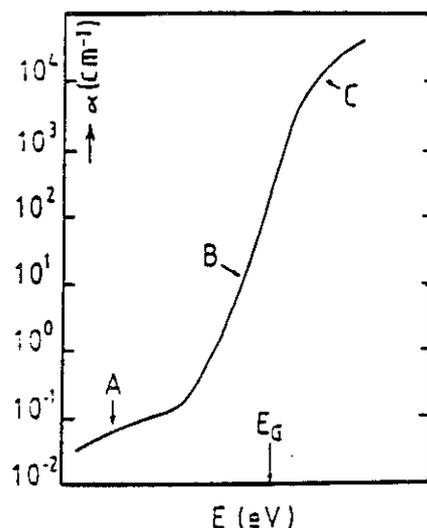


fig. 29 :

Allure du coefficient d'absorption des matériaux amorphes (cas a-Si:H).

3.1 La région de faible absorption (A)

Elle met en jeu des transitions entre des niveaux profonds localisés dans la bande interdite et des états étendus. L'absorption dans cette zone est très faible et difficilement accessible par des mesures de transmission / réflexion. Elle pourrait cependant être mesurée par photodéflexion thermique (PDS : Photothermal Deflection Spectroscopy).

3.2 La région de moyenne absorption (B)

On lui attribue les transitions entre états localisés de la queue de la bande de valence vers les états étendus de la bande de conduction [93]. Cette région met également en jeu les transitions entre états étendus de la bande de valence vers les états localisés de la bande de conduction (mais dans une moindre mesure). En effet dans le a-Si:H, la queue de bande de valence est beaucoup plus large que la queue de bande de conduction. Cette propriété a été démontrée par Cody [93] pour a-Si:H et prévue théoriquement par Ching [94] pour SiO_x.

La théorie [95] et l'expérience [96] montrent que le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ dépend de l'énergie selon une loi exponentielle de type :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{E - E_1}{E_0}\right)$$

- où
- ♦ E_0 est le paramètre d'Urbach qui dépend du désordre (de composition et de topologie) à moyenne distance, symbolisé par l'extension des queues de bande dans le gap. Lorsqu'il est expérimentalement accessible, E_0 est une caractéristique fondamentale des semiconducteurs et isolants amorphes car il permet de quantifier le désordre,
 - ♦ α_0 et E_1 sont des paramètres indépendants du désordre.

3.3 La région haute absorption (C)

Elle est associée à des transitions entre états étendus de bande à bande.

La modélisation du coefficient d'absorption proposée par Tauc [97] est la plus employée par les expérimentateurs. Elle est fondée sur les deux hypothèses suivantes :

- les bandes d'états étendus ont une forme parabolique
- l'élément de matrice quantité de mouvement est supposé constant sur la gamme d'énergie considérée.

Elle aboutit à la formule reliant le coefficient d'absorption α et le gap optique E_G au sens de Tauc :

$$(\alpha \cdot E)^{1/2} = B \cdot (E - E_G)$$

- où : $E_G = E_c - E_v$, est aussi appelé pseudo-gap optique,

B est le préfacteur de Tauc.

En traçant les courbes expérimentales $(\alpha \cdot E)^{1/2} = f(E)$, la zone d'absorption C apparaît linéaire. Par extrapolation à $\alpha = 0$ de cette partie linéaire, on accède à la valeur E_G du gap de Tauc.

3.4 Etude des bords de bande

Sur nos matériaux, l'absorption optique est étudiée dans le domaine des ultra-violets (4-10 eV). Dans cette gamme d'énergie, les transitions électroniques engendrées mettent en jeu les états des **bords de bande** de valence et de conduction. Par conséquent, nous fixons notre attention sur ces états, d'autant plus qu'ils gouvernent la valeur du gap optique. Pour fixer les idées, nous étudions brièvement les cas du Silicium, du Nitrure et de l'Oxyde de Silicium, avant de nous préoccuper de nos Oxynitrides de Silicium.

Les orbitales des couches électroniques externes, participant ou non aux liaisons entre atomes, constituent les bords de bande de la densité d'états électroniques. Prenons l'exemple du Silicium amorphe a-Si où chaque atome de Silicium forme quatre liaisons avec ses voisins. La mise en commun des quatre électrons des couches périphériques 3s et 3p des atomes de Silicium conduit à la formation d'orbitales hybrides sp^3 . Les états liants Si_{3p} forment le haut de la bande de valence (noté par la suite HBV) tandis que les états anti-liants Si_{3s}^* se situent en bas de la bande de conduction (noté par la suite BBC). L'écart d'énergie entre ces états donne le gap optique du Silicium amorphe : $\approx 1,6$ eV.

3.4.a *Le haut de bande de valence des Oxydes et Nitrures de Silicium*

Lorsque des atomes d'Azote N (ou d'Oxygène O) sont incorporés dans la matrice de a-Si, des liaisons chimiques Si-N (ou Si-O) se forment et remplacent des liaisons Si-Si. Par conséquent, la structure électronique des matériaux se modifie. Des mesures de photoémission (XPS et UPS) de la bande de valence ont été effectuées sur des Nitrures de Silicium a-SiN_x et a-SiN_x:H par R. Kärcher et al. [98]. La même technique a été utilisée par d'autres auteurs [99-101] sur des Oxydes de Silicium SiO_x. Ces mesures leur ont permis d'étudier l'évolution de la nature de la bande de valence avec le paramètre de composition x. Sur la figure 30, nous reportons les schémas de bandes qui ont été proposés [98,99].

Les nouvelles liaisons Si-N (ou Si-O) naissent du recouvrement des orbitales 2p de l'Azote (ou de l'Oxygène) avec les orbitales 3s et 3p du Silicium. Leur présence engendre des niveaux d'énergie supplémentaires dans la densité d'états électroniques, notamment en HBV.

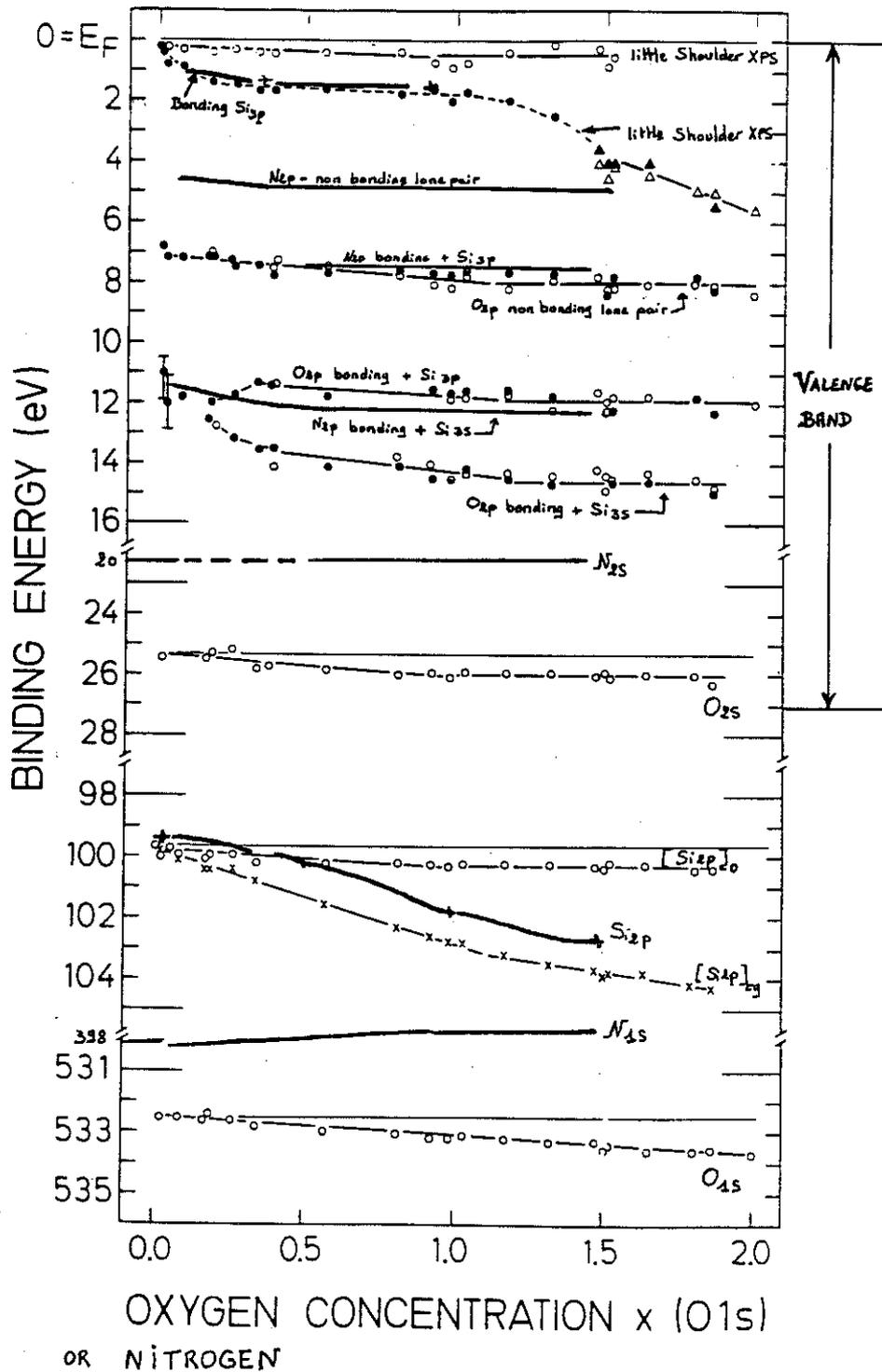


fig. 30 : Natures et positions énergétiques des orbitales électroniques de la bande de valence. D'après Kärcher et al. [98] pour les Nitrures $a-SiN_x$ et d'après Bell et al. [99] pour les Oxydes $a-SiO_x$.

Juste en dessous (en énergie) des états liants Si_{3p} associés aux liaisons Si-Si on retrouve :

- ◆ les paires non liantes N_{2p_z} dans le cas du Nitrure,
- ◆ les paires non liantes O_{2p_z} dans le cas de l'Oxyde.

Tant que des liaisons Si-Si existent en quantité suffisantes, elles continuent de gouverner le HBV, malgré la présence des liaisons Si-N (ou Si-O). Le gap optique du matériau se maintient alors près de la valeur de gap du Silicium amorphe. Les calculs de Martinez et Yndurain [102] prévoient que des liaisons Si-Si en chaînes d'au moins 10 atomes sont suffisantes pour fixer en énergie le HBV. Cette prévision a été vérifiée par notre équipe sur des Oxynitrides de Silicium à faible incorporation d'Azote.

En augmentant la quantité d'Azote (ou d'Oxygène) incorporée, on favorise la formation des liaisons Si-N (ou Si-O) au détriment des liaisons Si-Si. A partir d'une certaine incorporation d'Azote, on atteint le **seuil de percolation** des liaisons Si-Si : les chaînes Si-Si ne sont plus suffisamment longues pour constituer les états étendus de HBV. Les liaisons Si-Si cèdent le contrôle du HBV aux liaisons Si-N (ou Si-O). Les orbitales Si_{3p} qui persistent se comportent comme des états localisés dans la bande interdite. Ainsi, ils ne bloquent plus l'ouverture du gap optique. Ce gap atteint 5,3 eV pour le Nitrure de Silicium stœchiométrique Si_3N_4 et 9,2 eV pour la Silice stœchiométrique SiO_2 . Dans la littérature, on trouve des propositions concernant la position énergétique des états localisés associés aux liaisons Si-Si résiduelles. Pour le Nitrure riche en Azote, R. Kärcher et al. [98] trouvent une valeur expérimentale de 0,45 eV et M. Bensouda [26] environ 0.6 eV. Les calculs théoriques [103] sont en assez bon accord avec cette donnée puisqu'ils la situent entre 0,1 et 0,5 eV (selon les auteurs).

Dans notre cas, nous nous intéressons à ce qui se passe au dessous du seuil de percolation des liaisons Si-Si. En effet, nos matériaux ont été préparés dans un souci de minimiser les liaisons Si-Si et de favoriser l'incorporation d'Azote. Cette faible teneur en liaisons Si-Si, confirmée par les mesures de composition, place à priori nos échantillons en dessous du seuil de percolation. Pour le Nitrure de Silicium, le seuil de percolation correspond à $x = 0,9$ et pour la Silice, il se produit à $x = 1,5$. Au delà du seuil et jusqu'à la stœchiométrie, les positions énergétiques des niveaux de HBV ne varient presque pas.

3.4.b Le bas de bande de conduction des Oxydes et Nitrures de Silicium

La position du bas de bande de conduction BBC influence bien sûr la valeur du gap optique. La bande de conduction est formée des états antiliants associés aux états liants de la bande de valence. Pour la Silice, des mesures d'absorption de rayons X [104] ont montré que le

BBC est dominé par des états antiliants associés au Silicium (Si_{3p}^* et Si_{3s}^*). La position du BBC ne dépend donc pas de l'incorporation d'Oxygène. Pour le Nitrure, le phénomène serait à peu près identique, au moins jusqu'à des quantités d'Azote moyennes. D'après Kärcher et al. [102], lorsque le taux d'Azote est très important, les états antiliants des liaisons Si-Si sont remplacés par les états antiliants des liaisons Si-N et la position du BBC s'élève en énergie (≈ 2 eV).

3.4.c Influence de l'Hydrogène

La présence de liaisons N-H et Si-H dans le réseau amorphe crée des états électroniques supplémentaires. Des études expérimentales [105] et théoriques [106] ont montré que la position énergétique de ces états ne se situe pas dans le gap. Les niveaux sont bien en dessous du HBV et, pour notre gamme expérimentale d'énergie, ils ne participent pas au phénomène d'absorption.

4 Technique expérimentale

Les mesures de Transmission / Réflexion ont été réalisées par Mrs. C. Ance, F. de Chelle et J.M. Ferraton du Laboratoire de Spectroscopie II de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier [107].

Le dispositif permet d'étudier la réponse des échantillons à une onde électromagnétique d'incidence normale et d'énergie comprise entre 4 et 10 eV. La source de lumière est une lampe à arcs Deutérium (Hamamatsu) de puissance 150 W, qui possède une réponse spectrale comprise entre 115 et 400 nm. Elle est associée à un monochromateur de type Romand-Vodard. Pour éviter l'absorption par l'air, les mesures sont réalisées sous vide. Des tubes photomultiplicateurs détectent les flux réfléchis et transmis. L'enregistrement et le traitement des données s'effectuent via un micro-ordinateur Hewlett-Packard.

Les mesures concernent nos couches déposées sur substrats polis de CaF_2 (ou tétrasil) -séries Epais, Fins et Dilués Hélium-. L'équipe de Montpellier a pu vérifier que ces substrats ne diffusent pas la lumière. Dans le cas contraire, on serait contraint de placer l'échantillon très près du détecteur (photomultiplicateur) pour récolter la lumière diffuse.

Les échantillons sont des systèmes bicouches (substrat + couche). Les ondes qui s'y propagent subissent des réflexions multiples (constructives dans la couche, non constructives dans le substrat) et donnent lieu à des phénomènes d'interférence. La figure 31 montre, pour un échantillon donné, les variations de la réflexion et de la transmission en fonction de l'énergie de l'onde incidente. Lorsqu'elles apparaissent nettement, les oscillations des courbes permettent d'accéder à l'épaisseur de la couche d'Oxynitrure d_c sur substrat de CaF_2 . Pour extraire les caractéristiques de la couche seule à partir des données brutes (substrat+couche), il faut

d'abord mesurer la réponse du substrat seul. Les coefficients de réflexion R_c et de transmission T_c de la couche seule sont alors donnés par la formule d'interférence suivante :

$$\begin{cases} R_c = R_{c+s} - T_{c+s}^2 \cdot R_s \\ T_c = \frac{R_{c+s} \cdot (1 - R_c \cdot R_s)}{1 - R_s} \end{cases}$$

où l'indice c+s désigne le système (couche+substrat)

l'indice c désigne la couche

l'indice s désigne le substrat

Finalement, le coefficient d'absorption optique de la couche (α en cm^{-1}) est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{d_c} \cdot \ln \left(\frac{1-R_c}{T_c} \right)$$

où d_c est l'épaisseur de la couche en cm.

On peut accéder aux valeurs de α dans la gamme $5 \cdot 10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$, l'erreur absolue commise avoisinant 300 cm^{-1} .

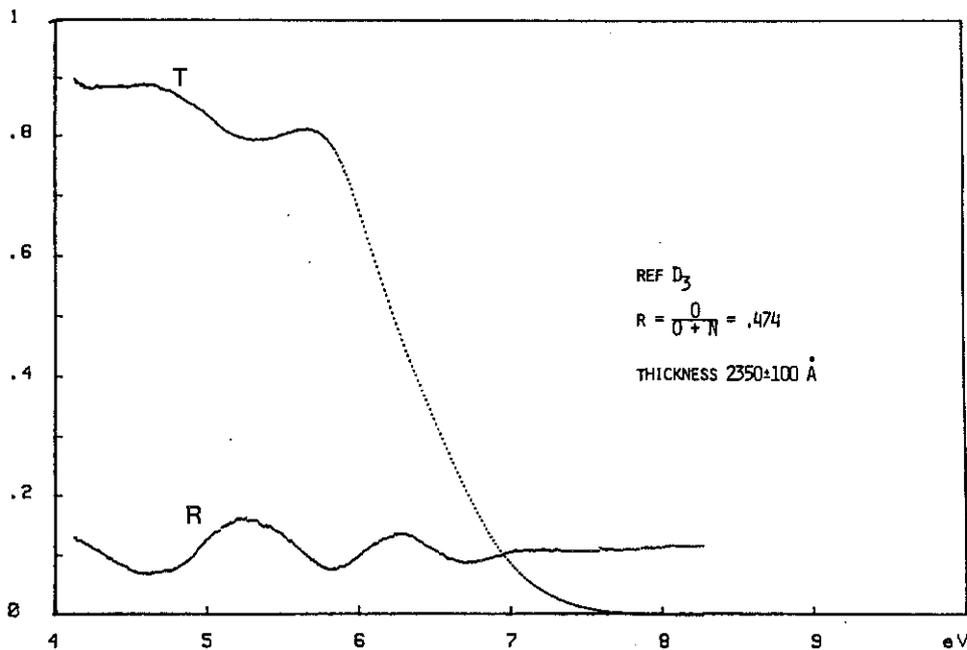


fig. 31 : Exemple de spectres de transmission et réflexion pour un échantillon d'Oxynitrures de Silicium. Spectres issus des mesures d'absorption optique [28].

5 Résultats d'Absorption Optique

5.1 Mesures effectuées et problèmes de mesure

Les mesures d'absorption optique concernent les séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium". La série "Epaisseurs variables" n'a pas été étudiée par cette technique.

Lorsque le coefficient d'absorption du matériau est faible, sa détermination n'est possible que si l'épaisseur, d_c , des couches est suffisante. Le produit ($\alpha \cdot d_c$) que l'on mesure expérimentalement doit être supérieur à la limite de détection des appareils. Pour la série "Fins", le coefficient d'absorption n'est connu qu'à partir de 7-8 eV, et ceci dans le meilleur des cas car la mesure n'a pas toujours été possible.

Pour la série "Dilués Hélium", nous avons pu remarquer une très mauvaise adhérence des couches d'Oxynitride sur les substrats de CaF_2 . Les matériaux apparaissent sous forme d'une poudre qui se détache très facilement de la surface du substrat. Les mesures d'absorption optique ne sont pas possibles dans ces conditions. Comme nous avons déjà remarqué ce phénomène pour certains dépôts des séries non dilués, (particulièrement dans le cas d'Oxynitrides riches en Azote), nous avons prévu pour les mesures d'absorption d'autres substrats ne posant pas de problème d'adhérence. Il s'agit des substrats épais de Tétrasil. Mais ces substrats absorbent fortement les ondes électromagnétiques de haute énergie. Il n'a donc pas été possible de mesurer le coefficient α au delà de 7,5 eV pour les échantillons "Dilués Hélium".

Signalons par ailleurs que des échantillons différents ont pu présenter les mêmes spectres d'absorption. Ainsi, le nombre de courbes que nous présentons est inférieur au nombre d'échantillons existants.

5.2 Séries "Epais" et "Fins"

La figure 32 représente les spectres d'absorption ($\text{Log } \alpha$) en fonction de l'énergie de l'onde incidente (E) pour les échantillons épais. Nous avons indiqué les valeurs des rapports $O/(O+N)$ des échantillons mesurés sur substrats de CaF_2 et non sur substrats de Silicium (Tab. 13). Ainsi, nous tenons compte du léger décalage de composition qui existe entre les couches déposées sur CaF_2 et sur Silicium.

En partant du matériau le plus riche en Azote (D14) jusqu'au plus oxydé (D4), les spectres se décalent progressivement vers la région des hautes énergies. Les couches deviennent de plus en plus transparentes aux lumières de faible énergie. Les courbes correspondant aux échantillons fins s'intercalent entre celles des échantillons épais sans

présenter de comportement particulier. Ils nous permettent de confirmer la forme des courbes notamment pour des compositions avoisinant $O/(O+N) = 0,7$.

On ne reconnaît pas forcément l'allure typique du coefficient d'absorption que nous avons présenté préalablement (fig. 29) et qui correspondait au matériaux a-Si:H.

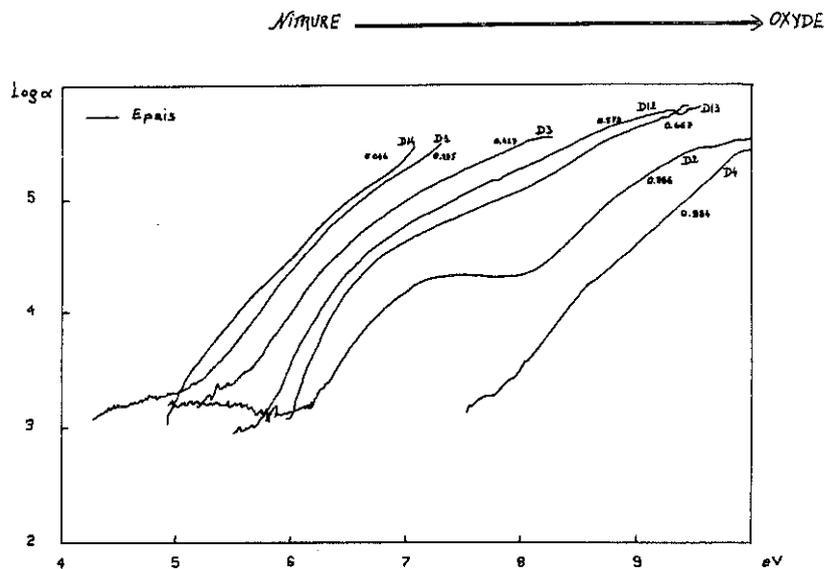


fig. 32 : Coefficient d'absorption optique pour les échantillons des séries "Epais".

5.2.a Région de faible absorption

Dans cette zone, la plupart des échantillons présentent **une queue d'absorption** presque horizontale. Le coefficient α reste stable, autour de 10^3 cm^{-1} , pour une variation de l'énergie de l'onde incidente de l'ordre de 1 eV (maximum observable). J. Michailos [25] a constaté le même phénomène sur ses Oxynitrides de Silicium.

Ce type d'épaulement a déjà été observé sur d'autres matériaux. Dans le cas du Silicium amorphe (épaulement à plus basse énergie et plus faible absorption), il est attribué à des liaisons pendantes sur des atomes de Silicium [108-110]. Ces défauts, localisés dans la bande interdite, induisent des transitions à faible énergie. Pour des Nitrures de Silicium Hydrogénés PECVD, M. Bensouda [26] montre que la queue d'absorption observée est due à la présence de liaisons Si-Si en chaînes (dénombrées à $9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ dans son cas). Ces liaisons introduisent des états localisés liants et antiliants respectivement près des bords de bande de valence et de conduction. Les transitions optiques entre ces états font apparaître un palier d'absorption.

Dans notre cas, les mesures de composition ne nous ont pas permis de connaître avec précision le nombre de liaisons Si-Si dans les couches mais seulement de montrer qu'il était

inférieur à la limite de sensibilité (10^{20} cm^{-3}). Dans nos matériaux, il n'est pas raisonnable d'attribuer ce palier de faible absorption aux chaînes Si-Si. Par contre, on pourrait l'associer à des liaisons pendantes sur le Silicium. Dans ce cas, la position du niveau énergétique de ces défauts devrait se situer à moins de 4 eV de l'une des bandes de valence ou de conduction (dans le cas de l'échantillon D1).

5.2.b Région de moyenne absorption

Pour les échantillons de composition proche du Nitrure ou de l'Oxyde de Silicium, la zone de moyenne absorption ($10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$) apparaît sensiblement linéaire en échelle logarithmique. Mais cette zone de linéarité est réduite, elle ne dépasse pas une décade.

Pour les échantillons de composition intermédiaire, $0,667 \leq O/(O+N) \leq 0,886$, il apparaît un palier d'absorption d'autant plus marqué que $O/(O+N)$ est proche de 0,886. La hauteur de ce palier diminue lorsque le taux d'Oxygène augmente. L'absorption correspondant au palier est relativement forte ($10^4 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui laisse supposer que les états énergétiques mis en jeu sont en nombre significatif et/ou que leur section de capture est importante. Ce type de palier a déjà été mis en évidence par notre équipe pour des Oxynitrides préparés à partir de deux gaz [24] ou à partir de trois gaz [25]. J. Michailos [25] a observé que la hauteur des paliers augmente avec la densité des liaisons Si-N dans les couches. Il a proposé que le palier d'absorption corresponde à des transitions entre les états non liants N_{2pz} des liaisons Si-N résiduelles situés en HBV avec les états étendus du BBC. Nous verrons que cette hypothèse est confirmée par la modélisation du phénomène d'absorption dans les Oxynitrides.

Le paramètre d'Urbach E_0

Nous avons vu que, dans la région de moyenne absorption, le coefficient α suit une loi exponentielle qu'on peut écrire sous la forme : $\ln(\alpha) = \frac{E}{E_0} + C^{ste}$. Le paramètre d'Urbach E_0 , caractéristique du désordre, peut être directement déduit de la pente de la partie linéaire de la courbe $\ln(\alpha)$.

Ce modèle a été proposé pour a-Si:H qui présente une partie linéaire sur plusieurs décades de variation de l'absorption. On peut alors déterminer E_0 avec précision. Notre cas n'est pas aussi favorable et les valeurs de E_0 que nous pouvons extraire des courbes ne sont que très approximatives. En outre, le modèle d'Urbach ne s'applique pas directement dans les cas où il existe un palier d'absorption.

Nous en concluons que le paramètre d'Urbach E_0 ne peut constituer un élément représentatif du désordre pour nos Oxynitrides de Silicium.

5.2.c Région de forte absorption

Pour étudier la zone où α est important ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), nous traçons les courbes $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$ représentées sur la figure 33). On obtient le gap de Tauc par extrapolation à $\alpha = 0$ de la partie linéaire des courbes $(\alpha E)^{1/2} = B.(E - E_g)$. (Remarquons que dans le cas des Oxynitrides, la linéarité n'est pas très bonne.)

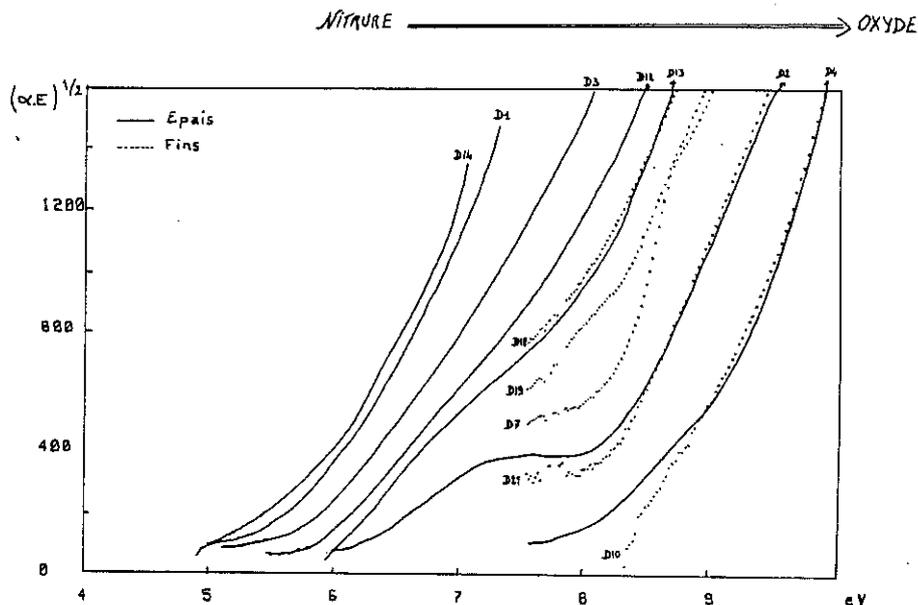


fig. 33 : Courbes $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$ pour les échantillons des séries "Epais" et "Fins".

Le tableau 13 regroupe les valeurs du gap optique pour nos échantillons épais et fins. Pour les échantillons présentant un palier d'absorption entre 7 et 8 eV, nous avons utilisé les portions de courbe situées au dessus de 8 eV. Sur la figure 34, nous avons représenté l'évolution du gap optique en fonction du rapport $O/(O+N)$ des concentrations mesurées sur substrats de CaF_2 . Côté Nitrure, la valeur 5,6 eV est semblable à celle obtenue traditionnellement dans les Nitrures de Silicium à forte incorporation de N-H (gap variant de 4,9 à 5,3 eV selon le taux d'incorporation d'Hydrogène). De même côté Oxyde, on obtient une valeur proche de 9,3 eV.

Entre les deux extrêmes, la variation du gap n'est pas constante avec $O/(O+N)$. Tant que $O/(O+N) < 0,45$, le gap optique ne croît que très lentement et ne dépasse pas 6 eV. Ce n'est qu'au delà d'un rapport de 0,45 qu'il augmente sensiblement avec l'incorporation d'Oxygène. Nous pouvons nettement observer l'ouverture soudaine du gap car nous avons préparé un grand nombre d'échantillon tout au long de la gamme des Oxynitrides. J. Michailos [25] avait

commencé à observer cette tendance, mais ses résultats demandaient confirmation du fait d'un nombre réduit de points expérimentaux.

Du point de vue du gap optique, les échantillons fins suivent la même loi que les échantillons épais du moment que l'on tient bien compte des compositions des couches sur les substrats de CaF_2 .

| Réf | O/(O+N) sur CaF_2 | Epaisseur sur CaF_2 (Å) | Gap Optique (eV) |
|-----|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| D14 | 0,046 | 1500 | 5,6 |
| D17 | - | - | - |
| D15 | 0,092 | 1600 | 5,7 |
| D20 | - | - | - |
| D1 | 0,185 | 2900 | 5,7 |
| D6 | 0,200 | 450 | 5,7 |
| D8 | - | "3250" | - |
| D11 | - | - | - |
| D3 | 0,427 | 2350 | 5,9 |
| D9 | 0,444 | 250 | 5,9 |
| D12 | 0,579 | 1550 | 6,6 |
| D18 | 0,517 | 250 | 7,0 |
| D13 | 0,667 | 1630 | 7,1 |
| D19 | 0,725 | 250 | 7,4 |
| D2 | 0,844 | 2600 | 7,8 |
| D7 | 0,860 | 400 | 7,8 |
| D16 | 0,892 | 1900 | 7,9 |
| D21 | 0,886 | 250 | 7,9 |
| D4 | 0,984 | 3000 | 8,9 |
| D10 | 0,945 | 350 | 8,8 |

Tableau 13 :

Résultats des mesures d'absorption optique sur substrats de CaF_2 .

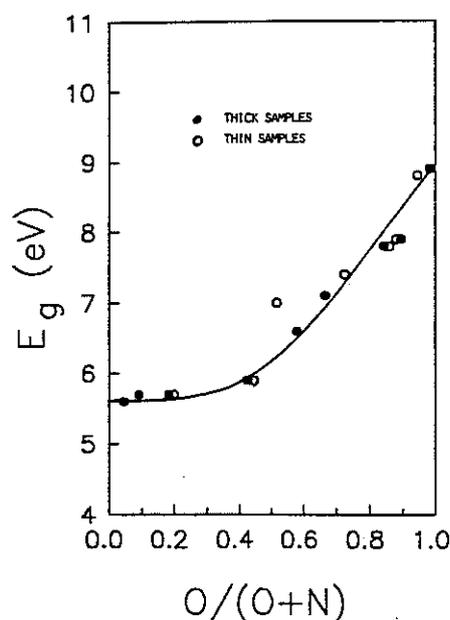


fig. 34 :

Gap optique des Oxynitrures selon leur composition.

5.3 Série "Dilués Hélium"

5.3.a A dilution constante

La figure 35 représente les spectres d'absorption optique pour les trois échantillons (Nitre-intermédiaire-Oxyde) dilués à l'Hélium avec le taux de dilution constant de 314. Nous avons aussi reporté les spectres des échantillons non dilués qui leur correspondent.

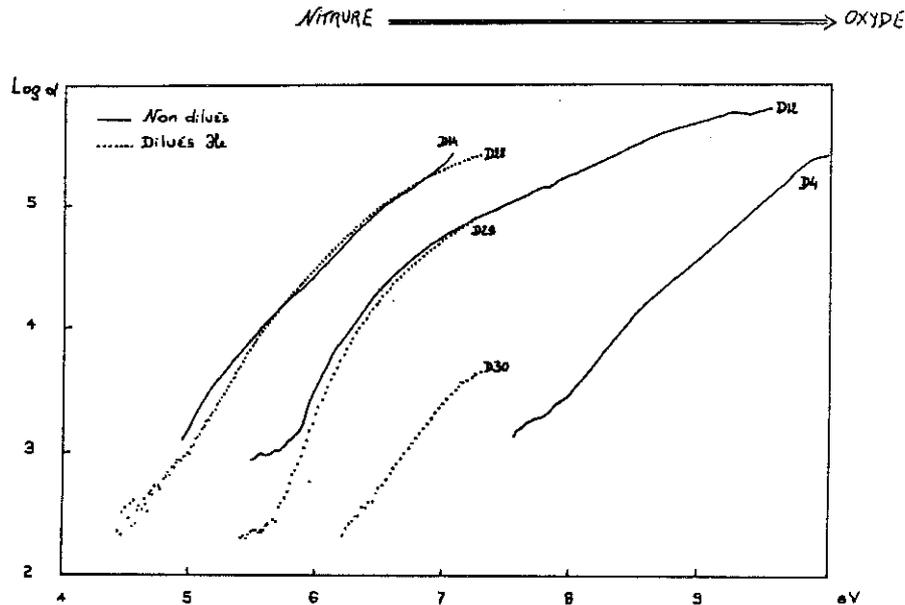


fig. 35 : Coefficient d'absorption optique pour les échantillons préparés sous dilution à l'Hélium (taux = 314) comparés à leurs homologues préparés sans dilution.

Notons tout de suite que le décalage de D30 par rapport à D4 est certainement dû à une grande imprécision sur l'épaisseur de D30 (échantillon très épais). Comme α est déterminé à partir du produit ($\alpha \cdot d_c$) expérimental, l'erreur sur d_c se répercute sur α . Compte tenu de cette remarque, les spectres d'absorption des couches "Dilués Hélium" se positionnent aux mêmes endroits que les couches préparées sans dilution.

Dans les zones de moyenne et forte absorption, le coefficient α reste inchangé. Par contre, dans la région des faibles absorptions, les échantillons "Dilués Hélium" ne présentent pas de queue d'absorption. Contrairement aux couches préparées sans dilution, le coefficient α ne se stabilise pas à 10^3 cm^{-1} mais il décroît progressivement vers 10^2 cm^{-1} lorsque l'énergie de l'onde incidente diminue.

Si ces queues d'absorption sont liées à la présence de défauts dans les matériaux, nous pourrions peut-être observer des différences entre la série "Epais" et la série "Dilués Hélium" lors des mesures des densités de défauts par RPE (voir chapitre 5).

5.3.b A dilution variable

La figure 36 représente le coefficient d'absorption α des échantillons de type Nitrure préparés à des taux de dilution variables (D28, D33, D32 et D31) et celui de l'échantillon équivalent préparé sans dilution à l'Hélium (D14). Pour les régions de moyenne et forte absorption, la dilution ne modifie pas le pouvoir absorbant des couches. Par contre pour la région de faible absorption, on observe le même phénomène que précédemment, à savoir que les matériaux préparés en dilution Hélium ne présentent pas de queue d'absorption. Nous pouvons remarquer que, dans la région 10^2 - 10^4 cm^{-1} , la pente de la courbe ($\log\alpha$) dépend du taux de dilution. Elle est de plus en plus faible lorsque la dilution augmente de 100 à 314. Nous ne pouvons pas savoir si l'échantillon "non dilué" confirme cette tendance ou non car nous ne disposons pas des valeurs de $\log\alpha$ dans la région de faible absorption. Par ailleurs la courbe correspondant à cet échantillon est décalée par rapport aux autres. Mais cette différence est peut-être simplement liée à l'évolution des conditions de préparation entre les différentes séries d'échantillons.

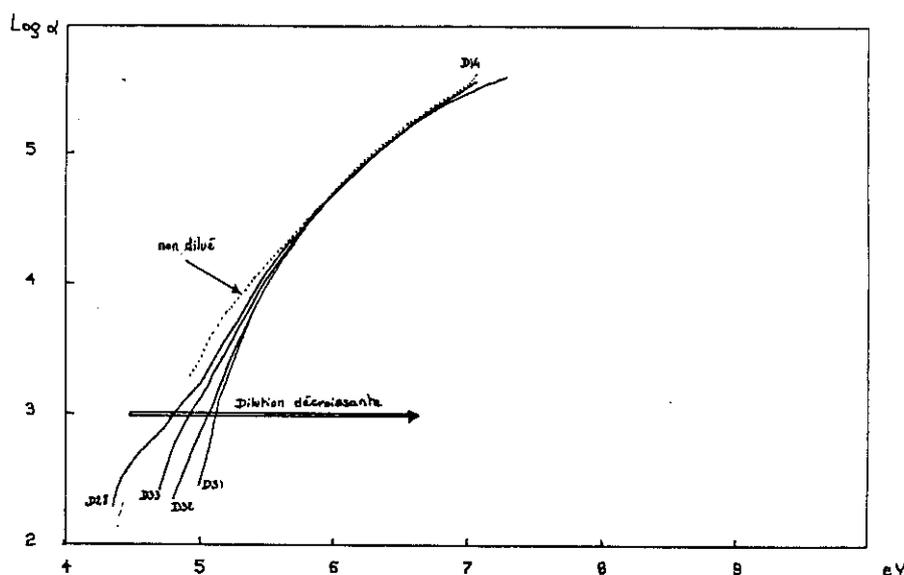


fig. 36 : Evolution du coefficient d'absorption des Oxynitrures riches en Azote en fonction du taux de dilution à l'Hélium des gaz de préparation.

Il apparait clairement que l'augmentation du taux de dilution favorise l'apparition d'un palier dans la zone de faible absorption. Nous ne savons pas encore si ce palier est révélateur de la présence de défauts dans les Oxynitrures. Si tel est le cas, la dilution à l'Hélium aurait plutôt tendance à dégrader les propriétés de ces matériaux. Les études des défauts par RPE que nous développons dans le chapitre 5 nous permettront d'en savoir plus sur le sujet.

6 Modèle de structure électronique pour SiO_xN_y

6.1 Introduction

L'étude théorique des solides amorphes tient une place importante dans la physique des solides de ces vingt dernières années. Mais l'état amorphe est une structure complexe qui est encore loin d'être parfaitement connue et comprise. Les principaux problèmes sont le manque de périodicité et le désordre ; on ne peut appliquer les techniques standard de calcul utilisées pour les cristaux. Ces difficultés ont conduit les théoriciens à développer des méthodes faisant appel à des paramètres ajustables. Ce n'est que très récemment que des **techniques de calcul non paramétrées** ont été menées [107,112-117,136].

Les théoriciens du Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université Autonome de Madrid, dont F. Ynduráin et P. Ordejón, ont proposé une méthode qui renseigne sur les propriétés électroniques et vibrationnelles des structures mais aussi sur les configurations atomiques [107,115-117]. Avec succès, ils ont appliqué cette méthode à différents matériaux à base de Silicium : SiO_x [116], SiN_x et SiN_xH_z [117], SiO_xN_y [107]. Leurs résultats sont regroupés dans le rapport final du projet ESPRIT-DESON [30].

6.2 Méthode de calcul

La méthode développée par P. Ordejón et al. [115] est fondée sur le calcul des énergies totales et des distributions de charge. Elle utilise l'approximation de Hartree-Fock. Les calculs sont réalisés dans une base d'orbitales atomiques réalistes et non orthogonales. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien d'interaction dépendent de la configuration atomique. Les calculs sont menés "ab-initio" dans des amas d'atomes. La dimension de ces amas est finie mais suffisamment étendue. La structure amorphe est représentée par un réseau de Bethe qui ne prend en compte que les interactions entre les atomes premiers voisins. Pour construire la structure, les liaisons atomiques ne forment pas d'anneaux. Pour rendre compte du désordre chimique, ils utilisent la méthode proposée par Martin-Moreno et al. [118] (fonction moyenne de Green appliquée à un réseau de Bethe de coordination variable).

Les calculs permettent d'obtenir la **configuration atomique d'équilibre pour une composition donnée**. Les constantes de force entre atomes sont déduites des variations de l'énergie totale avec les déplacements des atomes. Le choix particulier de la base d'orbitales atomiques leur permet de calculer la distribution de charge et le transfert de charge entre atomes.

Du point de vue des électrons, ils déterminent les éléments de matrice de l'Hamiltonien d'interaction entre les orbitales atomiques pour la configuration d'équilibre. Seul les électrons de valence sont considérés ; les effets des électrons de cœur sont représentés par un

pseudopotentiel non local. Dans le cas de SiO_x , SiN_x , SiN_xH_z et SiO_xN_y , la base atomique utilisée contient :

- | | |
|------------------------------|--|
| - pour l'atome de Silicium : | une orbitale 3s et trois orbitales 3p, |
| - pour l'atome d'Oxygène : | une orbitale 2s et trois orbitales 2p, |
| - pour l'atome d'Azote : | une orbitale 3s et trois orbitales 3p, |
| - pour l'atome d'Hydrogène : | une orbitale 1s. |

La densité d'états électroniques en fonction de la composition du matériau est calculée à partir de l'Hamiltonien d'équilibre.

Dans notre cas, nous allons seulement nous intéresser aux résultats concernant la structure électronique des Oxynitrides de Silicium SiO_xN_y .

6.3 Densité d'états électroniques de SiO_xN_y

Comme les mesures de composition sur nos matériaux ont abouti à une densité de liaisons Si-Si très faible, P. Ordejón a effectué le calcul de la densité d'états électroniques de SiO_xN_y en partant de l'hypothèse d'un réseau sans liaisons Si-Si. (Dans ce cas, fixer la concentration d'Oxygène revient à fixer aussi la concentration d'Azote). Les résultats des calculs sont présentés sur la figure 37. La densité d'états de SiO_xN_y correspond approximativement à la superposition des niveaux d'énergie de SiO_2 et Si_3N_4 . Pour ces deux compositions extrêmes, nous rappelons la nature des différents pics (référencés sur la figure) :

- Pour SiO_2 :
- A1 : orbitales O_{2p} non liantes
 - A2 : orbitales O_{2p} liantes + Si_{3p} liantes
 - A3 : orbitales O_{2p} liantes + Si_{3s} liantes
 - A4 : orbitales O_{2s}

- Pour Si_3N_4 :
- B1 : orbitales N_{2p} non liantes
 - B2 : orbitales N_{2p} liantes + Si_{3p} liantes
 - B3 : orbitales N_{2p} liantes + Si_{3s} liantes
 - B4 : orbitales N_{2s}

Pour un faible contenu en Azote, l'absorption dominante est due aux transitions optiques entre la bande (O_{2p} liantes + Si_{3p} liantes) et le BBC. Par ailleurs, les orbitales N_{2p} non liantes apparaissent sous la forme d'une petite bande très étroite au dessus des orbitales O_{2p} non liantes. Les transitions entre ces états N_{2p} et le BBC donnent naissance à une absorption moins intense et à plus basse énergie que l'absorption dominante. **Ce résultat explique très bien la présence du palier d'absorption entre 7 et 8 eV observé expérimentalement sur nos Oxynitrides riches en Oxygène.** Plus le matériau contient des liaisons Si-N,

plus les transitions électroniques impliquant les états N_{2p} non liants sont probables et plus l'absorption dans la gamme 7-8 eV est importante.

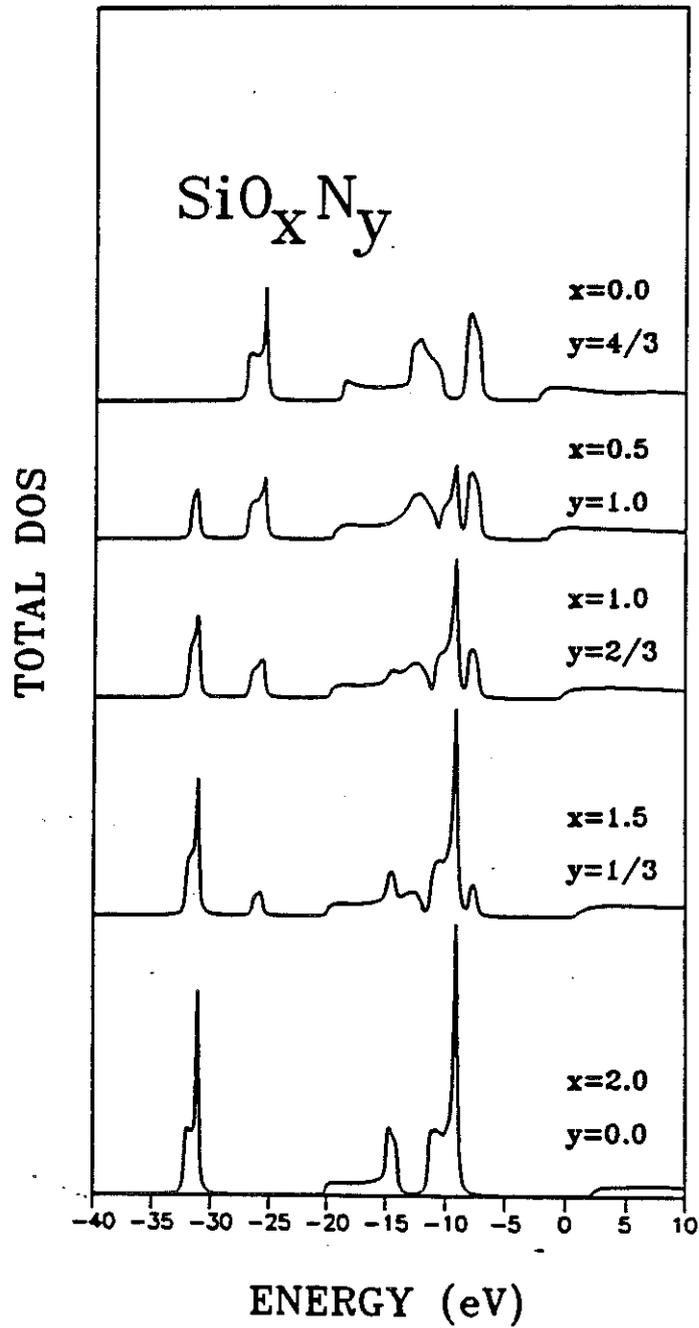


fig . 37 : Densité d'états électroniques calculée [29] de SiO_xN_y (Oxynitrures sans Hydrogène)

6.4 Gap optique de SiO_xN_y

A partir de la densité d'états électroniques, observons l'écart d'énergie entre le HBV et le BBC, c'est à dire le gap optique du matériau. La figure 38 représente les variations des largeurs de bande interdite théoriques et expérimentales en fonction du rapport des concentrations $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$.

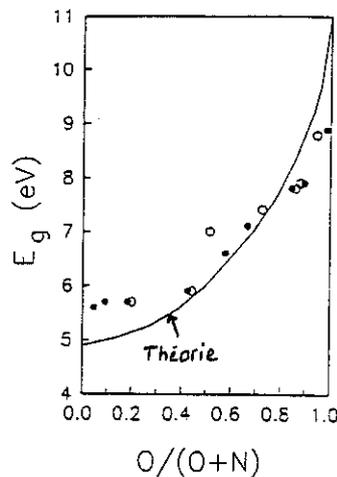


fig. 38 :

Comparaison du gap optique théorique et expérimental pour Oxynitrures de Silicium [107].

Pour un fort contenu en Azote, le HBV est formé par les orbitales N_{2p} non liantes et le BBC est une combinaison des états antiliants Si_{3p} , N_{2p} et O_{2p} . Le gap optique est environ de 5 eV. Lorsque le contenu en Oxygène augmente, la position du HBV ne change pas puisque la bande des N_{2p} non liants est toujours présente. Par contre, le BBC se décale régulièrement vers des énergies plus élevées. Par conséquent le gap s'ouvre pour des matériaux de plus en plus oxydés. Du côté Oxyde, l'intensité et la largeur de la bande des N_{2p} non liants diminuent rapidement. L'ouverture du gap est alors plus prononcée.

Les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord, notamment pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) > 0,45$ et pour le changement de pente de la courbe vers $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) = 0,45$. Une légère divergence existe du côté Nitrure où le gap théorique est plus petit que le gap expérimental. Cet écart peut-être dû au fait que le modèle ne tient pas compte de l'incorporation d'Hydrogène dans les matériaux et que celle-ci est importante dans la région $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,4$. L'influence de l'Hydrogène dans les couches a été modélisée par P. Ordejón et al. [117] mais seulement pour des Nitrures de Silicium $\text{Si}(\text{NH})_x$. Comparons les résultats qu'ils obtiennent sur des matériaux sans liaisons Si-Si (qui ont tendance à réduire la valeur du gap) c'est-à-dire pour les compositions extrêmes Si_3N_4 et $\text{Si}(\text{NH})_2$. Dans le premier cas, sans Hydrogène, le gap théorique est estimé à 5 eV. Dans le second cas, avec Hydrogène, il atteint 5,5 eV. La présence de l'Hydrogène aurait donc bien tendance à augmenter la valeur du gap. Cependant, l'augmentation calculée reste faible alors que pour $\text{Si}(\text{NH})_2$ tous les atomes d'Azote sont liés à

un atome d'Hydrogène. Dans nos matériaux riches en Azote, l'Hydrogène incorporé dans les couches ne suffit peut-être pas à expliquer l'écart entre le modèle théorique et l'expérience.

7 En résumé

Les Oxynitrides de Silicium de composition telle que $0,667 < O/(O+N) < 0,886$ présentent un palier d'absorption dans la région 7-8 eV. La hauteur du palier se situe vers 10^4 - 10^5 cm⁻¹.

Le gap optique évolue de 5,6 eV (côté Nitrure) à 8,9 eV (côté Oxyde). La progression n'est pas régulière : le gap s'ouvre brusquement lorsque $O/(O+N)$ dépasse 0,4.

Ces deux caractéristiques sont correctement expliquées par le modèle de structure des bandes électroniques des Oxynitrides proposé par Ordejón. La compétition entre les états N_{2p} et O_{2p} en haut de bande de valence est à la source de l'apparition du palier d'absorption et de l'ouverture soudaine du gap.

Le coefficient d'absorption des échantillons préparés sous dilution à l'Hélium est très proche de celui des échantillons préparés sans dilution. La seule différence observée concerne la région de faible absorption : la queue d'absorption (vers 4-5 eV) se prononce lorsque le taux de dilution augmente.

1 Introduction

1.1 Influence des défauts sur la densité d'états électroniques

1.1.a Structure électronique des défauts

Une illustration de la perturbation induite par un défaut dans un réseau est donnée sur la figure 39. La présence de défauts conduit à 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 être localisés dans la bande de conduction et/ou dans la bande de valence et/ou dans la bande interdite. Seuls ceux introduits dans la bande interdite affectent les propriétés du matériau. Ils ont un comportement de piège à trous ou à électrons. C'est d'ailleurs par l'intermédiaire de cette propriété qu'ils peuvent être détectés dans une structure.

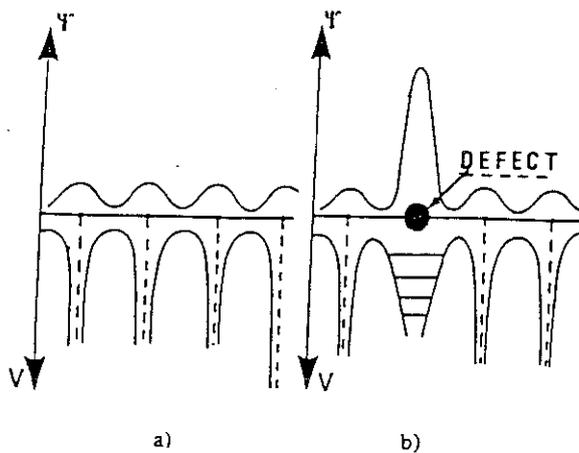


fig. 39 :

Perturbation introduite par un défaut dans un réseau.

a) partie supérieure :
représentation de la fonction d'onde d'un électron non localisé.

partie inférieure :
distribution du potentiel électrostatique dans le réseau.

b) partie supérieure :
fonction d'onde de l'électron localisé près du défaut
partie inférieure :
représentation du potentiel électrostatique perturbé

1.1.b Profondeur des niveaux

Soit D le niveau d'énergie fondamentale associé à un défaut :

— si un porteur est faiblement lié au défaut, D est près d'un bord de bande. C'est-à-dire près de la bande de conduction dans le cas d'un électron, près de la bande de valence dans le cas d'un trou. Le niveau est peu profond.

— si le porteur est fortement lié au défaut, D se situe loin des bords de bande. Le niveau est profond.

1.1.c Section de capture

La section de capture σ d'un défaut caractérise sa capacité à piéger une charge. Selon son état de charge initial, le défaut constitue un centre plus ou moins attractif pour le porteur. Par conséquent, σ peut prendre des valeurs très différentes réparties sur dix ordres de grandeur. Considérons le cas de la capture d'un électron :

— si le défaut est, au départ, chargé positivement, il constitue un centre attractif pour l'électron et la section de capture est grande ($\sigma \approx 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$).

— si le défaut est neutre, σ représente la section de capture intrinsèque du défaut ($\sigma \approx 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$).

— si le défaut est chargé négativement, l'interaction avec l'électron est répulsive, la probabilité de capture est faible ($\sigma \approx 10^{-22} \text{ cm}^{-2}$).

1.2 Défauts et Résonance Paramagnétique Electronique

L'étude des défauts de structure des matériaux amorphes à base de Silicium suscite un grand intérêt. En effet, ces défauts sont à l'origine de certaines propriétés électroniques ; ils peuvent notamment constituer des centres de piégeage de charges dont la présence altère les propriétés semiconductrices ou isolantes. La présence de ces pièges n'est cependant pas toujours une contrainte, pour la fabrication de mémoires non volatiles par exemple. En commençant par le Silicium amorphe, en passant par l'Oxyde puis le Nitrure de Silicium, pour ne parler que des matériaux plus ou moins semblables aux nôtres, la littérature relate un grand nombre de travaux visant à connaître et à comprendre l'influence des défauts, leur structure, leur comportement après divers traitements, etc... La technique expérimentale généralement utilisée pour observer les défauts est la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Elle constitue la sonde la plus sensible et permet d'accéder à des informations sur la nature du défaut à l'échelle atomique.

Pour cette raison, nous avons choisi la RPE pour étudier les défauts ponctuels de structure dans nos Oxynitrides de Silicium. Dans ce type de matériaux, nous nous trouvons généralement en présence de **liaisons pendantes**, c'est-à-dire des liaisons covalentes non satisfaites. Ces liaisons peuvent piéger des électrons et/ou des trous. Selon leur état de charge, elles ont un caractère paramagnétique ou diamagnétique. La figure 40 donne l'exemple de la liaison pendante sur Silicium. Les mesures de RPE mettent en évidence la présence de centres paramagnétiques mais ne peuvent nous renseigner sur les défauts de type diamagnétique.

Le but des études serait de visualiser tous les défauts ponctuels de structure. En RPE, cela consisterait à rendre paramagnétiques les liaisons pendantes qui, de manière naturelle au cours

du processus de fabrication, se seraient retrouvées dans un état diamagnétique. Nous comprenons dès à présent la nécessité de pouvoir modifier, et même contrôler, l'état de charge des défauts. Dans cette optique, nous allons faire subir à nos matériaux des séances d'illumination. Il est en effet bien connu que l'on peut engendrer des phénomènes de piégeage et dépiégeage de charges par absorption de photons. Après illumination, les échantillons seront de nouveau étudiés par RPE.

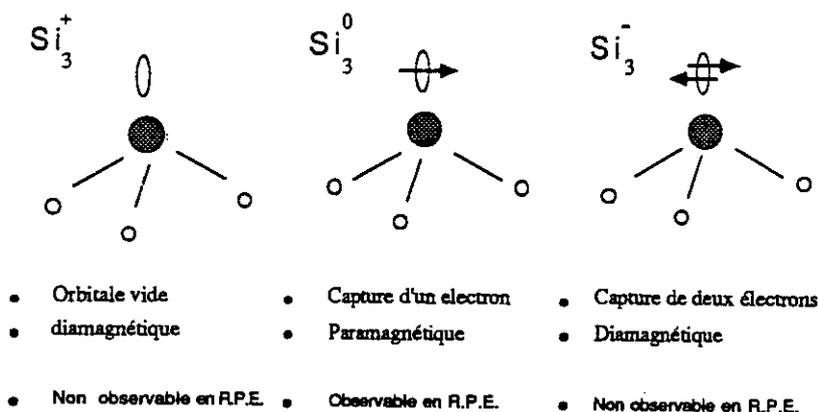


fig. 40 : Liaisons pendantes sur le Silicium et ses différents états de charge.

Dans ce chapitre, nous commençons par énoncer les principes physiques fondamentaux sur lesquels est fondée la technique de RPE.

L'essentiel de la partie expérimentale de notre travail est reportée en annexe de ce mémoire. Les principes du spectromètre de RPE, les paramètres de mesure, leur influence et leur choix sont regroupés dans l'annexe 3. Les détails concernant le dispositif d'illumination des échantillons se trouvent dans l'annexe 4. Nous avons mis en place au laboratoire un dispositif fonctionnant sur une grande gamme d'énergie, allant de l'infrarouge à l'ultra violet sous vide (VUV). Dans l'annexe, nous décrivons les spécificités de ce nouveau montage, notamment dues à l'utilisation de lumière VUV.

Les deux dernières parties de ce chapitre sont consacrées aux résultats des mesures de RPE sur les Oxynitrides de Silicium. Nous commençons par des échantillons n'ayant subi aucun traitement après le dépôt. Nous verrons que ces mesures amènent un nombre limité de renseignements, d'autant plus qu'elles sont difficiles à exploiter. Nous poursuivons les investigations sur des échantillons ayant préalablement subi des séquences d'illumination et de recuit. Dans ces conditions, les informations auxquelles nous pouvons accéder sont beaucoup plus riches...

2 Principes de RPE

2.1 Introduction

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une spectroscopie généralement à fréquence fixe dans le domaine des micro-ondes (fig. 41) et à champ magnétique variable. C'est une technique de détection des centres de type **paramagnétique**. En d'autres termes, elle met en évidence, dans le milieu étudié, la présence d'électrons **non appariés** porteurs d'un moment magnétique non nul.

Un tel système, lorsqu'il est placé dans un champ magnétique bien choisi, absorbe de manière résonnante l'énergie contenue dans l'onde électromagnétique. L'étude par RPE consiste à mesurer cette absorption résonnante et à en étudier les caractéristiques afin d'extraire des informations sur la nature, l'environnement, la structure électronique, le nombre de sites paramagnétiques contenus dans une structure.

Nous allons tout d'abord considérer le phénomène de résonance paramagnétique électronique sous son aspect phénoménologique en étudiant le cas le plus simple de l'électron libre. Puis nous verrons le cas d'électrons en situation réelle, c'est-à-dire en interaction avec leur environnement.

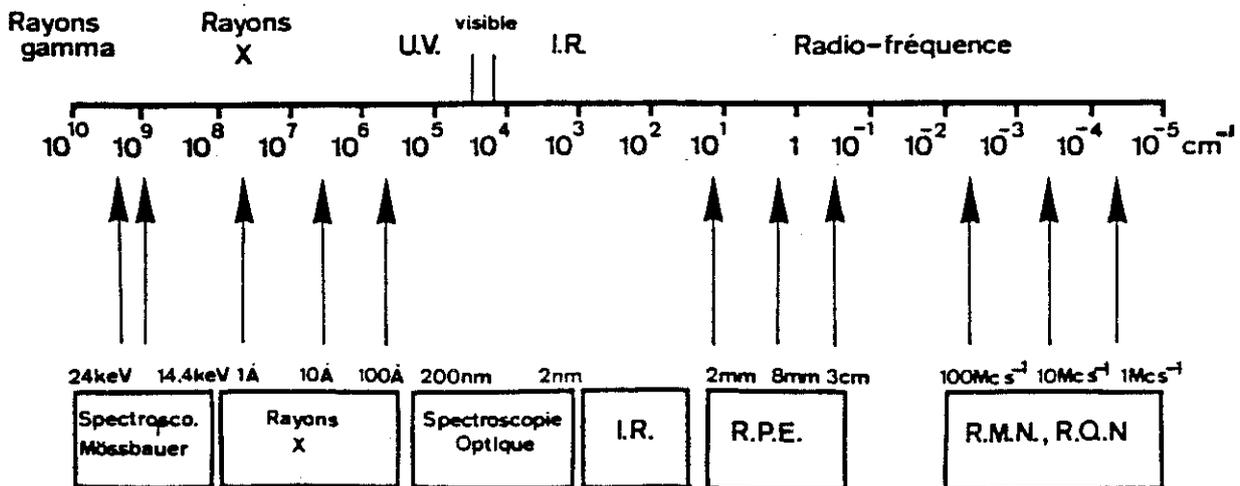


fig. 41 : Domaine de fréquences associé à différents types de spectroscopies.

Dans ce chapitre nous adopterons les notations suivantes :

$$h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

constante de Planck

| | |
|---|---------------------------------------|
| $c = 2,997925 \cdot 10^8$ m/s | vitesse de la lumière |
| $e = 1,602189 \cdot 10^{-19}$ C | charge de l'électron |
| $m_e = 9,10953 \cdot 10^{-31}$ kg | masse au repos de l'électron |
| $\beta = \frac{e h}{2 m_e c} = 4,66877 \cdot 10^{-5}$ cm ⁻¹ /Gauss | magnéton de Bohr |
| $\gamma = \frac{g \beta}{h/2\pi}$ | rapport gyromagnétique électronique |
| $g_e = 2,0023$ | facteur de Landé de l'électron libre |
| $\frac{h}{2\pi} \cdot \vec{L}$ | moment angulaire orbital électronique |
| $\frac{h}{2\pi} \cdot \vec{S}$ | moment de spin électronique |
| $\frac{h}{2\pi} \cdot \vec{I}$ | moment de spin nucléaire |
| A | constante d'interaction hyperfine |

2.2 Le phénomène de résonance

L'électron libre est seulement pourvu d'un moment angulaire de spin $\frac{h}{2\pi} \cdot \vec{S}$, tel que $S = 1/2$. Le moment magnétique de spin correspondant est : $\vec{\mu} = -g\beta \cdot \vec{S}$. Si un champ magnétique \vec{H}_0 est appliqué à cet électron, l'interaction **Zeeman** engendre une **levée de dégénérescence** du niveau énergétique de l'électron (fig. 42). Ce niveau se dédouble en deux sous niveaux, l'un correspondant à $\vec{\mu}$ parallèle à \vec{H}_0 et l'autre anti-parallèle à \vec{H}_0 . Le nombre quantique M_s associé à $\vec{\mu}$ prend alors respectivement les valeurs $+1/2$ (spin "up") et $-1/2$ (spin "down"). L'écart entre les deux états d'énergie est donné par :

$$\Delta E_{Zee} = g \cdot \beta \cdot H_0$$

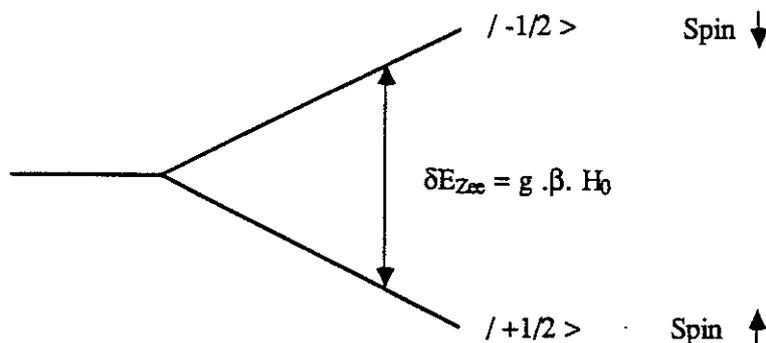


fig. 42 :

Effet Zeeman sur un état électronique, levée de dégénérescence du niveau.

Appliquons maintenant à l'électron un champ magnétique \vec{H}_1 perpendiculaire à \vec{H}_0 , oscillant à la fréquence ν . Lorsque les quanta d'énergie $h\nu$ de cette onde électromagnétique oscillante correspondent à l'écart d'énergie entre les deux niveaux de spin induits par \vec{H}_0 , soit

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$$

un phénomène de résonance se produit. L'électron absorbe un photon $h\nu$ et ceci se traduit par un retournement de son spin (spin-flip).

Pour un système d'électrons libres, l'absorption de photons $h\nu$ tend à égaliser les populations des niveaux $| -1/2 \rangle$ et $| +1/2 \rangle$, tandis que les processus thermiques tendent à les ramener à leur valeur d'équilibre. La prise en compte de ces deux phénomènes permet de déterminer l'écart entre les populations des deux niveaux lorsqu'un régime permanent s'est établi [119].

La théorie des perturbations, appliquée au cas d'un champ magnétique \vec{H}_1 sinusoïdal, nous donne l'expression de la puissance absorbée par le système de spins

$$P = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\omega^2}{kT} \cdot | \langle +/ \vec{S} / - \rangle |^2 \cdot N \cdot f(\omega) \cdot H_1^2$$

où : N est le nombre total de spins,

T la température,

$\omega = 2\pi \cdot \nu$ la fréquence du champ oscillant,

$f(\omega)$ une fonction normalisée qui traduit le fait que les niveaux ne sont pas discrets mais distribués en énergie (notion de densité d'états). Cette fonction donne la forme du pic de résonance. C'est une Lorentzienne dans le cas des cristaux.

2.3 RPE en milieux réels

En ne considérant jusqu'à présent que le cas des électrons libres, nous avons négligé l'influence des interactions avec le milieu extérieur à l'exception de celles avec le champ magnétique appliqué \vec{H}_0 . Nous allons désormais placer l'électron étudié dans un monde réel, composé d'atomes de différente nature, plus ou moins proches voisins. L'ensemble de ces noyaux et électrons est plongé dans le champ magnétique \vec{H}_0 .

2.3.a Hamiltonien général

Outre son moment de spin $2\pi\hbar \cdot \vec{S}$, l'électron étudié possède maintenant un moment angulaire orbital $2\pi\hbar \cdot \vec{L}$. Pour décrire ses différentes interactions avec le milieu environnant, nous utilisons l'Hamiltonien général du système :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{Zee} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{HFS} + \mathcal{H}_{SHFS} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_N$$

| avec : | Dénomination : | Ordre de grandeur : |
|------------------------|--|---------------------|
| \mathcal{H}_0 : | énergie cinétique et potentielle | 1 eV |
| \mathcal{H}_{SO} : | interaction spin-orbite | 10^{-2} eV |
| \mathcal{H}_{Zee} : | énergie Zeeman électronique | 10^{-4} eV |
| \mathcal{H}_{SS} : | interaction spin-spin (structure fine) | 10^{-4} eV |
| \mathcal{H}_{HFS} : | terme de structure hyperfine | 10^{-6} eV |
| \mathcal{H}_{SHFS} : | terme de structure super-hyperfine | ? eV |
| \mathcal{H}_Q : | énergie quadrupolaire | 10^{-7} eV |
| \mathcal{H}_N : | énergie Zeeman nucléaire | 10^{-7} eV |

\mathcal{H}_0 définit l'Hamiltonien principal. Les autres termes seront traités comme des perturbations de \mathcal{H}_0 :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{pert}$$

Voyons maintenant comment ces interactions vont modifier les états d'énergie de l'électron et quelles seront les transitions d'énergie possibles entre les états.

Notons tout de suite que les termes d'énergie quadrupolaire \mathcal{H}_Q et Zeeman nucléaire \mathcal{H}_N sont négligeables devant les autres termes.

Par ailleurs, le terme d'interaction Spin-Spin n'apparaît que lorsque le défaut porte plusieurs électrons couplés entre eux et par conséquent que $S > 1/2$, comme par exemple l'état neutre de certains défauts. Dans notre cas, nous considérerons un défaut ne contenant qu'un seul électron non apparié de spin $S = 1/2$, ainsi $\mathcal{H}_{SS} = 0$.

2.3.b Expression et influence des différents Hamiltoniens

Couplage spin-orbite et effet Zeeman électronique

1) L'interaction du moment angulaire et du moment de spin de l'électron se traduit par le couplage spin/orbite :

$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda(r) \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

où r est la distance électron noyau. La fonction $\lambda(r)$ qui est relative au champ électrique vu par l'électron, ne prend des valeurs importantes que près du noyau.

2) Le moment magnétique total de l'électron a la forme suivante :

$$\vec{\mu} = -\beta \cdot (\vec{L} + g_e \cdot \vec{S})$$

Ainsi, l'Hamiltonien décrivant l'interaction Zeeman avec le champ magnétique est :

$$H_{Zee} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = g_e \cdot \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 + \beta \cdot \vec{L} \cdot \vec{H}_0$$

Au premier ordre de perturbation

La présence des atomes environnants crée un champ au niveau de l'électron qui a tendance à lever la dégénérescence des états associés au moment orbital $2\pi\hbar \cdot \vec{L}$. Ceci équivaut à bloquer le moment orbital (quenching). En d'autres termes, la composante de \vec{L} suivant la direction du champ magnétique \vec{H}_0 est nulle :

$$\langle L_z \rangle = \langle \psi | L_z | \psi \rangle = 0$$

Ce résultat permet de montrer que les termes faisant apparaître l'opérateur \vec{L} n'interviennent qu'au second ordre de perturbation [119]. Au premier ordre, le seul terme de perturbation à considérer est l'effet Zeeman sur le spin pur. Nous sommes alors ramenés au cas de l'électron libre que nous avons étudié dans le paragraphe précédent :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = g_e \cdot \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

Au deuxième ordre de perturbation / Notion de tenseur

Prenons désormais en compte l'interaction spin-orbite en poussant le calcul de perturbation au deuxième ordre. Nous allons montrer que l'état fondamental va contenir une petite participation de moment angulaire induite par l'interaction spin-orbite.

Pour l'électron libre, le facteur de Landé g_e (égal à 2.0023) est décrit par un scalaire, symbole de l'environnement isotrope. Pour un électron lié à un défaut, la symétrie du site entre en compte et nous allons ainsi utiliser la notion de tenseur. Deux approches sont possibles : la théorie classique ou la théorie quantique.

Calcul classique

Considérons la déviation de g par rapport à la valeur pour l'électron libre :

$$\Delta g = g - g_e$$

Cet écart peut être considéré comme une mesure du moment dipolaire magnétique effectif associé au spin. En effet, le moment magnétique dipolaire :

$$\vec{\mu}_s = -g_e \cdot \beta \cdot \vec{S}$$

induit des moments dipolaires orbitaux $\vec{\mu}_i$ sur les atomes (y compris les défauts) et conduit à une interaction effective Zeeman que l'on écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = (g_e \cdot \beta \cdot \vec{S} - \sum \vec{\mu}_i) \cdot \vec{H}_0$$

L'amplitude des moments dipolaires induits est proportionnelle à l'amplitude du moment qui les ont induits, c'est-à-dire que $\sum \vec{\mu}_i$ peut être écrit sous la forme :

$$\sum \vec{\mu}_i = -\Delta g \cdot \beta \cdot \vec{S}$$

expression qui introduit le coefficient de proportionnalité Δg . La valeur de Δg est fonction de l'orientation du champ magnétique alors que $\vec{\mu}_i$ reflète l'environnement autour du défaut. Donc $\Delta \vec{g}$ doit s'écrire sous la forme d'un tenseur et $\mathcal{H}_{\text{pert}}$ devient :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = \beta \cdot \vec{H}_0 \cdot (\tilde{g} \cdot \vec{S})$$

où : $\tilde{g} = g_e + \Delta \vec{g}$ est un tenseur qui prend en compte les propriétés de symétrie autour du site où se trouve l'électron. Par conséquent, \tilde{g} est porteur de l'information concernant les interactions du spin avec son environnement atomique.

L'expression de l'Hamiltonien de perturbation présente l'avantage d'apparaître sous la même forme que le simple effet Zeeman sur l'électron libre. Le scalaire g a seulement été remplacé par un tenseur à trois dimensions.

Calcul quantique

A partir de l'Hamiltonien de perturbation :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = g_e \cdot \beta \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 + \beta \cdot \vec{L} \cdot \vec{H}_0 + \lambda(r) \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

le calcul au second ordre de perturbation permet de réduire cette expression à une forme utilisant un tenseur :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = \beta \cdot \vec{H}_0 \cdot (\tilde{g} \cdot \vec{S})$$

où : $\tilde{g} = \Delta \vec{g} + 2\tilde{\Lambda}$

soit : $\Delta \vec{g} = \tilde{g} - g_e = 2\tilde{\Lambda}$

où $\tilde{\Lambda}$ est le tenseur dont les composantes sont données par :

$$\Lambda_{ij} = \lambda(r) \mathcal{R}_e \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | L_i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_1 | L_j | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0}$$

avec ...

- $\Psi_0 \dots \Psi_n$: orbitales moléculaires des états fondamentaux et excités
 $E_0 \dots E_n$: valeurs propres associées
 L_i : i ème composante de l'opérateur moment angulaire orbital.
 $\lambda(r)$: fonction de couplage spin-orbite.

Il est possible de calculer le tenseur \tilde{g} pour un spin seul en utilisant un amas d'atomes reproduisant l'environnement de l'atome porteur de spin jusqu'au troisième voisin. Ce genre de calcul a été effectué par Ishii et al. pour a-C, a-Si et a-Ge [120], pour a-Si_{1-x}C_x, a-Si_{1-x}Ge_x et a-Ge_{1-x}C_x [121] ainsi que pour a-Si_{1-x}N_x [137].

Terme de structure hyperfine

Ce terme traduit le couplage du spin électronique avec le spin nucléaire de l'atome porteur de la liaison pendante :

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \vec{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I}$$

Où \tilde{A} est le tenseur d'interaction. Ce couplage ne concerne que les atomes de spin nucléaire I différent de zéro. Considérons le cas simple où le tenseur se réduit à un scalaire A (environnement à symétrie sphérique). La prise en compte de l'Hamiltonien de structure hyperfine engendre la levée de dégénérescence des niveaux Zeeman. Les $(2I + 1)$ niveaux qui apparaissent sont représentés sur la figure 43 dans les cas de $I=1/2$ et $I=0$. Nous avons représenté les transitions énergétiques possibles entre les niveaux, compte tenu des règles de sélection : $\Delta m_S = 1$ et $\Delta m_I = 0$. Sur un spectre de RPE, deux raies de résonance apparaissent si $I=1/2$ et trois raies si $I=1$.

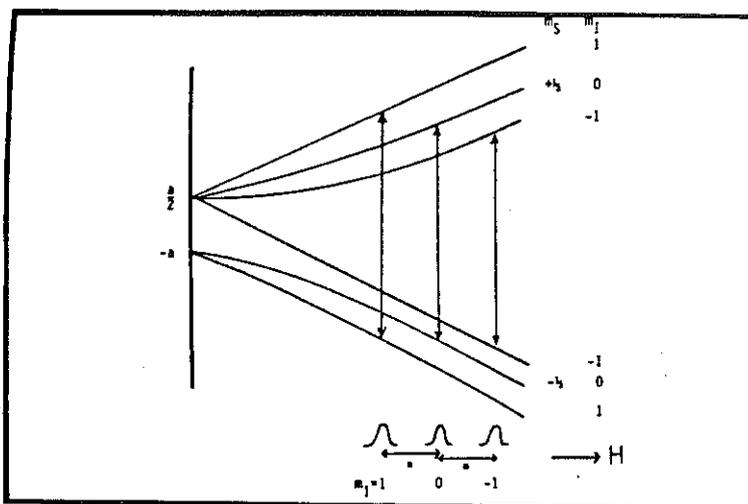


fig. 43 :

Effets des interactions hyperfines sur les niveaux électroniques. Transitions possibles entre les niveaux.

L'étude des interactions hyperfines est une méthode puissante pour identifier la nature de l'atome porteur de l'électron non apparié. En outre, elle fournit des informations concernant la fonction d'onde associée à cet électron.

Pour les Oxynitrides de Silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$:

| | | |
|----------|-------------------------|---------|
| Silicium | $^{14}\text{Si}^{28}$: | $I = 0$ |
| Oxygène | ^{16}O : | $I = 0$ |
| Azote | ^{14}N : | $I = 1$ |

Sur nos spectres de RPE, nous constaterons la présence ou l'absence de raies triples caractéristiques de la structure hyperfine de l'azote. Nous en déduirons l'existence ou la non existence des liaisons pendantes sur les atomes d'azote dans nos matériaux.

L'interaction d'un électron non apparié porté par un atome de Silicium $^{14}\text{Si}^{28}$ ne présente pas de structure fine. La raie de RPE ne porte pas d'informations permettant d'identifier l'atome de Silicium. Nous verrons que l'étude des raies fournies par l'isotope naturel $^{14}\text{Si}^{29}$, de moment nucléaire $I=1/2$, a mis en évidence la présence des liaisons pendantes sur le Silicium. Comme cet isotope n'apparaît que dans une faible proportion (4,7%), nous négligerons son influence par rapport à celle des autres atomes de Silicium.

Interactions super-hyperfine

Ce terme traduit l'effet des interactions du spin \vec{S} avec le spin nucléaire \vec{I}' des atomes premiers voisins de l'atome porteur du spin. L'Hamiltonien de structure super-hyperfine est :

$$\mathcal{H}_{\text{SHFS}} = \vec{S} \cdot \vec{A}' \cdot \vec{I}'$$

où \vec{A}' est le tenseur d'interaction superhyperfine que l'on décompose en composantes parallèles et perpendiculaires au champ magnétique principal \vec{H}_0 . Ces composantes sont proportionnelles à la densité électronique du Silicium prolongée jusqu'au noyau de l'Azote. Par conséquent, elles augmentent avec la covalence de la liaison.

L'interaction super-hyperfine n'existe qu'avec des atomes de spin nucléaire non nul. Elle induit un découplage de chaque niveau Zeeman électronique en $(2I'+1)$ niveaux d'énergie possibles. Dans le cas simple où A' est un scalaire, l'étude est semblable à celle menée pour l'interaction hyperfine en remplaçant les caractéristiques de l'atome porteur du spin (A, m_I) par celle de l'atome proche voisin ($A', m_{I'}$).

Dans nos matériaux, nous verrons qu'il existe des liaisons pendantes sur le Silicium dont les premiers voisins sont l'Azote ou l'Oxygène (ou l'Hydrogène). L'atome ^{16}O a un spin nucléaire nul ; par contre le spin nucléaire de ^{14}N vaut 1. La présence de l'Azote premier voisin pourrait avoir une influence sur le signal de RPE et ferait apparaître une raie triple. Mais nous ne savons pas si les écarts d'énergie entre les sous-niveaux super-hyperfins sont

suffisants pour donner naissance à plusieurs raies de RPE bien distinctes. Les signaux de RPE sous obscurité que nous avons obtenus sont très bruités et il n'est pas envisageable de pouvoir distinguer le détail des raies. Pour les signaux de RPE sous lumière, les spectres sont beaucoup mieux définis mais ils sont composés de plusieurs raies dont l'analyse n'est actuellement pas terminée. Nous ne sommes pas arrivés au stade où nous pouvons tenir compte des interactions superhyperfines.

2.3.c Tenseur et résonance

Dans un cristal, la symétrie reste la même en tout point. Les valeurs moyennes, sur tous les spins, des composantes g_{ij} du tenseur \tilde{g} correspondent aux valeurs associées au spin unique. Le signal d'absorption est la superposition exacte de l'absorption de chaque spin. L'étude du phénomène de résonance sur un spin nous donne directement l'allure du pic d'absorption de l'ensemble des spins du cristal.

Selon les symétries du cristal, la présence d'un électron non apparié peut donner lieu à une ou plusieurs raies de résonance. En outre, le spectre de RPE du cristal varie avec l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique appliqué. Prenons par exemple le cas où le tenseur \tilde{g} est un ellipsoïde de révolution selon la direction $\langle 100 \rangle$ et le champ \vec{H}_0 est parallèle à $\langle 100 \rangle$. Soit g_1 la composante du tenseur parallèlement à \vec{H}_0 , soient g_2 et g_3 les deux composantes perpendiculaires (d'après la symétrie, $g_2 = g_3$). Une première résonance a lieu pour $h\nu_0 = g_1 \cdot \beta \cdot H_0$, et une seconde pour $h\nu_0 = g_2 \cdot \beta \cdot H_0$. Changeons maintenant l'orientation des axes de l'ellipsoïde par rapport au champ \vec{H}_0 . Les composantes du tenseur \tilde{g} varient comme l'indique la figure 44 de même que l'allure du spectre de RPE.

Nous avons pris l'exemple d'un tenseur décrit par un ellipsoïde de révolution car les liaisons pendantes sur Silicium ont généralement une symétrie axiale [119,122-125].

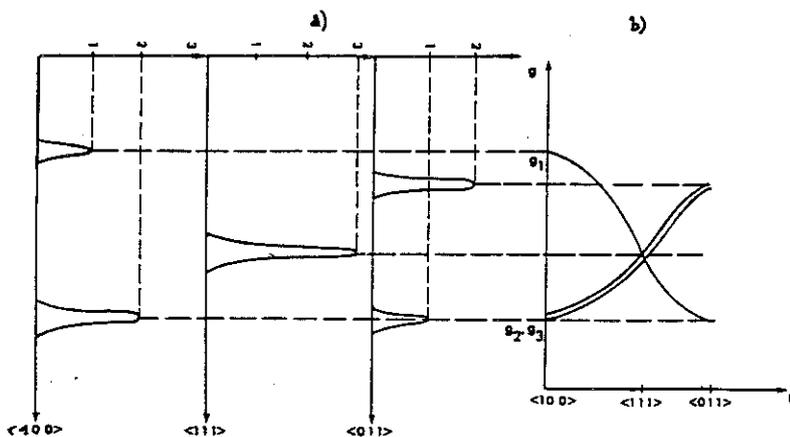


fig. 44 :

a) Evolution de la raie de RPE avec l'orientation du champ magnétique (cas du cristal)

b) Variations correspondantes des composantes du tenseur de l'interaction Zeeman.

2.3.d Cas des matériaux amorphes

Dans un matériau amorphe :

1- les angles des liaisons fluctuent et la nature des atomes proches voisins varie. En d'autres termes, les propriétés de symétrie des sites porteurs d'électrons varient légèrement d'un point à l'autre du matériau. Le tenseur \tilde{g} ne sera pas le même pour tous les électrons, et chaque électron donnera un signal légèrement décalé par rapport à celui de son voisin.

2- comme les vecteurs moments magnétiques des électrons ne sont pas tous dirigés dans le même sens, l'orientation du champ magnétique vu par ces électrons change d'un site à l'autre. Ce phénomène conduit à une distribution aléatoire des fréquences de résonance autour de celle qui correspondrait au cristal.

Par suite de ce désordre relatif, l'absorption résonante observée correspond à la moyenne sur l'espace de l'absorption des différentes configurations possibles. Par rapport au cas du cristal, où le pic d'absorption a la forme d'une Lorentzienne, les pics des matériaux amorphes apparaissent plutôt de type **gaussien** [126,127].

Le point n°2 nous permet de remarquer que, contrairement au cas des cristaux, les spectres de RPE des matériaux amorphes sont **indépendants de l'orientation** de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

3 Aspects expérimentaux

3.1 Mesures de RPE

Les détails expérimentaux relatifs aux mesures de RPE sont reportés dans l'annexe 3. Nous ne précisons ici que les valeurs des paramètres que nous avons choisis.

Tout d'abord, les mesures sont réalisées à basse température, $T = 40\text{K}$, car il ne nous a pas été possible de détecter un signal à température ambiante. En effet, la quantité de matière dont nous disposons est trop faible (l'épaisseur des couches est en moyenne de 3000 \AA).

La puissance de l'onde hyperfréquence est en générale de $0,1 \text{ mW}$. Cette puissance n'est pas forcément adaptée pour observer correctement certaines raies de RPE. Mais nous expliquons les raisons de ce choix dans l'annexe 3 et la façon dont nous avons procédé à certaines corrections pour tenir compte des erreurs commises.

La fréquence de modulation est fixée à 100 KHz . L'amplitude de modulation vaut en général 3 G pour pouvoir observer les raies larges sans trop aplatir les raies étroites. Certaines mesures ont été effectuées à des modulations différentes mais nous ne les présenterons pas dans ce mémoire.

Pour minimiser le rapport signal/bruit, nous avons dû choisir des temps d'acquisition importants. Une mesure "correcte" dure en moyenne une demi-journée, ce qui nous a conduit à faire fonctionner le spectromètre jour et nuit. Cette contrainte de temps est un paramètre important car nous avons dû limiter nos expériences et choisir des ordres de priorité.

3.1.a Grandeurs typiques caractérisant un spectre de RPE

Nous supposons ici que la raie est unique et symétrique, c'est-à-dire que ses caractéristiques A , ΔH et H_0 sont bien définies (fig. 83 dans l'annexe 3).

Largeur de raie

On mesure directement la largeur de raie par l'écart pic à pic sur le spectre. Elle est porteuse de différentes informations concernant notamment la façon dont les raies attribuées à chaque spin se sont distribuées autour de la valeur H_0 pour donner une raie moyenne plus ou moins large. Ceci s'applique d'autant plus dans les matériaux amorphes où le comportement des défauts risque d'être influencé par le désordre partiel régnant autour d'eux.

Le facteur g

D'après la relation $h \nu = g \beta H_0$, connaissant la position centrale H_0 de la raie, on en déduit la valeur de g (approximation d'un tenseur ramené à un scalaire) :

$$g = 714,48331 \cdot \frac{\nu}{H_0}$$

avec : ν en GHz

et H_0 en Gauss

Le nombre de centres paramagnétiques

Le nombre de centres paramagnétiques est obtenu par **double intégration** du signal c'est-à-dire de l'absorption dérivée. Les valeurs obtenues sont calibrées à l'aide d'un étalon de référence (voir annexe 3) ; elles correspondent au nombre total de centres paramagnétiques contenus dans le système Oxynitride + substrat. Nous verrons en effet que les substrats de Tétrasil contribuent (de manière variable) au signal. Une fois cette contribution estimée, nous pouvons connaître le nombre de centres contenus dans les couches d'Oxynitrides.

En supposant les défauts uniformément répartis dans la couche d'Oxynitride, nous obtenons la densité par unité de volume en divisant le nombre total par l'épaisseur de la couche. Nous avons vu que pour un même dépôt, l'épaisseur des couches n'est pas la même sur tous les substrats. En l'occurrence, les mesures de marches et d'absorption optique sur les substrats de CaF_2 ont permis de remarquer que l'épaisseur sur CaF_2 est systématiquement inférieure à celle sur Silicium (nous avons attribué ce phénomène à un effet capacitif du Silicium). Sur un certain nombre de substrats de Tétrasil, J. Krautwurm [128] a vérifié que l'épaisseur est environ la même que sur CaF_2 . Ainsi, pour les calculs des densités volumiques des centres paramagnétiques, nous utiliserons les épaisseurs sur CaF_2 . (Certaines valeurs n'ont pas été directement mesurées mais correspondent à des extrapolations).

Au cours de la préparation des Oxynitrides, les supports mécaniques qui maintiennent les substrats de Tétrasil sur le suscepteur empêchent le dépôt des couches sur toute la surface du substrat. Pour évaluer le volume des couches étudiées en RPE, nous avons tenu compte de ce phénomène et nous utilisons finalement :

$$(\text{Volume en cm}^3) = 53 \cdot 10^{-10} \times (\text{Epaisseur sur CaF}_2 \text{ en \AA})$$

3.2 Illumination des échantillons

3.2.a Objectif

Nous avons pour but de changer les états de charge des défauts. Plus précisément, nous espérons rendre paramagnétiques (donc observables en RPE) des défauts qui, dans le matériau non traité, seraient dans un état diamagnétique.

Considérons la densité d'états électroniques de nos matériaux. Nous avons vu que la présence des défauts crée des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite. Selon l'état de charge du défaut, la position du niveau correspondant n'est pas la même. Pour changer d'état de charge, un centre doit capturer un électron ou un trou. Ceci est possible si le système reçoit de l'énergie sous forme de photons qui vont induire des transitions entre les niveaux. Différentes formes de transition sont possibles mais elles ne sont pas équiprobables selon qu'elles mettent en jeu des niveaux localisés ou délocalisés.

- *Exemple de transitions électroniques probables (fig. 45-a)* : supposons que l'énergie du photon soit suffisante pour créer une paire électron-trou ($h\nu \approx \text{Gap}$), l'électron se recombine sur un site initialement positif (centre attractif pour un électron) et le trou se recombine sur un site initialement négatif (centre attractif pour un trou).

- *Exemple de transitions électroniques peu probables (fig. 45-b)* : interaction d'un photon avec un électron situé sur un niveau localisé (l'expulsion de l'électron hors du site est difficile) ; puis recombinaison de cet électron sur un site voisin déjà porteur d'un électron (de section de capture très faible).

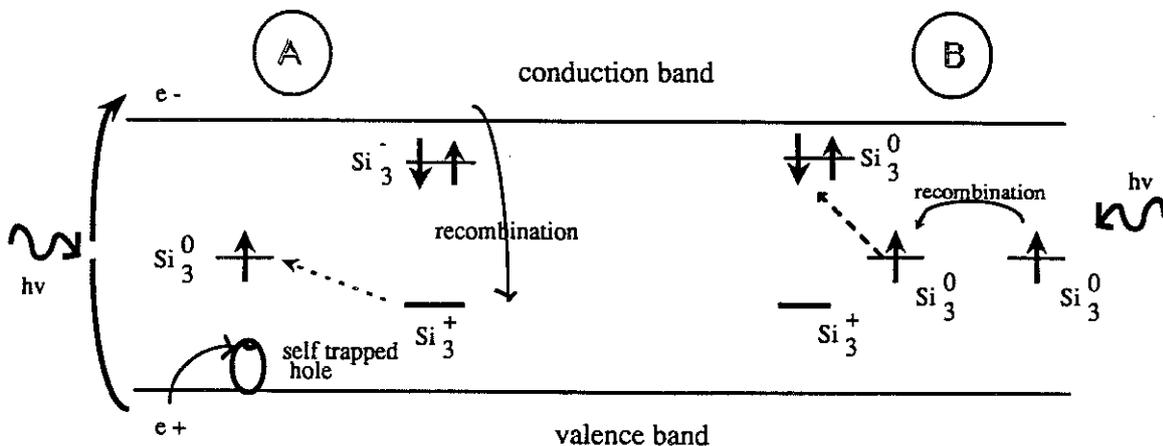


fig. 45 : Transitions électroniques induites par une onde lumineuse :
 a) Exemple de transitions à forte probabilité.
 b) Exemple de transitions peu probables.

Compte tenu de ces exemples, il semble à priori intéressant de pouvoir éclairer nos échantillons avec diverses énergies, soit en dessous, soit proches de la valeur de bande interdite. Pour nos matériaux, le gap peut atteindre 8,9 eV, soit 138 nm. Du point de vue des faisceaux lumineux, il s'agit de couvrir une grande gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultra-violet sous vide (VUV). Par ailleurs, les illuminations doivent pouvoir être monochromatiques. Le système d'éclairage que nous avons installé tient compte de ces exigences.

L'utilisation de faisceaux de hautes énergies impose des précautions particulières, notamment de travailler sous vide et d'employer des systèmes optiques appropriés.

3.2.b Vue d'ensemble du montage

Du point de vue de sa conception, le système est prévu de manière à pouvoir être étroitement lié à l'expérience de RPE. Le projet futur est de réaliser des éclairages "in-situ", c'est-à-dire à travers la cavité résonnante de RPE, et si possible lorsque l'échantillon est à basse température. La réalisation de ce projet demande de résoudre simultanément des problèmes d'optique, de cryogénie et de magnétisme. La complexité du montage est accrue par la nécessité d'éclairer sous vide et par le manque d'espace disponible autour de la cavité de RPE.

A l'heure actuelle, les éclairages sont effectués "ex-situ", et nous ne décrivons ici que les parties concernées ; deux vues en coupe du montage sont représentées sur les figures 46 et 47.

Pour fournir une puissance lumineuse notable sur toute la gamme de longueur d'onde exigée, le système possède deux sources de lumière distinctes. La première, fonctionne principalement dans l'infrarouge, le visible et le proche UV tandis que la seconde se situe dans l'ultra violet sous vide (VUV). Les puissances disponibles à la sortie des deux lampes sont représentées sur la figure 48. Deux monochromateurs assurent le découpage en longueur d'onde. Un système de miroirs dirige et focalise les faisceaux de lumière. Comme l'air absorbe les signaux de haute énergie ($E > 7$ eV), leur propagation est prévue dans un espace pompé en permanence où règne un vide secondaire. Les ouvertures transparentes de la chambre à vide sur l'extérieur sont des fenêtres en fluorure de magnésium.

Pour un éclairage en lumière "blanche", c'est-à-dire en utilisant simultanément toutes les longueurs d'onde fournies par une des lampes, et pour un maximum de puissance, les échantillons sont placés en position A ou B. Pour un éclairage monochromatique, le faisceau traverse le monochromateur puis la boîte de miroir et atteint l'échantillon en position C (cette configuration provient de la conception initiale du système).

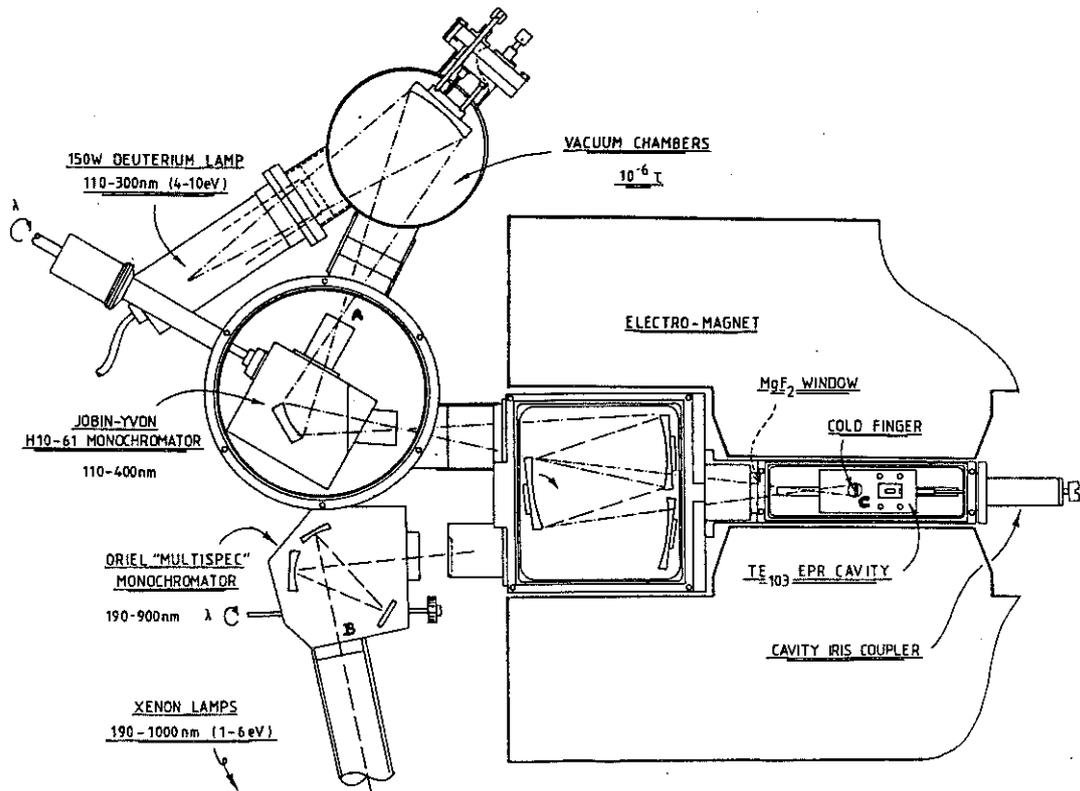


fig. 46 : Vue d'ensemble du montage pour l'illumination des échantillons — coupe transversale.

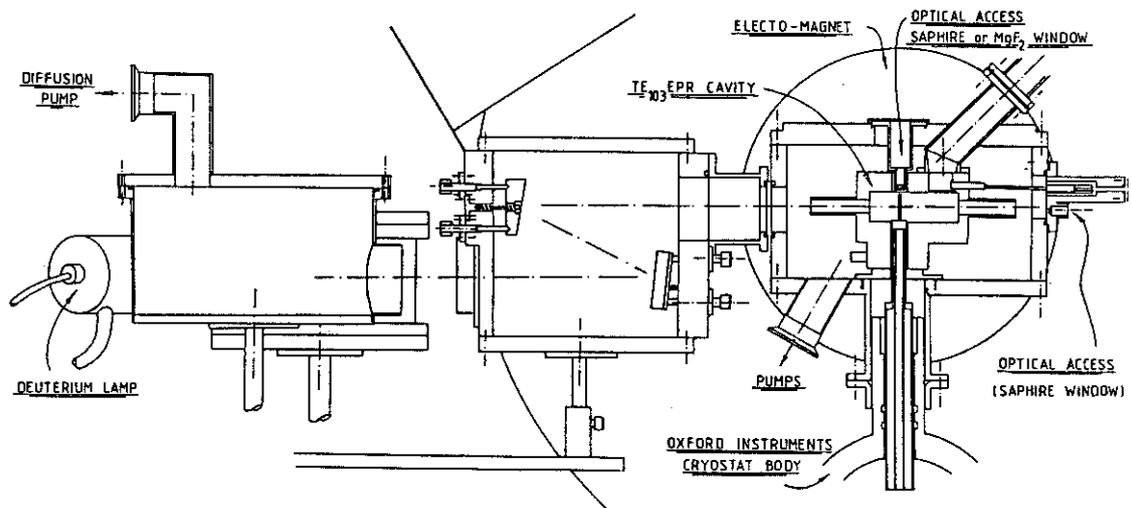


fig. 47 : Vue d'ensemble du montage pour l'illumination des échantillons — coupe longitudinale.

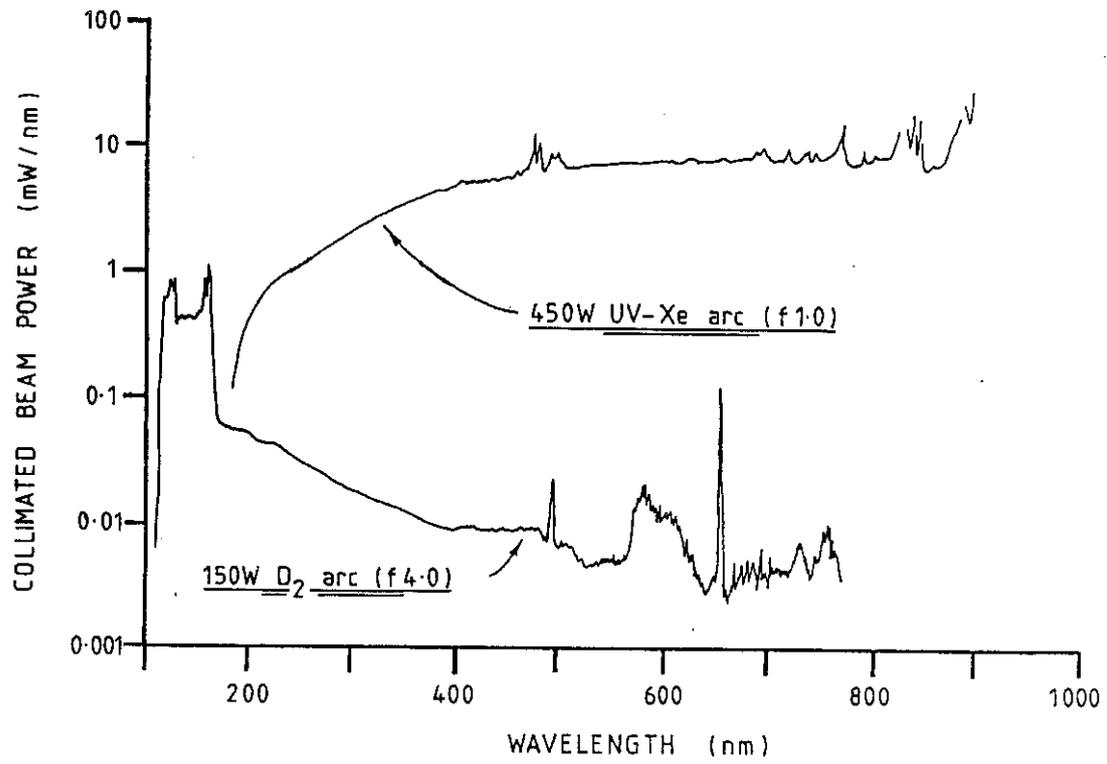


fig. 48 : Puissance lumineuse disponible à la sortie des lampes Xénon et Deutérium (faisceau collimaté).

4 RPE sous obscurité

4.1 Résultats sous obscurité

4.1.a Aspect typique du signal

La figure 49 représente un spectre typique pour nos Oxynitrures de Silicium n'ayant subi aucun traitement après le dépôt. Il correspond à l'un des spectres les moins bruités que nous ayons pu obtenir. Dans de nombreux cas, les échantillons présentent moins de centres paramagnétiques et le signal est encore plus faible. Nous sommes alors très près de la limite de détection de l'appareil. Le spectre que nous présentons met en évidence la présence de deux raies superposées, de largeur bien différente, que nous nommons la "raie large" et la "raie fine". Nous allons présenter les caractéristiques de ces raies en traitant les trois séries d'échantillons "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium" en parallèle.

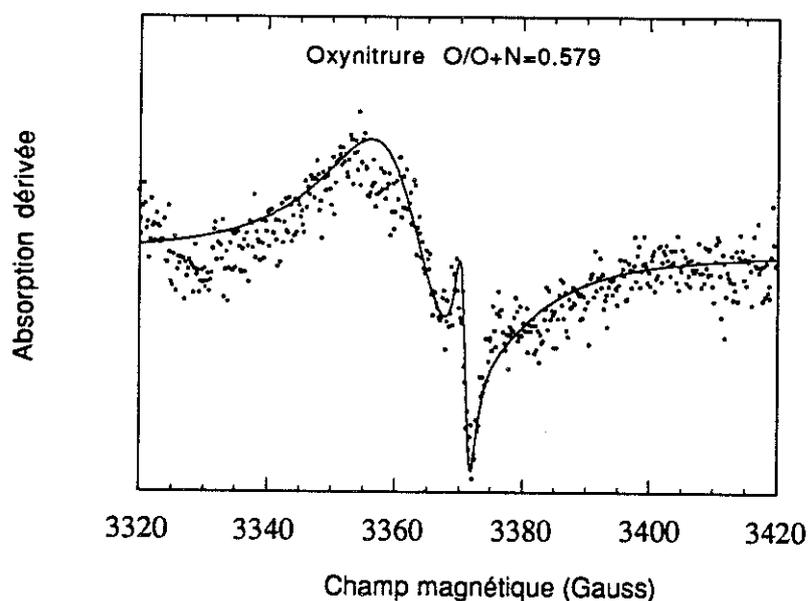


fig. 49 :

Allure typique d'un spectre de RPE pour nos échantillons d'Oxynitrures de Silicium (n'ayant subi ni recuit ni éclaircissement).

Les résultats numériques concernant les mesures de RPE sous obscurité sont regroupés dans les tableaux 14 et 15.

Tableau 14 : Résultats des mesures de RPE sous obscurité / Séries "Epais" et "Fins"

| Réf | O/(O+N) | Epais. CaF ₂ | g raie fine | ΔH raie fine Gauss | Ns tot raie fine 10 ¹² | g raie large | ΔH raie large | Ns TOTAL 10 ¹⁷ / cm ³ |
|-----|---------|----------------------------|----------------|--------------------------|---|-----------------|------------------|---|
| D14 | 0,046 | 1500 | - | - | - | 2,0043 | 7,7 | 0,60 |
| D17 | 0,126 | - | 2,0011 | 2,6 | 2,2 | - | 14,4 | - |
| D15 | 0,092 | 1600 | 2,0010 | 2,8 | 1,6 | 2,0038 | 5,9 | 1,85 |
| D20 | 0,112 | - | 2,0009 | 2,9 | 1,7 | 2,0020 | 11,1 | - |
| D1 | 0,185 | 2900 | - | - | - | 2,0043 | 8,0 | 0,86 |
| D6 | 0,158 | 450 | 2,0009 | 2,7 | 0,9 | 2,0028 | 12,1 | - |
| D8 | 0,191 | '3250' | - | - | - | 2,0038 | 9,4 | 0,60 |
| D11 | 0,239 | - | 2,0008 | 2,7 | 1,5 | 2,0041 | 16,1 | - |
| D3 | 0,427 | 2350 | - | - | - | 2,0046 | 16,4 | 5,81 |
| D9 | 0,444 | 250 | 2,0009 | 2,9 | 2,1 | 2,0036 | 17,6 | - |
| D12 | 0,579 | 1550 | 2,0010 | 2,7 | 2,0 | 2,0037 | 20,0 | 7,75 |
| D18 | 0,517 | 250 | 2,0011 | 2,9 | 2,0 | 2,0043 | 21,4 | - |
| D13 | 0,667 | 1630 | 2,0010 | 2,8 | 2,5 | 2,0052 | 20,1 | 5,56 |
| D19 | 0,625 | 250 | 2,0008 | 2,9 | 3,2 | 2,0040 | 21,2 | - |
| D2 | 0,844 | 2600 | 2,0013 | 2,9 | 8,7 | 2,0059 | 21,2 | 6,65 |
| D7 | 0,777 | 400 | 2,0010 | 2,9 | 4,5 | 2,0025 | 24,1 | - |
| D16 | 0,892 | 1900 | 2,0011 | 2,9 | 14,0 | 2,0044 | 25,1 | 15,3 |
| D21 | 0,801 | 250 | 2,0009 | 3,0 | 4,4 | 2,0025 | 19,3 | - |
| D4 | 0,984 | 3000 | 2,0010 | 2,9 | 3,8 | Aucune | - | 9,0 |
| D10 | 0,882 | 350 | 2,0009 | 3,0 | 4,2 | Aucune | - | - |

Tableau 15 : Résultats des mesures de RPE sous obscurité / Echantillons Dilués Hélium.

| Réf | Taux de Dilution | O/(O+N) | Epais. CaF ₂ | g raie fine | ΔH raie fine Gauss | g raie large | ΔH raie large | Ns TOTAL 10 ¹⁷ / cm ³ |
|-----|---------------------|---------|----------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|------------------|---|
| D14 | 0 | 0,046 | 1500 | aucune | - | 2,0043 | 7,7 | 0,60 |
| D31 | 100 | 0,004 | 2400 | aucune | - | 2,0042 | 8,6 | 1,73 |
| D32 | 200 | 0,050 | 2400 | aucune | - | 2,0038 | 8,6 | 3,62 |
| D33 | 300 | 0,050 | 950 | aucune | - | 2,0042 | 7,3 | 4,17 |
| D28 | 314 | 0,008 | 1100 | aucune | - | 2,0032 | 8,1 | 2,95 |
| D29 | 314 | 0,583 | 2800 | aucune | - | 2,0041 | 13,4 | 3,77 |
| D30 | 314 | 0,971 | '3500' | 2,0010 | 2,9 | aucune | - | 17 |

4.1.b Origine de la raie "fine"

La raie fine existe pour toutes les compositions, du Nitrure jusqu'à l'Oxyde de Silicium. Séparée de la raie large, elle apparaît comme légèrement asymétrique (fig. 49) ; sa position (facteur g) et sa largeur sont toujours les mêmes sur toute la gamme de composition :

Raie fine : $g = 2,001 \pm 0,0002$ $\Delta H = 2,8 \pm 0,3$ G

Cette raie étroite peut être attribuée soit au défaut bien connu dans la silice SiO_2 , nommé le centre E' [122,129,130], soit à l'oxygène non pontant ou NBOH (Non Bridging Oxygen Hole center) [122]. Le centre E' est une liaison pendante sur un atome de Silicium entouré de trois atomes d'Oxygène (configuration $^{\circ}\text{Si}\equiv\text{O}_3$) ; ce centre est paramagnétique lorsqu'il porte un électron non apparié. La raie typique des centres E' est asymétrique et présente un épaulement sur sa gauche. Mais pour observer les détails de la raie il faut mesurer le signal avec une petite modulation d'amplitude inférieure à 1 Gauss (voir les paramètres d'acquisition des mesures RPE). La modulation de 3 Gauss que nous avons utilisée pour enregistrer nos spectres a tendance à élargir les raies fines et à dissimuler les sous-structures. Ainsi, dans notre cas, la raie du centre E' a l'allure représentée sur la figure 50. Le centre NBOH est une liaison pendante sur un atome d'Oxygène qui perd son caractère de pont (fig. 50). Son signal est moins symétrique que celui du E' et présente une structure nette au dessous de 3360 G.

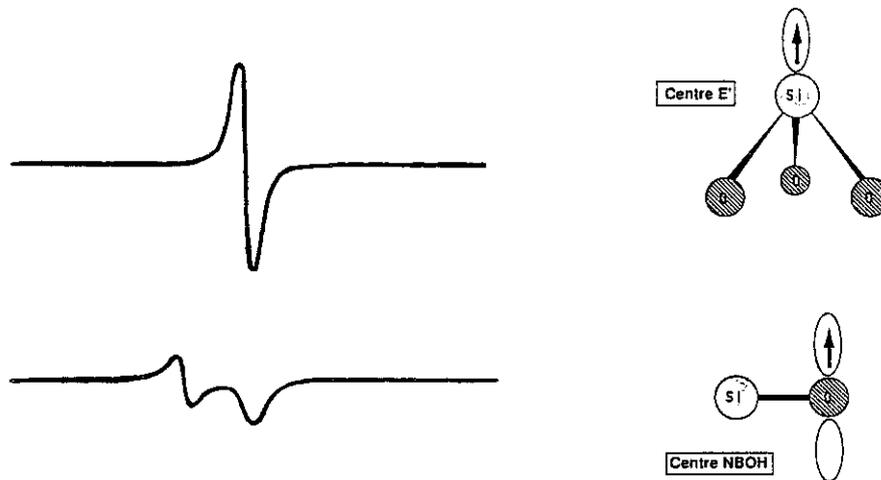


fig. 50 : Nature des centres E' et NBOH. Comparaison des signaux de RPE associés à ces deux défauts.

Compte tenu du très faible niveau du signal par rapport au bruit, nous ne pouvons savoir si les centres NBOH sont présents, nous pensons en tout cas qu'ils sont minoritaires. En effet,

nous avons vu (annexe 3) qu'avec nos conditions de mesures, la raie du centre E' est saturée et que son amplitude apparente sur les spectres est sous estimée d'un facteur 4. Par contre le centre NBOH n'est pas saturé et n'apparaît pourtant pas de manière évidente. Sa présence éventuelle ne modifie pas l'aspect du signal ; ainsi nous continuerons d'appeler " centres E' " les défauts associés à la raie étroite du signal.

Nous pouvons nous attendre à observer ce genre de défaut dans des structures proches de l'Oxyde. Par contre, côté Nitrure, où l'environnement $\text{Si}\equiv\text{O}_3$ est moins probable, nous ne devrions pas le rencontrer. Or le nombre total de centre E' par échantillon que nous avons mesuré reste à peu près constant sur toute la gamme de composition ($\approx 2.10^{12}$ spins, le facteur 4 de correction est pris en compte). De plus, il est indépendant de l'épaisseur de la couche d'Oxynitrure. A partir de ces observations, nous avons soupçonné le substrat de tétrasil (Silice très pure) d'être à l'origine de la raie fine du signal de RPE. Pour tester cette hypothèse, nous avons procédé à l'expérience suivante :

- ◆ Avant dépôt, mesure du signal RPE de substrats vierges de Tétrasil (3 substrats introduits dans la cavité RPE pour améliorer la sensibilité). Aucun signal n'est détectable.
- ◆ Dépôt d'une couche très épaisse d'Oxynitrure (dépôt D22) d'environ 7600 Å.
- ◆ Mesure du signal RPE. Mélangée aux autres raies, on observe une raie fine qui correspond, comme précédemment, à un nombre total de centres paramagnétiques de 2.10^{12}
- ◆ Gravure de la couche d'Oxynitrure en essayant de ne pas entamer la surface du Tétrasil (le mélange d'attaque HF grave facilement la silice).
- ◆ Mesure du signal RPE du substrat. La majorité du signal a disparu, seule persiste la raie fine contenant toujours un niveau de spin de 2.10^{12}
- ◆ Gravure de la surface du Tétrasil sur environ 2000 Å.
- ◆ Mesure RPE. Le spectre est complètement plat, le Tétrasil gravé en surface ne contient plus de centres paramagnétiques.

En conclusion de cette expérience, nous pouvons affirmer que les 2.10^{12} centres E' contenus dans la raie fine du signal RPE sont localisés en surface du substrat, sur une épaisseur d'environ 2000 Å. Les irradiations issues du plasma sont responsables de la création de ces défauts. Comme le nombre de défauts ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'Oxynitrure déposée, le processus a lieu au début du dépôt. A partir d'une épaisseur de couche d'Oxynitrure de quelques centaines d'Anströms, le substrat est protégé des irradiations du plasma.

Observons maintenant plus précisément l'évolution du nombre total de spins (couche + substrat) contenus dans la raie fine en fonction du rapport de composition $O/(O+N)$ (fig. 51). Nous avons indiqué la quantité que nous attribuons au substrat. Pour les matériaux les plus oxydés ($O/(O+N) > 0,7$), un certain nombre de centres E' proviennent effectivement de la couche. Pour estimer leur quantité par unité de volume d'Oxynitride nous calculons :

$$N_{E'} = \frac{(\text{Nombre total de centres } E') - (\text{Quantité attribuée au substrat})}{(\text{épaisseur de la couche d'Oxynitride})}$$

Cette quantité sera rajoutée au nombre de centres paramagnétiques contenus dans les autres raies du spectre de RPE.

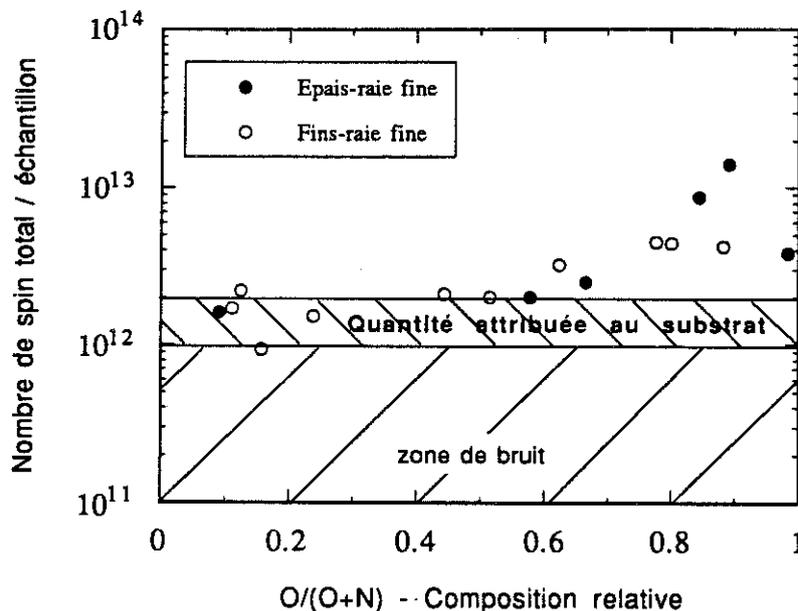


fig. 51 :

Nombre total de centres paramagnétiques contenus dans la raie "étroite" (associé au centre E').

4.1.c Caractéristiques des raies "larges"

La figure 52 montre l'évolution en fonction de la composition de la largeur du signal large que nous avons observé dans les échantillons des séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium". Nous avons aussi représenté la présence des centres E' provenant des couches (et non du substrat) pour les compositions $O/(O+N) > 0,7$. Nous n'observons pas de différence notable entre les échantillons des différentes séries, notamment entre les échantillons préparés avec ou sans dilution à l'Hélium. La largeur du signal large est de l'ordre de 7 G du côté Nitrure jusqu'à $O/(O+N) = 0,3$. Puis elle augmente avec le taux d'oxygène incorporé dans les couches et se situe entre 20 et 25 G pour $0,5 < O/(O+N) < 0,9$. Pour les échantillons les plus proches de l'Oxyde ($O/(O+N) > 0,95$), seule la raie fine apparaît sur les spectres. Du point de vue des marges d'erreur, plus une raie est large, plus les incertitudes sur sa position, sur sa largeur et sur son amplitude sont importantes.

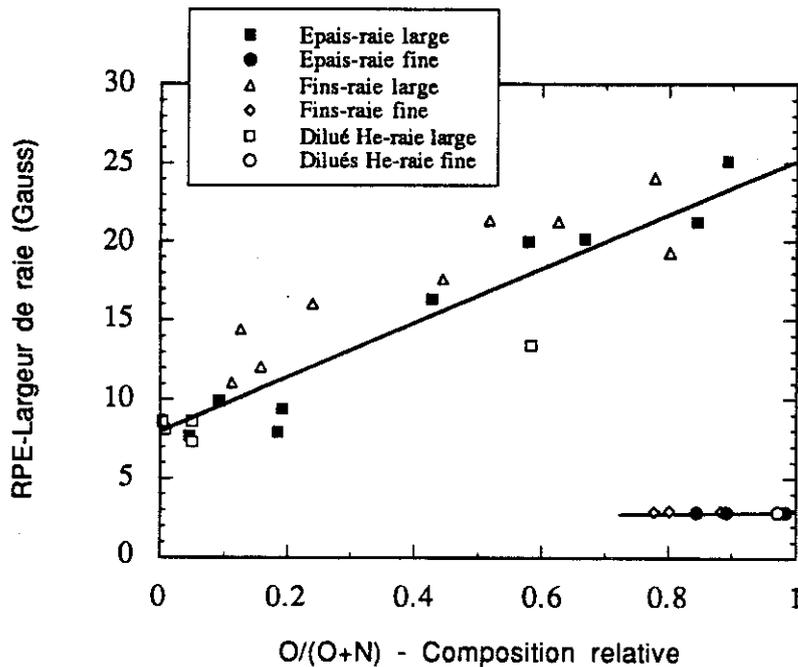


fig. 52 :

Largeur de raie des deux signaux visibles en RPE sous obscurité (raie "large" et raie "fine").

Echantillons des séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium".

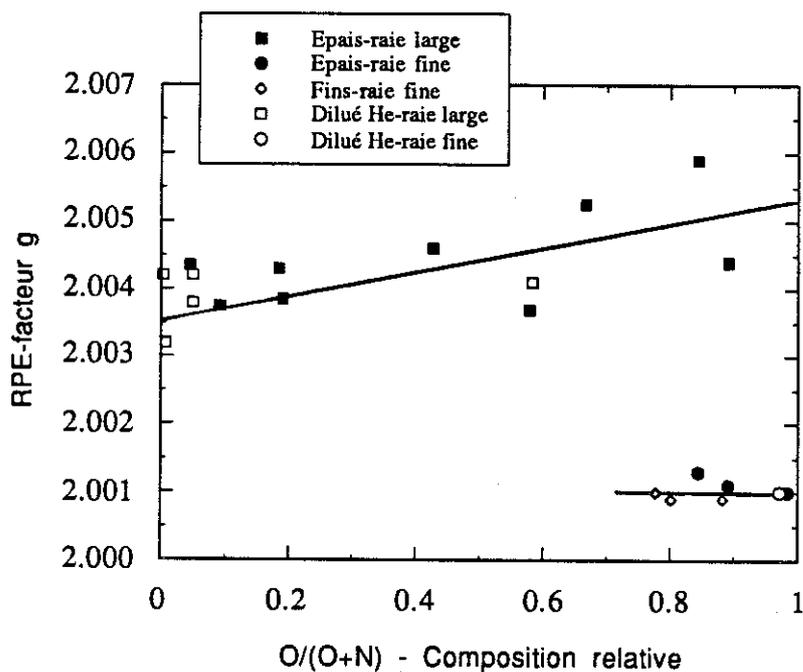


fig. 53 :

Position centrale (facteur g) des deux signaux visibles en RPE sous obscurité (raie "large" et raie "fine").

Echantillons des séries "Epais", "Fins" et "Dilués Hélium".

Nous ne donnons que la position du signal large des échantillons des séries "Epais" et "Dilués Hélium" (fig. 53) car les spectres des échantillons fins sont trop bruités pour accéder à ce paramètre. La position de la raie est nommée "facteur g" bien qu'il s'agisse plutôt du passage par zéro de la dérivée du signal d'absorption. En moyenne, le facteur g de la raie large se situe vers 2,004 et semble rester à peu près constant pour toute la gamme de composition. Nous ne pouvons pas affirmer que le facteur g est plus grand du côté oxyde car les erreurs de mesure perturbent de plus en plus les valeurs. Nous ne notons pas de différences entre les échantillons préparés avec ou sans dilution à l'Hélium.

4.1.d Nombre de centres paramagnétiques détectés

Le nombre de centres paramagnétiques (N_s) observés dans les couches n'ayant subi aucun traitement après le dépôt est reporté sur la figure 54 (la contribution du substrat a été retirée, celle du centre E' multipliée par 10). Nos observations sont les suivantes :

- ◆ pour toute la gamme de composition, N_s est compris entre $5 \cdot 10^{16}$ et $2 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$
- ◆ N_s est légèrement plus grand pour les matériaux riches en Oxygène. Il est cependant difficile de donner la tendance des matériaux riches en Azote surtout si l'on tient compte des échantillons de la série "Dilués Hélium".
- ◆ Une légère différence entre les échantillons préparés avec ou sans dilution à l'Hélium apparaît pour les matériaux de type Nitrure (même rapport de débit gazeux $R1 = 0$). Avec dilution, le nombre de centres paramagnétiques est environ multiplié par un facteur 3. Par contre, si l'on compare les différents taux de dilution (100, 200, 300 et 314), il n'existe pas de tendance particulière et les points sont pratiquement au même niveau.

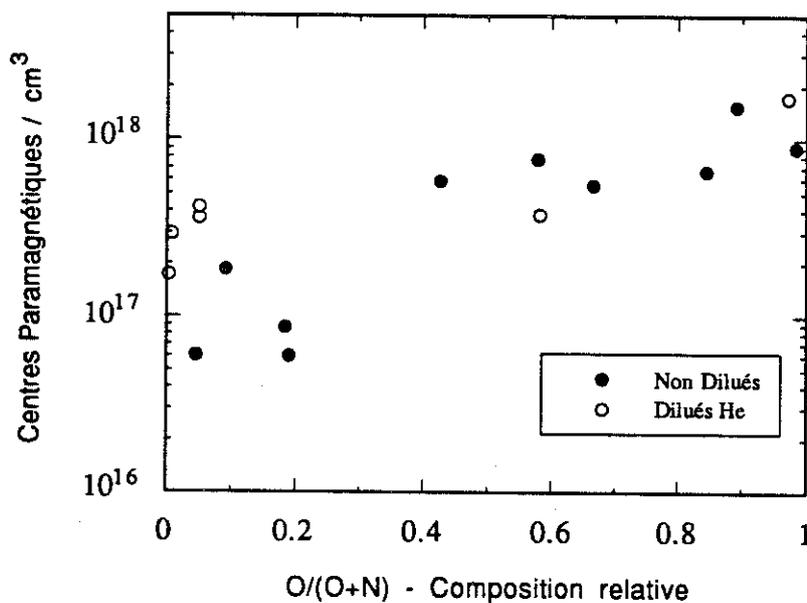


fig. 54 :

Densité totale de centres paramagnétiques visibles en RPE sous obscurité.

4.2 Discussion des résultats de RPE sous Obscurité

4.2.a Localisation des liaisons pendantes

Si les liaisons pendantes étaient localisées sur des atomes d'Azote, de spin nucléaire $S = 1$, nous devrions observer une raie triple dûe aux interactions hyperfine qui engendrent la levée de dégénérescence des niveaux Zeeman. Les mesures de RPE sous obscurité n'ont jamais révélé de raies triples. Si des liaisons pendantes sur l'Azote existent dans nos matériaux, leur nombre se situe en dessous des limites de sensibilité du système de détection, c'est-à-dire en dessous de 10^{16} cm^{-3} . (Nous ne parlons ici que des centres de type paramagnétiques).

La forme typique du signal (fig. 49) permet de conclure que **les liaisons pendantes observables par RPE sous obscurité sont localisées sur des atomes de Silicium.**

4.2.b Effet de l'environnement local du Silicium

Sur la figure 55, nous présentons les caractéristiques (g et ΔH) des raies de RPE associées aux liaisons pendantes sur Silicium. Ces valeurs sont issues soit de calculs théoriques [137], soit de mesures expérimentales, soit d'estimations [25]. Selon l'environnement local du Silicium, g et ΔH varient. Les deux défauts paramagnétiques les plus connus sont ceux observés traditionnellement dans les Oxydes ou les Nitrures de Silicium :

◆ Le centre E', dont nous avons déjà parlé, caractérise un électron non apparié sur une orbitale sp^3 d'un atome de Silicium lié à trois atomes d'Oxygène :

$$g = 2,0008 \qquad \Delta H = 2,8 \text{ G}$$

Ce défaut, couramment observé dans la Silice, a également été identifié dans des Oxynitrures de Silicium riches en Oxygène [131-133].

◆ Le centre K, désignant un électron non apparié sur un atome de Silicium lié à trois atomes d'Azote [134] :

$$g = 2,0022 \qquad \Delta H = 12,5 \text{ G}$$

Les caractéristiques de ce défaut ont été observées expérimentalement dans des Nitrures de Silicium [135,136] et dans des Oxynitrures riches en Azote [131-133]. Les calculs théoriques de Ishii et al. [137] aboutissent aux mêmes valeurs de g et ΔH .

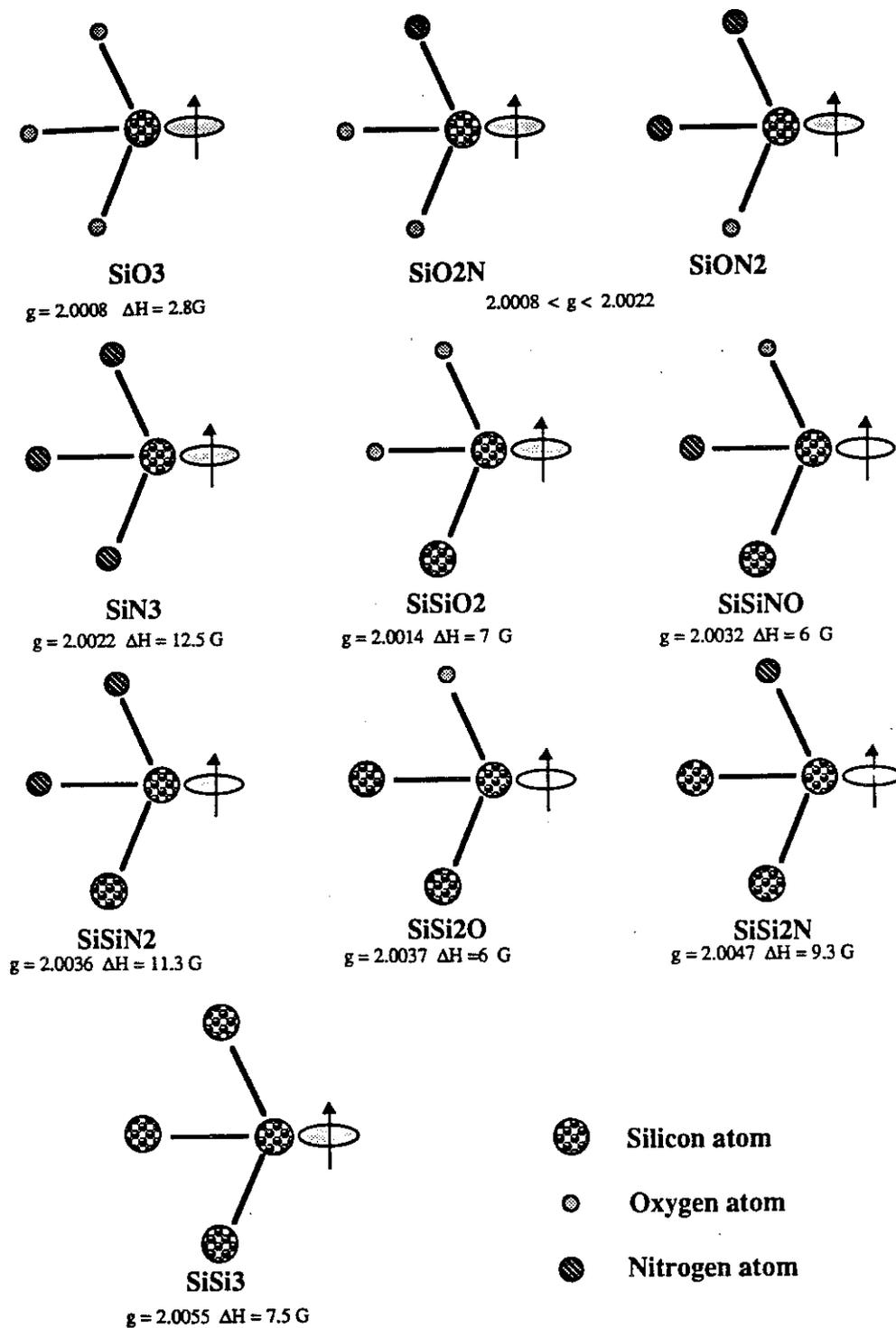


fig. 55 : Les différents environnements locaux d'un atome de Silicium porteur d'une liaison pendante dans un Oxynitride.

Caractéristiques (g et ΔH) de la raie de RPE associée.

Dans les Oxynitrures, l'environnement local des atomes de Silicium est plus varié puisqu'il peut à la fois inclure des atomes d'Azote et d'Oxygène (et éventuellement d'autres atomes de Silicium). Pour les matériaux riches en Azote, l'environnement le plus probable du Silicium est de type $^{\circ}\text{Si-N}_3$ et pour les matériaux riches en Oxygène, $^{\circ}\text{Si-O}_3$. Imaginons que les liaisons pendantes soient créées de manière aléatoire sur des atomes de Silicium dont l'environnement serait également aléatoire, évoluant progressivement de l'Azote vers l'Oxyde lorsqu'on passe d'un matériau à l'autre ($\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ croissant). On aurait alors une évolution régulière des caractéristiques des raies de RPE : le facteur diminuerait de 2,0022 à 2,0008 et la largeur de raie de 12,5 à 2,8 G. Cette variation de g et ΔH en fonction de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ n'est pas du tout observée expérimentalement.

Les deux hypothèses précédentes de comportement aléatoire pour la mise en place de la structure des Oxynitrures et pour la formation de liaisons pendantes ne semblent en effet pas justifiées :

- d'une part l'augmentation du rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ ne semble pas correspondre à une simple substitution progressive des atomes d'Azote par des atomes d'Oxyde. Un certain ordre chimique serait conservé dans la structure (voir chapitre 3 --divergences du modèle RBM par rapport à l'expérience).

- d'autre part, nous allons voir que les liaisons pendantes ont tendance à se loger sur des atomes de Silicium en situation particulière.

Côté Nitrure, pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ compris entre 0,05 et 0,3, les valeurs $g = 2,004$ et $\Delta H \approx 9$ G du signal que nous mesurons ne correspondent pas exactement aux caractéristiques du centre K. Dans notre cas, le facteur g est plus haut et la largeur de raie est plus faible. D'après les données de la figure 55, nous ne pouvons expliquer ce phénomène qu'à l'aide de liaisons pendantes sur des atomes de Silicium en liaison avec un ou deux autres atomes de Silicium. En effet, les configurations autour du Silicium porteur de l'électron non appariés qui pourraient convenir sont les suivantes :

| | | |
|------------------------------------|--------------|---------------------|
| - $^{\circ}\text{Si-N}_2\text{Si}$ | $g = 2,0036$ | $\Delta H = 11,3$ G |
| - $^{\circ}\text{Si-OSi}_2$ | $g = 2,0037$ | $\Delta H = 6$ G |
| - $^{\circ}\text{Si-NSi}_2$ | $g = 2,0047$ | $\Delta H = 9,3$ G |

Pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ supérieur à 0,4, le facteur g de la raie de RPE se maintient vers 2,004 évoquant la présence de ce type de défauts sur toute la gamme de composition. La largeur de la raie, quant à elle, n'est pas aussi faible dans cette gamme de composition que du côté Nitrure. Nous expliquons cet élargissement du signal par la superposition de plusieurs raies liées aux différents environnements possibles autour du Silicium lorsque $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ augmente. Mais les mesures sous obscurité sur nos échantillons ne sont pas assez sensibles pour pouvoir distinguer les différentes raies. Cette hypothèse de raies mélangées est confirmée du côté Oxyde

($O/(O+N) > 0,7$) où l'on voit la raie fine liée aux centres E' se superposer à la raie large. Par contre, pour l'échantillon le plus oxydé, seule la raie liée aux centres E' subsiste.

Dans le chapitre "Composition", nous avons conclu que la présence éventuelle de liaisons Si-Si dans nos matériaux n'était pas détectable par des mesures ERDA et FTIR. Nous avons seulement pu en déduire que leur niveau se situe en dessous du seuil de sensibilité : 10^{20} liaisons par cm^3 . Ces résultats ne permettent pas d'exclure la possibilité de liaisons cassées dans un environnement de type Si-Si puisque les mesures de RPE sont sensibles à des densités de défauts inférieures 10^{18} cm^{-3} . Les échelles de grandeur concernées par les mesures ERDA et RPE ne sont pas les mêmes. Des valeurs de g et ΔH mesurées pour nos Oxynitrides, nous concluons que **les liaisons pendantes sont préférentiellement créées sur des atomes de Silicium formant une ou plusieurs liaisons Si-Si**. En effet, pour une structure d'Oxynitride, les liaisons Si-Si ne mettent pas en situation favorable leur environnement. La présence trop rapprochée de deux atomes de nature tétraédrique entraîne de fortes contraintes topologiques que des atomes de type différent (Oxygène, Azote et Hydrogène) ne peuvent pas forcément suivre. Dans ce cas, la structure se libère des contraintes en ne satisfaisant pas toutes les liaisons des atomes de Silicium.

4.2.c Densité de défauts observables

Nous avons déjà mentionné que le nombre de défauts observables par RPE sous obscurité correspond seulement aux défauts de type paramagnétique existant dans les matériaux à l'état naturel après le dépôt. Tous les défauts qui sont dans un état diamagnétique demeurent invisibles et ne peuvent être dénombrés. Dans le cas de la liaison pendante sur Silicium, nous sommes en présence d'un défaut de nature amphotère, c'est-à-dire possédant les trois états de charge possibles (fig. 40 du § 1.2) :

- ◆ positif lorsque la liaison pendante ne porte pas d'électron (l'état Si_3^+)
- ◆ neutre lorsque la liaison pendante porte un électron (l'état Si_3^0)
- ◆ négatif lorsque la liaison pendante porte deux électrons de spins opposés (l'état Si_3^-)

Seul l'état Si_3^0 est paramagnétique et visible par les mesures de RPE. Pour observer les défauts qui sont initialement dans un état Si_3^+ ou Si_3^- (diamagnétiques), nous devons changer leur état de charge et les transformer en état Si_3^0 .

Nous pourrions le faire en soumettant les échantillons à un flux lumineux judicieusement choisi. Ainsi, en recherchant le plus grand signal possible après diverses séquences d'éclairement et en vérifiant que nous avons affaire à un processus réversible, nous pourrions accéder à une densité de centres paramagnétiques très proche d'un paramètre physique fondamental : la densité totale de défauts ponctuels dans le réseau amorphe. Les effets lumineux étant, comme nous le verrons, très complexes, nous nous limiterons essentiellement dans ce mémoire à cette approche de la densité de défauts. Nous abordons dans le paragraphe qui suit les résultats de RPE obtenus sur des Oxynitrides préalablement illuminés.

5 RPE sous lumière

5.1 Travaux antérieurs de RPE sous lumière

Des travaux de RPE sous lumière, dans la gamme d'énergie UV et VUV, ont été menés sur des Nitrures de Silicium [34,37,39-41,43,45,46,49,50-53,138-140], sur des Oxydes de Silicium [33,35,36,38,42,44,47,54] et très récemment sur des Oxynitrures de Silicium [48,141]. Les auteurs montrent que la quantité de défauts observables par RPE augmente lorsque les matériaux ont subi des éclaircissements dont l'énergie est du même ordre que leur gap. Pour des énergies trop faibles, il n'existe pas de différences notables avant et après illumination. Par exemple, dans des Nitrures de gap 5,5 eV, Crowder et al. [43] n'obtiennent pas d'augmentation du signal tant que l'énergie du faisceau n'atteint pas au moins 3,6 eV.

Pour des illuminations prolongées dans le temps, le signal de RPE sous lumière des Nitrures se sature [43]. Le niveau de saturation ne dépend pas de l'intensité du faisceau lumineux mais de son énergie. Par ailleurs, le signal généré par des photons d'une lampe UV peut être plus ou moins effacé par des faisceaux d'énergie inférieur au gap des matériaux [43,61]. Ce phénomène d'effacement (en anglais "Bleaching") des centres paramagnétiques peut avoir lieu en même temps que le phénomène de création si l'on éclaire avec une lumière "large bande" (balayant une grande gamme de longueur d'onde).

Les centres paramagnétiques mis en évidence sous éclaircissement sont relativement stables à température ambiante [43,39]. Crowder et al. [43] rapportent une légère décroissance dans le temps (90% du signal persiste après une heure, 80% après 17 heures), tandis que D.T. Krick et al. [37] n'ont observé aucun changement du signal après 11 jours passés à température ambiante.

Tober et al. [49] ont étudié le comportement du signal de RPE sous lumière lorsque les matériaux (Nitrures PECVD) subissent des recuits thermiques. Ils observent une décroissance du signal en fonction du temps de recuit, d'autant plus rapide que la température du recuit est grande. Pour une température de recuit identique à la température de fabrication de leurs matériaux (400°C), le signal généré par la lumière est entièrement effacé en quelques minutes de recuit. Sur des Nitrures et Oxynitrures de Silicium PECVD préparés à 400°C, Yount et al. [48] retrouvent le signal RPE d'avant illumination après 1 heure de recuit des échantillons à 300°C.

Au laboratoire [25,142], nous avons commencé à étudier le phénomène d'induction de centre paramagnétique dans des Oxynitrures de Silicium de gap 5,6 eV à partir de faisceaux LASER continu Hélium-Néon d'énergie 3,4 eV (mesures in situ réalisées à Marburg-RFA). Nous avons pu observer une augmentation du signal d'un facteur 4 et la saturation du signal pour des temps d'illumination prolongés. Après une semaine passée à température ambiante, les

échantillons contiennent le même nombre de centres paramagnétiques qu'avant l'illumination. Nous avons aussi effectué des illuminations avec un LASER continu ($\approx 2,5$ eV) et un LASER pulsé (3,4 eV) sur des matériaux de gap différents, compris entre 6,48 et 8,21 eV (mesures ex-situ réalisées au LEPES). Nous avons pu constater que le nombre de centres paramagnétiques "photo-induit" augmente avec l'énergie du faisceau. En outre, l'éclairement est d'autant plus efficace que le gap du matériau est petit. Depuis ces expériences, nous avons mis en place l'expérience d'illumination par lampe Xénon et Deutérium et nous avons pu étendre notre travail à toute la gamme des Oxynitrides.

En novembre 1991, J.T. Yount et al. [48] ont présenté les premiers spectres de RPE sous lumière UV et VUV d'Oxynitrides de Silicium. Nous verrons comment nos propres travaux se rapprochent de leur étude.

5.2 Notre procédure de travail

A partir des informations que nous venons d'exposer, nous avons défini une procédure de travail concernant les éclaircissements et les recuits des échantillons. Dans notre cas, les recuits ont deux objectifs, le premier étant la vérification de la réversibilité des effets des éclaircissements. Si ce premier point est vérifié, il nous permet d'atteindre notre second objectif : l'utilisation répétée des mêmes échantillons pour différentes expériences d'éclaircissements (pour une composition donnée, nous ne disposons que de deux échantillons d'Oxynitride prévus pour les mesures de RPE). Dans un premier temps, nous allons préciser l'aspect général des procédures d'éclaircissement et de recuit.

D'autre part, nous avons pu constater que les substrats de Tétrasil sont modifiés par les traitements lumineux (UV et VUV) et thermiques (recuits). Nous allons étudier la participation du substrat au signal de RPE afin de pouvoir par la suite identifier les signaux qui proviennent effectivement des couches d'Oxynitrides.

5.2.a Les illuminations

◆ Comme les centres paramagnétiques révélés par la lumière sont relativement stables à température ambiante, nous pouvons procéder aux éclaircissements à température ambiante, hors de la cavité RPE, placer l'échantillon dans la cavité, effectuer la descente en température (environ 20 mn) et commencer la mesure RPE sans craindre la relaxation du signal. La durée moyenne d'une mesure RPE est d'une demi-journée mais le signal est particulièrement stable à basse température (40 K).

◆ Pour observer une augmentation notable du signal, nous voulons utiliser des énergies supérieures ou égales au gap du matériau illuminé. La lampe Xénon fournit une intensité non négligeable pour des énergies inférieures à environ 6 eV (fig. 48). Par conséquent, elle

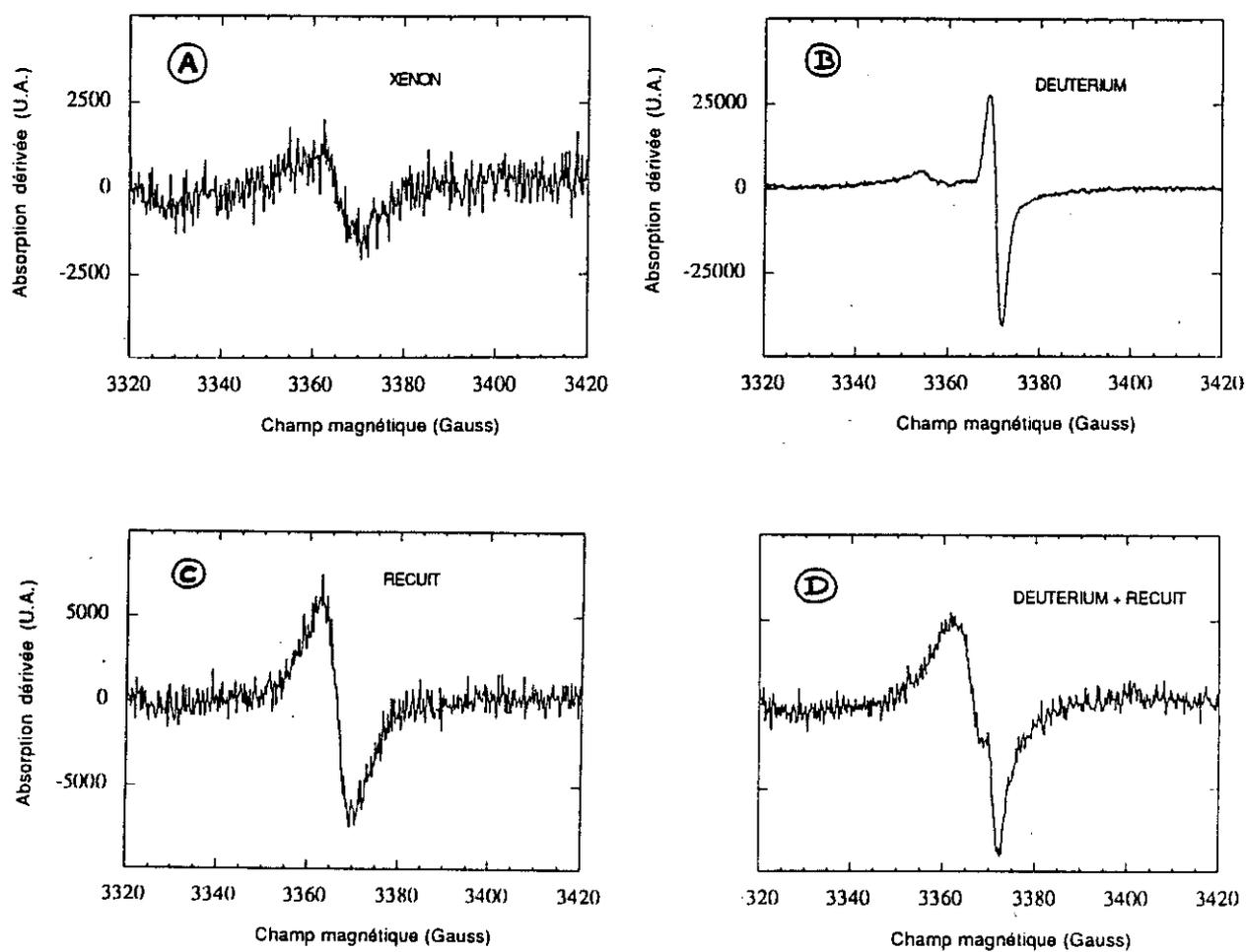


fig. 56 : Signaux de RPE associés aux substrats de Térasil ayant subi recuits et/ou illuminations.
A) Après 4 h d'illumination "blanche" Xénon.
B) Après 4 h d'illumination "blanche" Deutérium.
C) Après un recuit standard.
D) Après 4 h d'illumination "blanche" Deutérium et un recuit standard.

effet du recuit

L'effet d'un recuit standard sur les substrats vierges de Tétrasil (fig. 56-c) est semblable à celui de l'illumination avec la lampe Xénon. Toutefois, la forme et l'intensité du signal varie d'un substrat à l'autre. En moyenne, la raie RPE observée (à saturation) est la suivante :

TETRA - Recuit : $g = 2,004 \pm 0,005$ $\Delta H = 10 \pm 3 \text{ G}$ $N_s \text{ (total)} = 5 \pm 2 \cdot 10^{13} \text{ spins}$

En partant d'un substrat préalablement éclairé avec la lampe Deutérium, le recuit de 4 heures donne un résultat différent. Le signal large existe (son intensité est encore plus grande que lors d'un simple recuit) et la raie fine attribuée aux centres E' créés par l'illumination VUV ne disparaît pas complètement (fig. 56-d). Un recuit plus long (6 heures) efface la raie du centre E'.

L'apparition d'un signal de ce type après recuit n'est pas mentionnée dans l'abondante littérature traitant de la Silice. Pour les mesures de RPE standard, les substrats de Tétrasil sont relativement bien adaptés. Par contre, pour les mesures de RPE après illuminations et recuits, ils s'avèrent plutôt gênants. Des substrats de Silicium (coupés aux dimensions de la cavité RPE) sont actuellement en cours de test ; nous voulons vérifier qu'ils pourraient mieux convenir.

Nous avons effectué des traitements des spectres de RPE en retirant la contribution du substrat (raies symbolisées par des Gaussiennes ou des Lorentziennes). Mais une estimation médiocre de la forme, de la position, de l'intensité des raies a tendance à déformer les raies associées aux couches d'Oxynitrides. Ainsi, les spectres que nous présentons par la suite sont les spectres bruts n'ayant pas subi de traitements informatiques. Par contre, lorsque nous donnons les densités de centres paramagnétiques, nous avons retiré les contributions attribuées aux substrats.

5.3 Résultats de RPE sous Lumière

5.3.a Etude de la Saturation du signal

Nous étudions ici l'évolution du signal RPE en fonction du temps d'éclairement en lumière monochromatique. Pour avoir un flux de photons suffisant, nous utilisons le flux de la lampe Xénon à travers le monochromateur Oriol :

- ◆ longueur d'onde choisie : 216 nm = 5,6 eV (en dessus de cette valeur, la puissance lumineuse serait trop faible)

- ◆ Puissance à cette longueur d'onde : 0,4 mW / cm²

Afin que la lumière ait une énergie de l'ordre du gap de l'isolant (et puisse ainsi créer des paires électron-trou), l'échantillon choisi a une composition proche du Nitrure :

- ◆ D15 O/(O+N) = 0,092 Gap = 5,7 eV

Les caractéristiques du signal RPE initial pour ce matériau (sans traitement) étant :

- ◆ g = 2,004 ΔH = 6 G N_s = 2.10¹⁷ cm⁻³

Nous faisons subir à cet échantillon une succession d'illuminations entrecoupées de mesures de RPE. La position de la raie observée reste la même tandis que sa largeur a tendance à augmenter. Du point de vue du nombre de centres paramagnétiques N_s, nous obtenons les résultats indiqués sur la figure 57. N_s augmente en fonction du temps d'éclairement jusqu'à atteindre un niveau de saturation : pour des temps supérieurs à 4 heures, les illuminations ne changent pratiquement plus le signal de RPE. Le niveau de saturation se situe vers 10¹⁸ cm⁻³, c'est-à-dire 5 fois plus haut que le nombre de défauts révélés par les mesures sans illumination.

Après recuit de l'échantillon illuminé, N_s revient à son niveau initial d'avant illumination.

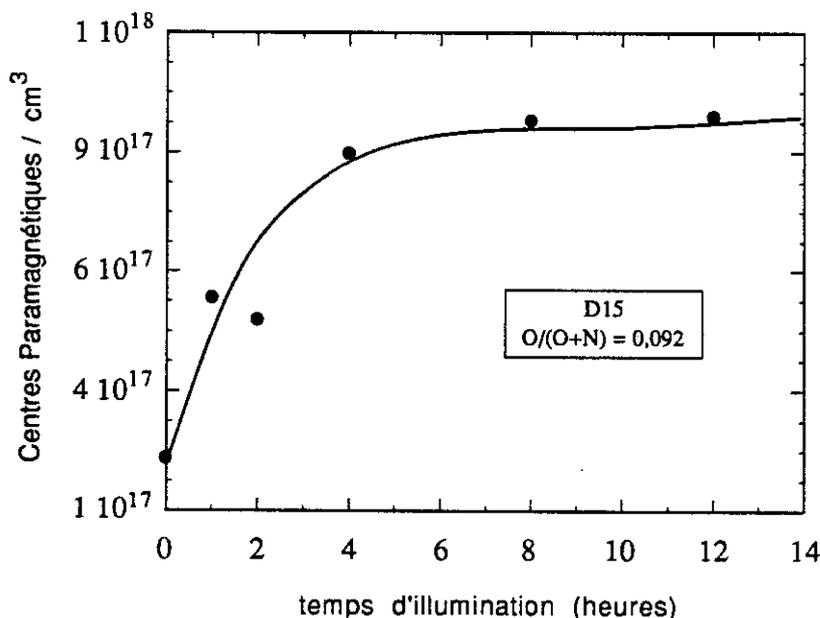


fig. 57 :

Saturation du signal de RPE sous illumination monochromatique Xénon prolongée dans le temps.

Lumière : $\lambda = 216$ nm
(soit $E = 5,6$ eV)
 $P = 0,4$ mW/cm².
Echantillon : D15.

5.3.b Allure des signaux à saturation

Saturation en lumière blanche Xénon

Effet général de l'illumination Xénon

L'illumination "large spectre" avec la lampe Xénon fait apparaître un signal RPE d'amplitude plus importante que celle du signal avant illumination (fig. 58). Dans tous les cas nous avons pu constater que la position du signal ne bouge pratiquement pas ($g \approx 2,0043$) tandis que sa largeur augmente ($\Delta H \approx 15$ G au lieu de $\Delta H \approx 10$ G). Nous verrons un peu plus loin comment évolue le nombre de centres paramagnétiques associés aux signaux sous lumière.

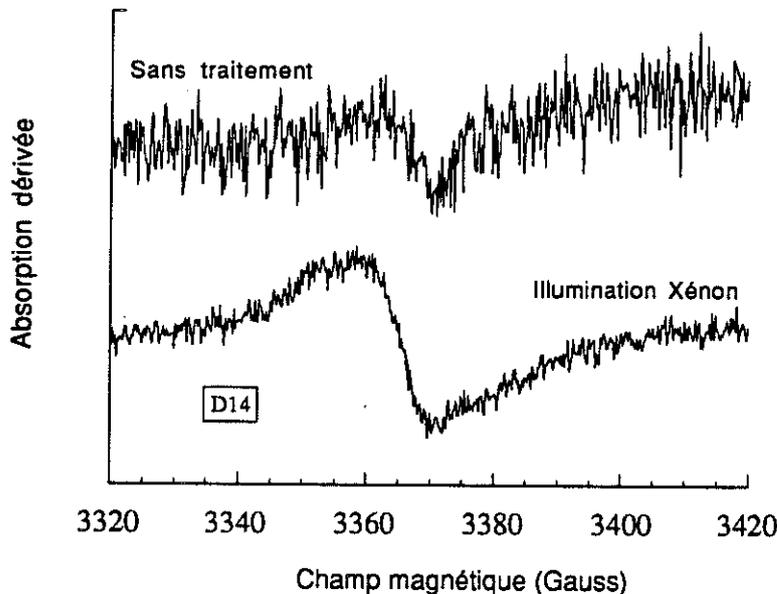


fig. 58 :

Variations typiques de l'allure d'un spectre de RPE sous l'effet de l'illumination en lumière "blanche" Xénon (signal saturé).

Echantillons pré-recuits avant illumination

La lumière ambiante a peut-être une influence sur l'état initial du signal de RPE. Avant d'illuminer nos échantillons, nous avons voulu définir un état de référence identique pour chaque échantillon. Comme Crowder et al. [43] ont récemment montré que le signal "photo-induit" peut être entièrement effacé par un recuit des échantillons, nous avons décidé d'effectuer un recuit, d'enregistrer la signature par RPE et de considérer cet état comme état initial avant éclairage. C'est au cours de cette procédure que nous avons repéré la réaction du substrat aux recuits et aux illuminations (voir paragraphe 5.2.c de ce chapitre).

Les échantillons D1, D8 et D3 ont subi ce pré-recuit. La figure 59 illustre l'évolution typique du signal RPE à chaque étape. Après illumination Xénon, le signal de la couche est perturbé par le signal dû au recuit et à l'illumination Xénon du Tétrasil. Le signal peut être modélisé [31] par la somme de deux dérivées de Gaussienne, l'une provenant de la couche d'Oxynitride et l'autre du substrat. Pour extraire le signal "photo-induit" de la couche seule, il a fallu retirer le signal du Tétrasil correctement ajusté dans chaque cas D1, D8 et D3. Devant la lourdeur du traitement des spectres, nous avons préféré arrêter la procédure de pré-recuit avant illumination. Tous les résultats que nous présenterons sur les autres échantillons correspondent à des illuminations sans recuit préalable.

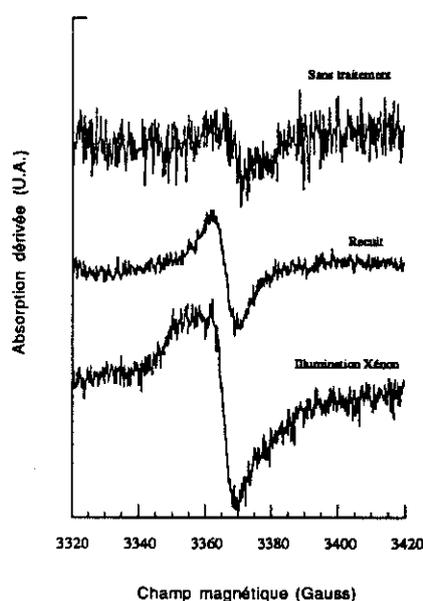


fig. 59 :

Variations typiques de l'allure d'un spectre de RPE d'un échantillon (D1) ayant d'abord subi un recuit standard puis une illumination en lumière "blanche" Xénon (signal saturé).

Evolution en fonction de la composition

La figure 60 permet de comparer les signaux sous éclaircissement Xénon, des échantillons D14, D1, D8 et D3 de rapport O/(O+N) croissant. Les spectres présentés sont directement issus des mesures. Pour D14 (sans pré-recuit), la contribution du substrat est négligeable tandis que pour les trois autres (pré-recuits) elle est de l'ordre de 30% et a tendance à élargir la raie. Même après traitements informatiques et retrait de la contribution du substrat, les signaux des échantillons pré-recuits D1, D8 et D3 présentent un facteur g et une largeur de raie plus importante que le signal de l'échantillon D14 qui n'a pas subi de pré-recuit. Mais nous pensons que ce phénomène est surtout lié aux manipulations informatiques. Si la composition des matériaux a une influence sur la forme des raies de RPE sous illumination Xénon, nous n'avons pas pu la mettre en évidence. Si l'effet existe, il n'est en tous cas pas très important.

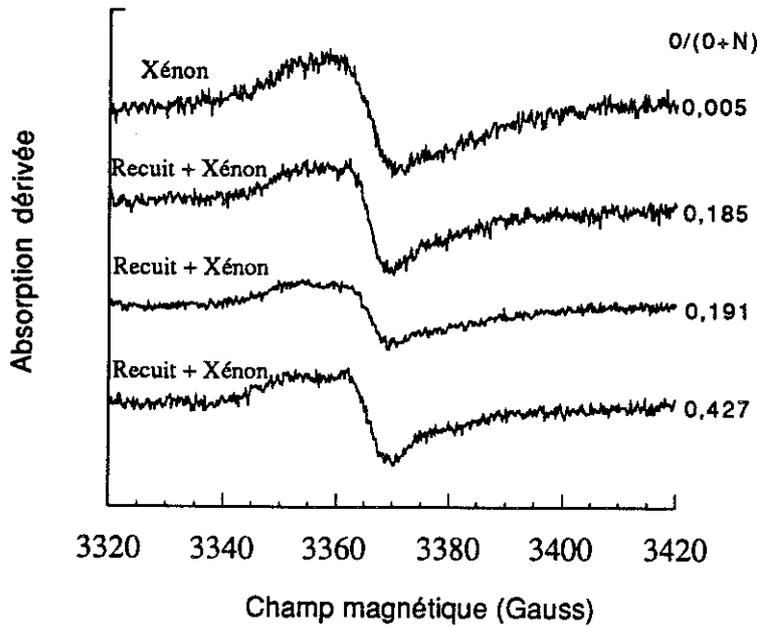


fig. 60 :
 Comparaison des signaux saturés sous lumière "blanche" Xénon d'Oxynitrides de composition variable.

Effet du taux de dilution à l'Hélium

Les résultats de l'illumination Xénon en lumière blanche pour des échantillons de type Nitrure préparés avec des différents taux de dilution à l'Hélium sont présentés sur la figure 61. La forme du signal (aspect, largeur et position) reste la même quel que soit le taux de dilution compris entre 0 et 314.

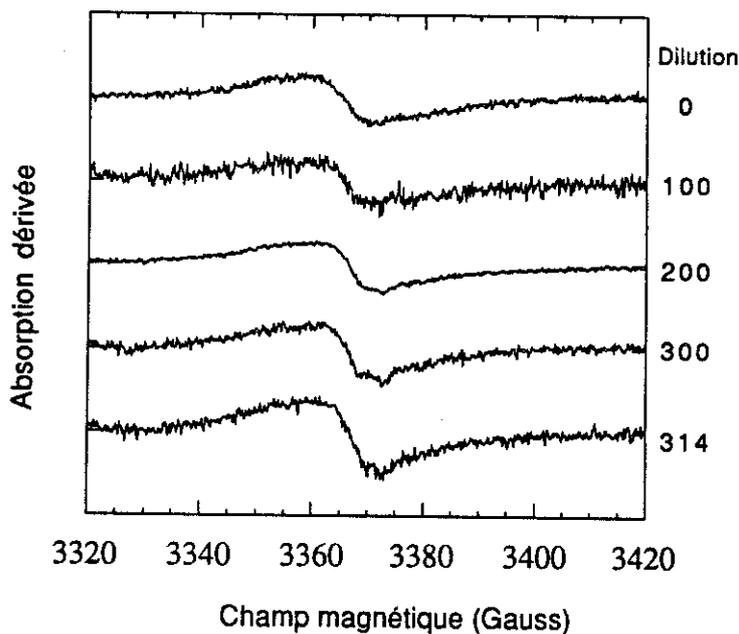


fig. 61 :
 Comparaison des signaux saturés sous lumière "blanche" Xénon d'Oxynitrides riches en Azote ($O/(O+N) \approx 0$) préparés avec différents taux de dilution à l'Hélium.

Saturation en lumière blanche Deutérium

Effet général de l'illumination Deutérium

Nous rappelons tout d'abord que, pour les échantillons non illuminés, la précision des mesures nous a seulement permis d'observer deux types de signaux RPE (la raie "large" et la fine "fine") représentés sur la figure 62-A.

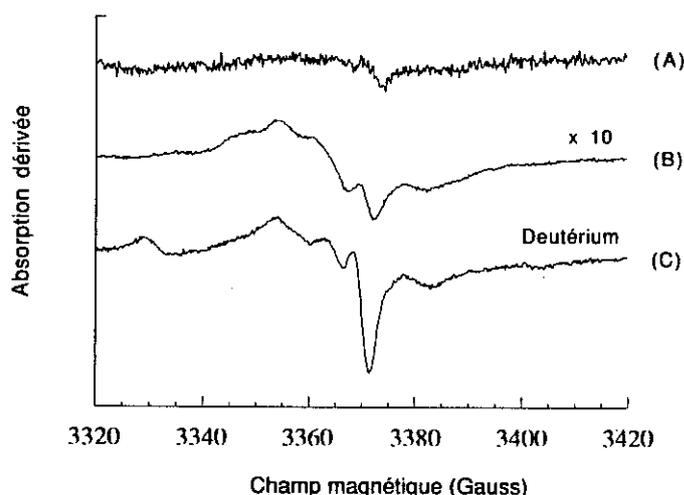


fig. 62 :

Variations typiques de l'allure d'un spectre de RPE sous l'effet de l'illumination en lumière "blanche" Deutérium (signal saturé).

A) Avant illumination échantillon D13 de faible épaisseur (1630 Å).

B) Avant illumination échantillon D22 très épais - signal mieux défini.

C) Après illumination échantillon D13 - apparition de nouvelles raies.

L'illumination Deutérium provoque une forte augmentation du signal RPE (fig. 62-C). Par ailleurs, le spectre C est composé d'un certain nombre de raies qui n'avaient pas été mises en évidence par les mesures avant éclaircissement (spectre A). Deux origines à cette différence peuvent être proposées :

- Dans le spectre de RPE avant illumination, les différents pics existent mais ils sont noyés dans le bruit intrinsèque aux mesures. L'éclaircissement augmente le signal de manière homothétique et les sous-structures du signal émergent du bruit.
- L'illumination Deutérium favorise l'apparition de nouveaux centres paramagnétiques invisibles avant illumination.

Pour élucider la question, nous présentons (fig. 62-B) un spectre d'Oxynitrides non illuminés dont le rapport signal / bruit est du même ordre que dans le cas d'illumination Deutérium. Ce spectre a été enregistré en plaçant trois échantillons du dépôt "très épais" D22 dans la cavité de RPE. Lorsque le signal est de bonne qualité, on voit nettement apparaître un mélange de raies.

Nous ne connaissons pas exactement le rapport de composition $O/(O+N)$ de D22, mais nous pouvons estimer qu'il est semblable à D13 car ces deux dépôts ont été réalisés avec le même rapport de débit gazeux ($R1 = 0,74$). Sur la figure 62-(B et C) nous comparons donc D22 n'ayant subi aucun traitement et D13 illuminé en lumière blanche Deutérium. Pour cette composition nous pouvons remarquer que l'illumination Deutérium ne correspond pas à un simple agrandissement homothétique du signal RPE. Nous remarquons surtout que deux pics supplémentaires situés vers 3330 et 3405 Gauss apparaissent sous illumination Deutérium alors qu'ils sont invisibles sans éclairage. L'aspect global des raies situées au centre du spectre est conservé mais il est difficile d'en dire plus à ce stade de l'étude.

Evolution en fonction de la composition

Sur toute la gamme de composition du Nitrure jusqu'à l'Oxyde, nous avons illuminé nos échantillons avec la lampe Deutérium. L'évolution, en fonction de $O/(O+N)$, du signal brut de RPE est reportée sur la figure 63. Nos observations sont les suivantes :

- ◆ L'amplitude des différentes raies qui composent le spectre varie avec la composition du matériau.
- ◆ Le maximum de complexité du signal existe pour $O/(O+N)$ proche de 0,8.
- ◆ La raie étroite située au centre du spectre, vers 3370 Gauss, se renforce au fur et à mesure que $O/(O+N)$ augmente jusqu'à 0,844. Puis son importance s'affaiblit pour le matériau le plus oxydé.
- ◆ La raie située vers 3330 Gauss est plus facile à analyser car elle ne se confond pas avec d'autres composantes du signal. Elle n'apparaît pas pour les matériaux riches en Azote ; elle existe dès que $O/(O+N) \geq 0,427$. Son amplitude passe par un maximum pour $O/(O+N) = 0,844$. Un agrandissement permet de constater qu'il en est exactement de même pour la raie située vers 3405 Gauss.

Pour comparer séparément l'évolution de chacune des raies, il faudrait pouvoir les dissocier les unes des autres. Ce travail est actuellement en cours [31] et nous verrons sur un exemple quelles sont les pistes que nous avons empruntées pour tenter de modéliser la forme de nos signaux.

Comparaison "Dilués Hélium" / "non Dilués"

Nous avons effectué des illuminations Deutérium pour les matériaux préparés en dilution Hélium dont le gap est supérieur à 6 eV. Il s'agit des échantillons D29 (de composition intermédiaire) et D30 (de composition proche de l'Oxyde). Les figures 64 et 65 présentent les spectres sous lumière de ces deux échantillons comparés à ceux de leurs homologues "non dilués", respectivement D12 et D4.

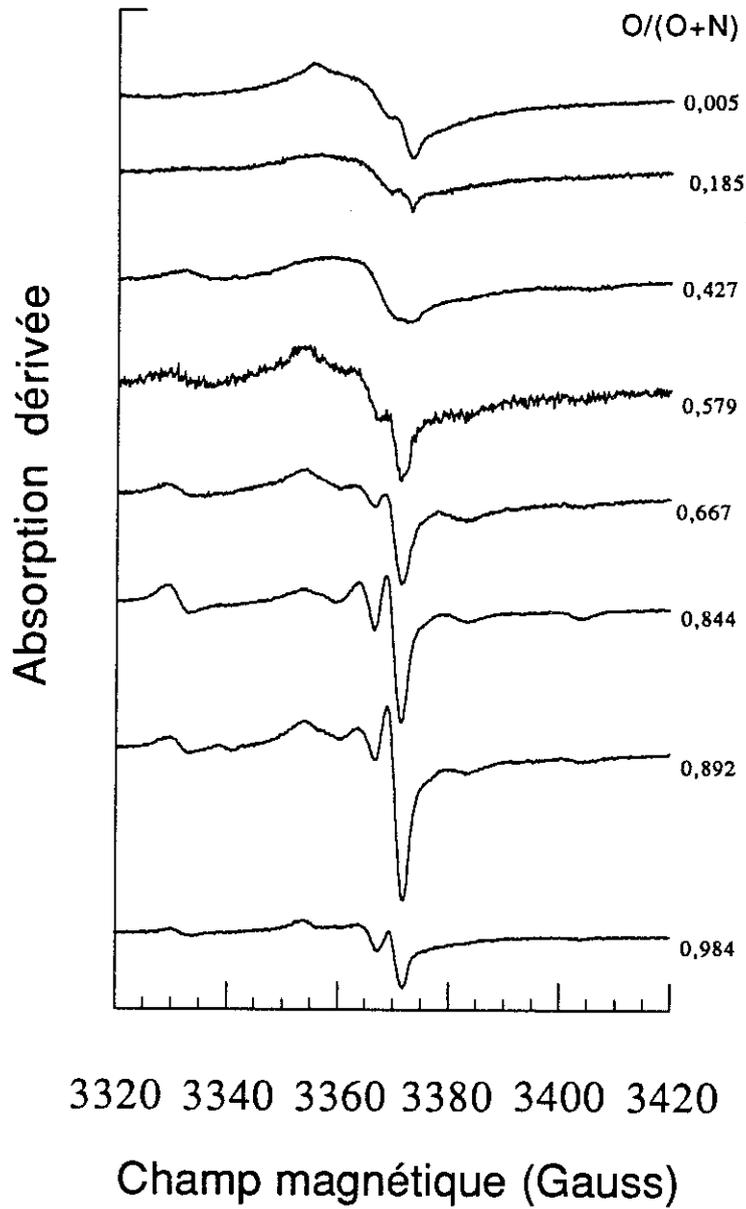


fig. 63 : Comparaison des signaux saturés sous lumière "blanche" Deutérium d'Oxynitrides de composition variable.

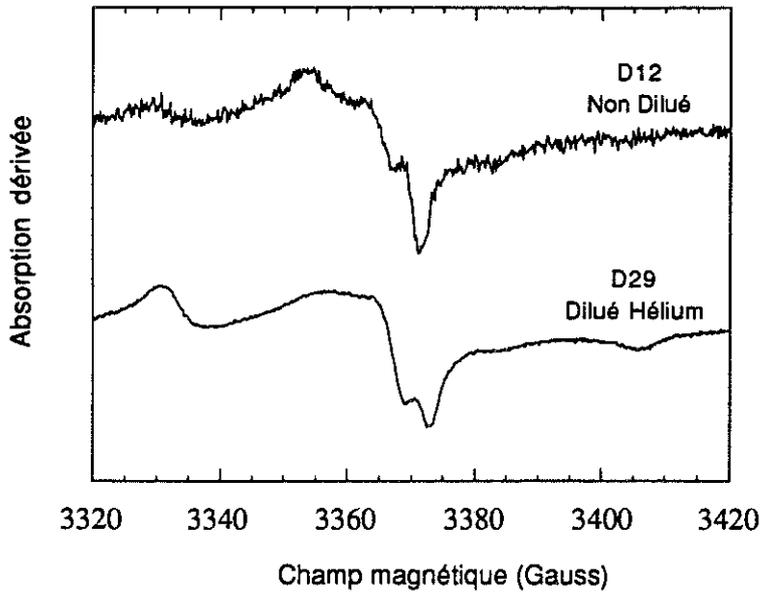


fig. 64 :

Comparaison des signaux saturés sous lumière "blanche" Deutérium d'Oxynitrides de composition semblable préparés avec ou sans dilution à l'Hélium. Oxynitrides de composition intermédiaire (D12 "non dilué" et D29 "dilué Hélium")

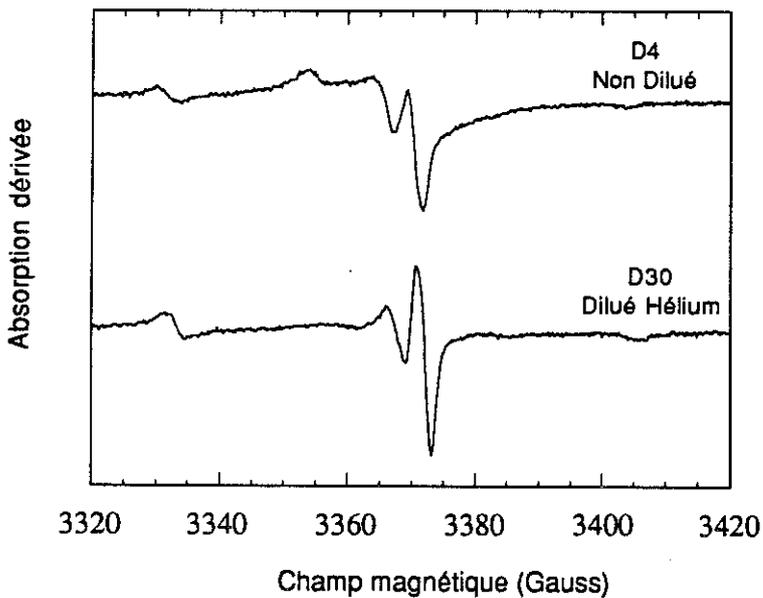


fig. 65 :

Comparaison des signaux saturés sous lumière "blanche" Deutérium d'Oxynitrides de composition semblable préparés avec ou sans dilution à l'Hélium. Oxynitrides riches en Oxygène (D4 "non dilué" et D30 "dilué Hélium")

Alors que les mesures de RPE sans illumination ne nous permettaient pas de faire de distinction entre les deux types d'échantillons, l'illumination Deutérium met en évidence une différence entre les spectres. Par exemple la raie à 3330 Gauss apparaît plus prononcée dans les échantillons préparés en dilution Hélium. Il aurait été intéressant d'observer l'évolution de cette raie en fonction du taux de dilution à l'Hélium mais nous ne disposons pour cela que d'échantillons de type Nitrure pour lesquels cette raie n'apparaît justement pas.

5.3.c Nombre total de centres paramagnétiques

Evolution en fonction de la composition

Sur la figure 66 sont représentées les densités de centres paramagnétiques N_S à saturation, mesurées dans les échantillons illuminés par les lampes Xénon ou Deutérium. Nous avons aussi indiqué les niveaux de départ, c'est-à-dire avant illumination. L'ensemble des résultats est répertorié dans les tableaux 16 et 17.

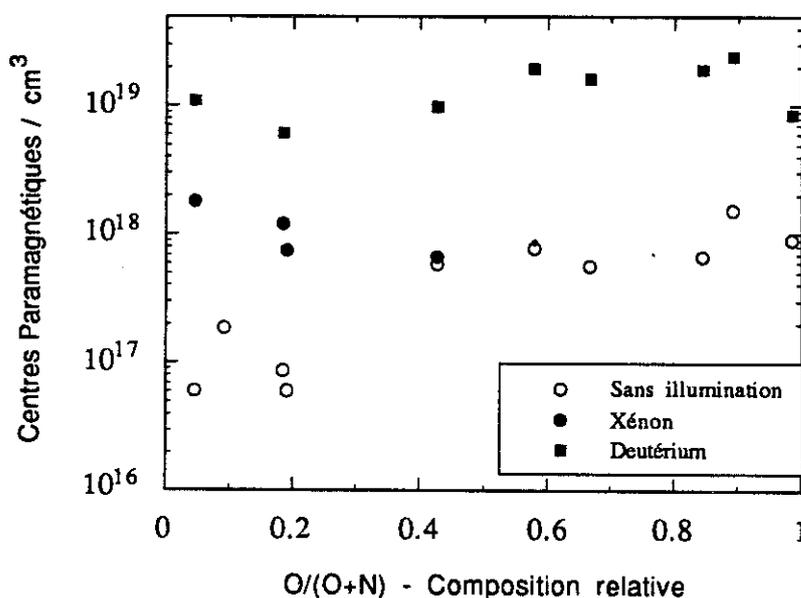


fig. 66 : Densités totales de centres paramagnétiques sur toute la gamme de composition. Mesures avant illumination, après illumination "blanche" Xénon et/ou après illumination "blanche" Deutérium.

Avec la lampe Xénon :

- N_S est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} pour tous les échantillons que nous avons testés. Pour les deux échantillons tel que $0,4 < O/(O+N) < 0,6$, l'éclairage avec la lampe Xénon n'a pas d'effet, N_S reste à son niveau de départ qui était déjà assez proche de 10^{18} cm^{-3} . Nous avons supposé que la lampe Xénon n'augmenterait pas le signal des échantillons encore plus riches en Oxygène ($O/(O+N) > 0,6$).
- Le taux d'augmentation de N_S dépend du niveau de départ. Pour les échantillons riches en Azote ($O/(O+N) < 0,2$), il est de l'ordre de 10.

Avec la lampe Deutérium :

- Le niveau de saturation N_S est à peu près constant à 10^{19} cm^{-3} sur toute la gamme de composition.
- Par rapport à l'état avant l'illumination, l'augmentation de N_S est de l'ordre d'un facteur 100 pour les échantillons les plus riches en Azote ($O/(O+N) < 0,4$) et de l'ordre d'un facteur 10 pour les plus riches en Oxygène ($O/(O+N) > 0,4$).

| Réf | O/(O+N) | Gap (eV) | Epais. CaF ₂ | Ns OBSCURITE 10 ¹⁷ / cm ³ | Ns XENON 10 ¹⁷ / cm ³ | Ns DEUTERIUM 10 ¹⁷ / cm ³ |
|-----------|---------|----------|-------------------------|---|---|---|
| D14 | 0,046 | 5,6 | 1500 | 0,60 | 18,0 | 110 |
| D28 Dilué | 0,008 | 5,6 | 1100 | 2,95 | 31,0 | - |
| D15 | 0,092 | 5,7 | 1600 | 1,85 | - | - |
| D1 | 0,185 | 5,7 | 2900 | 0,86 | 12,0 | 61,0 |
| D8 | 0,191 | - | '3250' | 0,60 | 7,4 | - |
| D3 | 0,427 | 5,9 | 2350 | 5,81 | 6,6 | 98,0 |
| D12 | 0,579 | 6,6 | 1550 | 7,75 | 7,8 | 195 |
| D29 Dilué | 0,583 | 6,6 | 2800 | 3,77 | - | 181 |
| D13 | 0,667 | 7,1 | 1630 | 5,56 | - | 163 |
| D2 | 0,844 | 7,8 | 2600 | 6,65 | - | 191 |
| D16 | 0,892 | 7,9 | 1900 | 15,3 | - | 242 |
| D4 | 0,984 | 8,9 | 3000 | 9,0 | - | 85,0 |
| D30 Dilué | 0,971 | - | '3500' | 17,1 | - | 86,0 |

Tableau 16 : Résultats des mesures de RPE "sous lumière"
Echantillons des séries "Epais" et "Dilués Hélium" (314)

| Réf | Taux de Dilution | O/(O+N) | Gap (eV) | Epais. CaF ₂ Å | Ns OBSCURITE 10 ¹⁷ / cm ³ | Ns XENON 10 ¹⁷ / cm ³ |
|-----|------------------|---------|----------|---------------------------|---|---|
| D14 | 0 | 0,046 | 5,6 | 1500 | 0,60 | 18 |
| D31 | 100 | 0,004 | 5,6 | 2400 | 1,73 | - |
| D32 | 200 | 0,050 | 5,6 | 2400 | 3,62 | 26 |
| D33 | 300 | 0,050 | 5,6 | 950 | 4,17 | 18 |
| D28 | 314 | 0,008 | 5,6 | 1100 | 2,95 | 31 |

Tableau 17 : Résultats des mesures de RPE "sous lumière"
Echantillons de type Nitride préparés avec des taux de dilution variable

Effet de la dilution à l'Hélium

- *Dilution 314* : La figure 67 montre l'augmentation du nombre de centres paramagnétiques N_s dans les échantillons préparés avec dilution à l'Hélium (314) à trois compositions différentes. Nous avons reporté l'effet des lampes Xénon ou Deutérium sur ces échantillons et sur les matériaux de type "non dilués" de composition similaire. Pour la même composition, les éclaircissements amènent N_s environ au même niveau dans les matériaux "dilués" ou "non dilués". Bien que les signaux de RPE puissent ne pas vraiment coïncider (fig. 64 et 65), il n'existe pas de différences notables au niveau du nombre *total* de centres paramagnétiques.

- *Dilution variable* : Pour les matériaux très proches du Nitrure préparés avec un taux de dilution à l'Hélium variable, les résultats de l'éclairement avec la lampe Xénon sont présentés sur la figure 68. Le nombre de centres paramagnétiques sous lumière est de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et ne dépend pas du taux de dilution.

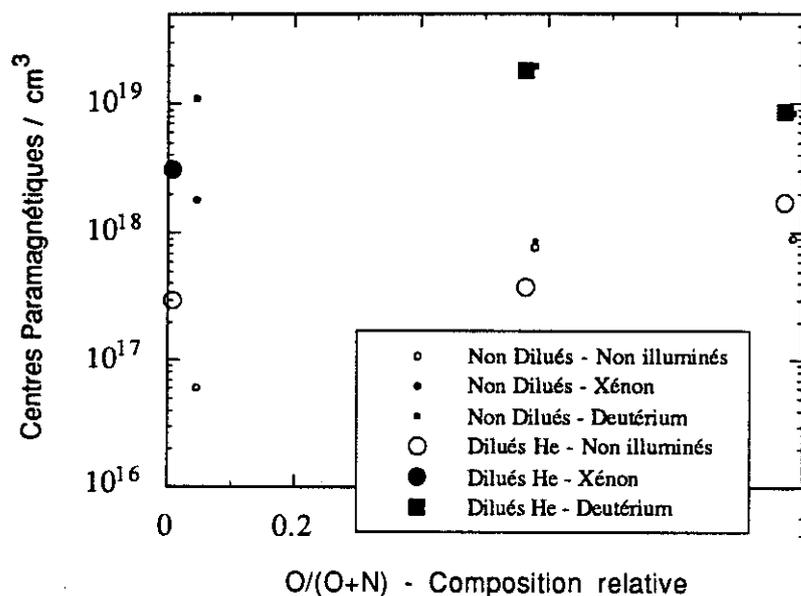


fig. 67 :

Densités totales de centres paramagnétiques révélés sous lumière Xénon ou Deutérium.

Comparaison entre les échantillons "dilués Hélium" (taux = 314) et leurs homologues "non dilués".

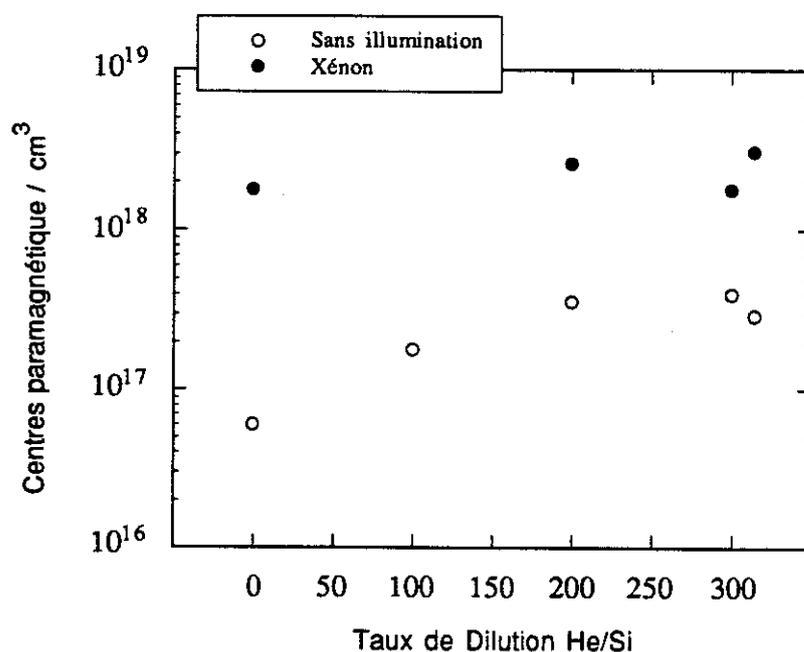


fig. 68 :

Densités totales de centres paramagnétiques révélés sous lumière Xénon pour les échantillons de type Nitrure préparés avec différents taux de dilution à l'Hélium.

5.3.d Recuit après Illumination

L'apparition de centres paramagnétiques par illumination est-il un processus réversible ? Nous nous trouvons face à une question fondamentale puisqu'il s'agit de savoir si les faisceaux lumineux créent de nouveaux défauts dans les matériaux ou induisent seulement des changements d'états de charge réversibles entre des défauts pré-existants.

Pour l'éclairage avec la lampe Xénon, nous avons déjà vu (§ 5.3.a. de ce chapitre) qu'un recuit standard permet de retrouver l'état initial. Pour les échantillons illuminés avec la lampe Deutérium qui produit des photons d'énergie plus grande, nous devons vérifier si un traitement aussi léger des matériaux est aussi efficace. Sur la figure 69, nous reportons les résultats de l'expérience réalisée sur l'échantillon de composition intermédiaire D12. En nous servant des mesures de RPE effectuées sur les substrats de Tétrasil seul, nous pouvons estimer le nombre de centres paramagnétiques provenant du substrat et celui provenant des couches d'Oxynitrures. **Après ces opérations, les densités de défauts paramagnétiques contenus dans la couche à chaque étape sont les suivantes :**

- | | |
|-----------------------------|---|
| a) Avant illumination : | $N_S = 7,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| b) Pré-recuit standard : | $N_S = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
| c) Illumination Deutérium : | $N_S = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
| d) Second recuit standard : | $N_S = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ |

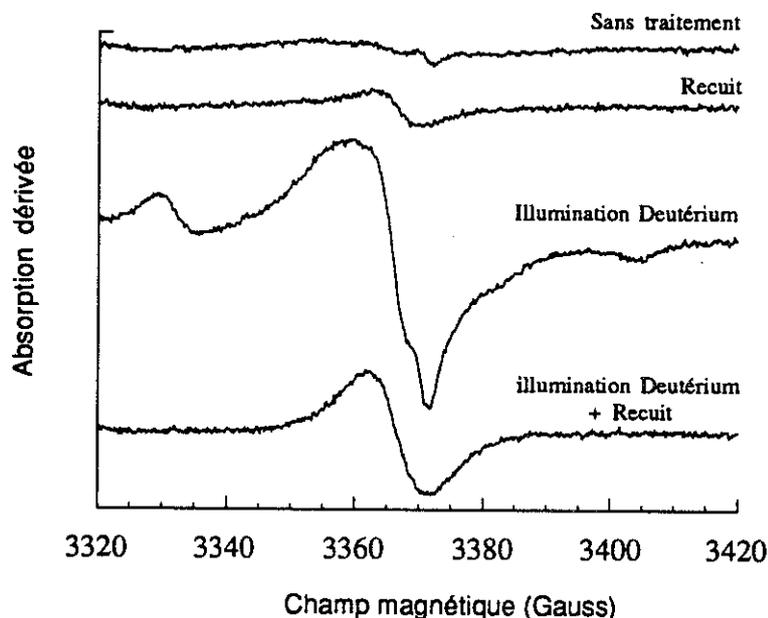


fig. 69 :

Réversibilité du processus de révélation de centres paramagnétiques par la lumière "blanche" Deutérium.

Exemple sur l'échantillon de composition intermédiaire D12.

(rappel : la contribution du substrat n'est pas retirée sur les figures)

Nous pouvons observer qu'un recuit de 3 heures à la température de 380°C réduit de plus d'un facteur 10 le nombre de défauts préalablement induits par la lampe Deutérium dans la couche d'Oxynitride. En d'autres termes, **après l'illumination Deutérium, un recuit standard ramène le nombre de centres paramagnétiques à un niveau proche de l'état avant illumination.**

Relaxation du signal "photo-induit" à la température ambiante

Après illumination avec tout le spectre de la lampe Deutérium, nous avons pu constater la relaxation naturelle du signal de RPE à température ambiante. Par exemple sur l'échantillon D13 :

- a) Avant illumination : $N_S = 8,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- b) Illumination Deutérium : $N_S = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- c) Au bout de 21 jours à T° ambiante : $N_S = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Par soustraction (a-c), il ne reste plus que $1,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ centres paramagnétiques "photo-induits" dans l'échantillon. Plus de 80% du signal de RPE généré par l'illumination Deutérium a disparu au bout de 21 jours passés à la température ambiante.

En conclusion, nous voyons que la production de centres paramagnétiques par éclairage Xénon ou Deutérium est un processus réversible. Dans les Nitrures de Silicium, l'origine de cette réversibilité est encore mal connue. L'Hydrogène contenu dans les couches joue-t-il un rôle dans la passivation des liaisons pendantes comme cela a été proposé dans a-Si:H ? Ou bien s'agit-il d'un simple réarrangement des charges dans la structure ? Tober, Crowder et Kanicki [43,49] qui ont étudié la relaxation du signal de RPE sous recuits à différentes températures évoquent les deux possibilités mais ne disposent pas d'éléments suffisants pour répondre à la question.

5.4 Discussion des résultats de RPE sous Lumière

5.4.a Mécanisme de "photo-production" des centres paramagnétiques

Dans les Nitrures et les Oxydes de Silicium, définir les positions relatives des niveaux énergétiques associés aux trois états de charge possibles de la liaison pendante sur Silicium n'est pas un problème résolu. La première difficulté est de choisir entre un modèle décrivant le défaut avec une énergie de corrélation positive ($U > 0$) et un modèle où elle serait négative ($U < 0$). Dans le premier cas ($U > 0$), le niveau porteur de deux électrons Si_3^- , est situé plus haut en énergie que le niveau porteur d'un seul électron Si_3^0 . Ceci revient à dire qu'il faut fournir de l'énergie au système pour placer deux électrons de spins antiparallèles sur la même orbitale. Dans le second cas ($U < 0$), la position relative des deux niveaux est inversée. Le choix de l'un ou l'autre des modèles est encore source de nombreuses controverses.

Compte tenu des résultats des expériences de luminescence menées au laboratoire par N.R.J. Poolton et Y. Cros [46] sur des Nitrures de Silicium, nous penchons en faveur d'un modèle à énergie de corrélation positive. A l'aide de mesures de RPE, ces auteurs associent les défauts qu'ils mettent en évidence par luminescence à des liaisons pendantes sur Silicium et montrent que leurs résultats sont correctement expliqués si l'on suppose $U > 0$. D'autres auteurs ont proposé le modèle inverse [67,138,143] et dans une récente publication W.L. Warren et al. [53] maintiennent leur proposition d'énergie de corrélation négative.

Dans le cadre du modèle qui suppose $U > 0$, on trouve dans la littérature des propositions concernant les positions des niveaux associés à la liaison pendante sur Silicium, ceci dans le cas des Nitrures et dans le cas des Oxydes. Pour les Nitrures, les calculs de Robertson [144] situent la position de $^0\text{Si}\equiv\text{N}$ environ au centre de la bande interdite, à 3,1 eV de la bande de conduction (fig. 70). Pour la Silice, la figure 71 illustre les propositions de Griscom [36] et de O'Reilly et al. [145] concernant le centre $^0\text{Si}\equiv\text{O}$.

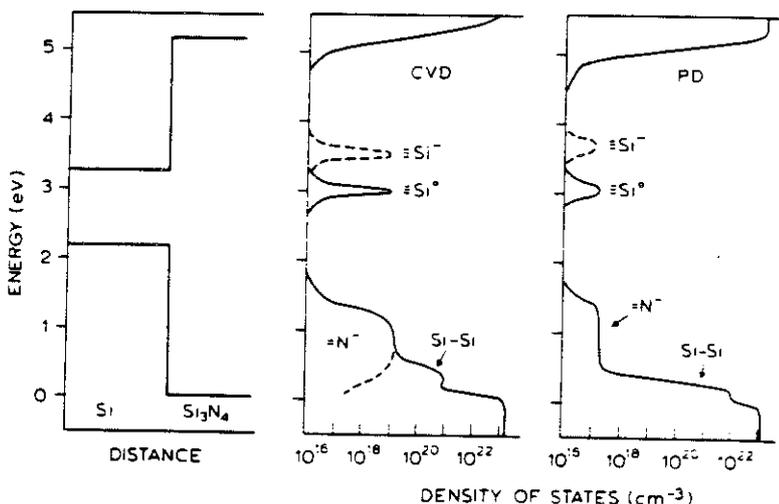


fig. 70 :

Positions énergétiques des niveaux introduits par les défauts dans les Nitrures de Silicium.

D'après Robertson [144].

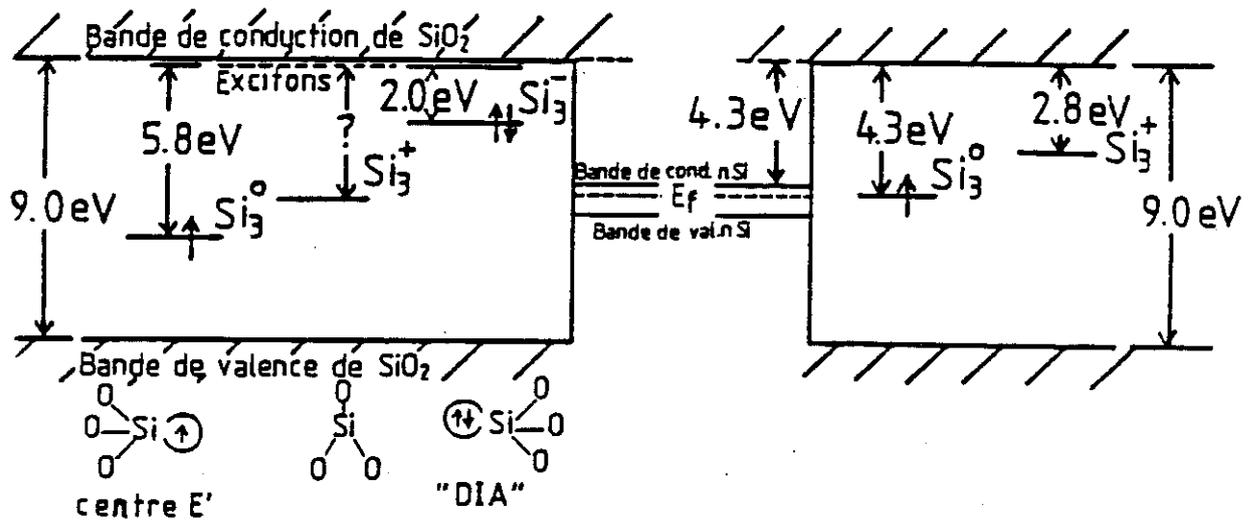


fig. 71 : Positions énergétiques des niveaux introduits par les défauts dans les Oxydes de Silicium.
 a) D'après Griscom [36]
 b) D'après O'Reilly et Robertson [145].

Pour les Oxynitrides de Silicium, le nombre de constituants est plus grand et la situation est encore plus complexe. Comme l'environnement de l'atome de Silicium porteur de la liaison pendante est plus varié, on peut s'attendre à ce que la largeur énergétique des niveaux soit plus importante. D'autre part, les positions relatives des niveaux changent probablement lorsque les matériaux évoluent du Nitrure jusqu'à l'Oxyde. A l'heure actuelle, l'état d'avancement des travaux ne permet pas de proposer un schéma de bande pour les Oxynitrides de Silicium.

Sous éclaircissement, l'énergie des photons permet aux électrons, envoyés dans la bande de conduction, d'être mobiles. Suivant un processus dynamique, ces charges subissent des recombinaisons. Certaines recombinaisons favorisent la "révélation" des défauts en les rendant paramagnétiques (en anglais "photo-enhancement") tandis que d'autres agissent en sens inverse. En effet, dans le cas d'un éclaircissement en lumière blanche, Crowder et al. [43] ont montré que des photons d'énergie supérieure au gap augmentent le signal de RPE. Par contre, pour des énergies inférieures au gap, des recombinaisons diminuent la quantité de centres paramagnétiques (phénomène d'effacement). Dans leurs Nitrures de Silicium de gap égal à 5,5 eV, l'effacement se produit pour des énergies comprises entre 1,8 et 4,7 eV ; il est maximum pour 3,67 eV.

Ainsi, un processus de compétition s'installe entre la "révélation" et l'effacement des centres paramagnétiques Si_3^0 . Après un temps d'illumination suffisant, un équilibre dynamique

s'établit lorsque le nombre de centres Si_3^0 qui se créent correspond au nombre de centres Si_3^0 qui disparaissent. Lorsque l'équilibre dynamique est atteint, le signal de RPE n'augmente plus, ce qui explique la saturation que nous avons obtenue après environ 4 heures d'éclairement en lumière "blanche" Xénon et Deutérium.

Pour expliquer le principal mécanisme de "révélation" des centres paramagnétiques sous éclairement, nous nous proposons d'étendre le modèle à $U > 0$ aux Oxynitrides (fig. 72). Avant l'éclairement, un grand nombre de liaisons pendantes sont dans l'état Si_3^+ puisque que cet état correspond au niveau énergétique le plus bas. Sous éclairement, les photons d'énergie ($h\nu$) supérieure ou égale au gap créent des paires électron-trou. Les trous sont auto-piégés dans le matériau. Les électrons envoyés dans la bande de conduction se recombinaient sur des états localisés dans la bande interdite. La recombinaison la plus probable se fait avec le centre le plus attractif pour les électrons, c'est-à-dire le centre positif Si_3^+ . Par ce processus, les états diamagnétiques Si_3^+ se transforment en états paramagnétiques Si_3^0 et le signal de RPE augmente.

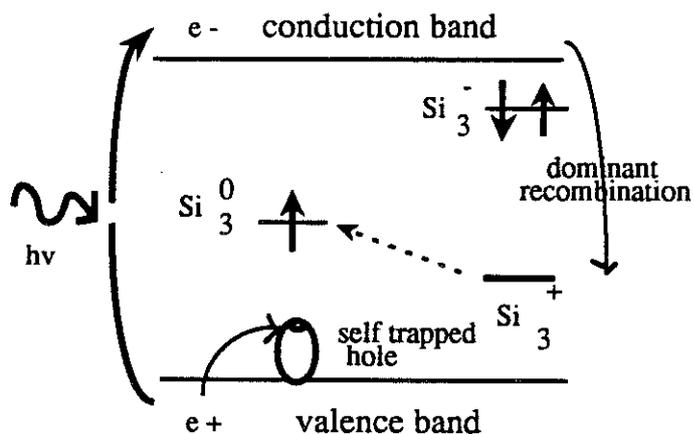


fig. 72 :

Mécanisme principalement impliqué dans le processus de "révélation" des centres paramagnétiques par des photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite de l'isolant Oxynitride.

5.4.b Efficacité des éclairagements

Avec le processus d'équilibre dynamique que nous venons de décrire, nous pouvons tenter d'expliquer les différents niveaux de saturation obtenus selon qu'on éclaire en lumière Xénon monochromatique, en lumière Xénon "large spectre" ou bien encore en lumière Deutérium "large spectre" :

♦ *En lumière blanche Xénon*, les photons issus de la lampe ont une énergie comprise entre 1,2 et 5,7 eV (l'absorption de l'air devient très importante au-delà de cette valeur). Le processus "Révélation" est d'autant moins efficace que le gap du matériau augmente alors que le phénomène "Effacement" persiste. C'est pourquoi, pour $O/(O+N)$ croissant, le niveau de

saturation diminue. Dès que le gap du matériau atteint 5,9 eV, l'éclairement en lumière "blanche" Xénon n'est plus efficace et le nombre de centres paramagnétiques reste à son niveau de départ. Pour les matériaux de grand gap, côté Oxyde, la lumière "blanche" Xénon pourrait même réduire le signal RPE, mais nous n'avons pas réalisé cette expérience.

♦ *En lumière monochromatique Xénon* d'énergie égale au gap du matériau (D15, gap = 5,7 eV), le processus "Effacement" n'a pas lieu et le niveau de saturation est environ 2 fois plus haut qu'en lumière blanche.

♦ *En lumière "blanche" Deutérium*, la majorité des photons a une énergie comprise entre 7,7 et 9,3 eV. Comme nos matériaux ont un gap inférieur à 8,9 eV, ces photons favorisent largement le processus "révélation" sur toute la gamme de composition. Comme la lumière blanche Deutérium émet très peu de photons d'énergie inférieure à 7,7 eV, le processus "Effacement" ne doit pratiquement pas exister. Ainsi, nous pensons que **l'éclairement en lumière "blanche" Deutérium met en évidence la quasi-totalité des défauts internes aux couches d'Oxynitrures.**

Du côté Nitrure, il nous paraît plus difficile d'expliquer la différence entre le niveau de saturation en lumière Deutérium et celui en lumière monochromatique Xénon, cinq fois plus bas. En effet, l'énergie des photons est, dans les deux cas, suffisante pour créer des paires électron-trou. Nous pourrions soupçonner la *puissance* de l'illumination monochromatique Xénon qui est plus faible que dans le cas de la lumière blanche Deutérium. Mais en éclairant uniquement avec des photons d'énergie supérieure au gap, la puissance de la lampe ne joue que sur *le temps* de saturation et non sur *le niveau* de saturation [43]. Par rapport à la lampe Xénon, la lampe Deutérium révèle peut-être d'autres types de défauts. Mais nous devons attendre les résultats des décompositions des spectres pour connaître précisément l'origine des raies de RPE dans chaque cas.

5.4.c Identification des défauts

L'illumination avec la lampe Xénon ne change pas la position centrale de la raie de RPE ($g = 2,0043$) mais a tendance à augmenter sa largeur qui passe de 10 à 15 Gauss. Crowder et al. [43] ont obtenu le même résultat sur des Nitrures de Silicium riches en Azote. L'aspect des signaux (raie unique, symétrique, valeurs de g et ΔH) indique que les défauts que nous observons sont des liaisons pendantes sur Silicium du même type que celles observées en RPE sous obscurité.

Par contre, l'illumination en lumière "blanche" Deutérium met en évidence un signal beaucoup plus complexe. Pour les échantillons de $O/(O+N)$ supérieur à 0,4, l'apparition des deux raies situées de part et d'autre du signal principal (à environ 3330 et 3405 Gauss) évoque

la présence d'une raie triple qui pourrait provenir des interactions hyperfines sur l'atome d'Azote de spin nucléaire égal à 1.

La littérature mentionne différents types de défauts associés à l'Azote et leurs caractéristiques changent selon les matériaux. Le signal triple qui se rapproche le plus de notre cas a été obtenu sur des Nitrures de Silicium par Warren et al. [45,51,52]. Leur signal est relativement asymétrique, centré en $g = 2,0055$ et l'écart entre les deux raies hyperfines vaut environ 72 G (36 G de chaque côté). Ils ont pu le modéliser en l'attribuant à des **liaisons pendantes sur l'Azote (centre N^\uparrow)**. Ils montrent [45,52] que la forme assez étrange de la raie triple de RPE est due à une forte anisotropie de l'interaction hyperfine. En outre, la fonction d'onde de l'électron non apparié est principalement localisée sur l'Azote et son caractère est $2p$. Leurs résultats s'accordent bien avec les caractéristiques du centre N^\uparrow décrit par d'autres auteurs, en particulier par Mackey et al. [146] qui ont travaillé sur des verres en Siliciure de Sodium contenant des impuretés d'Azote. Ils déduisent de leurs calculs que l'atome d'Azote porteur de la liaison pendante pontait deux atomes de Silicium (fig. 73). Dans le prochain paragraphe, nous verrons plus précisément dans quel type de Nitrures les centres N^\uparrow ont été observés.

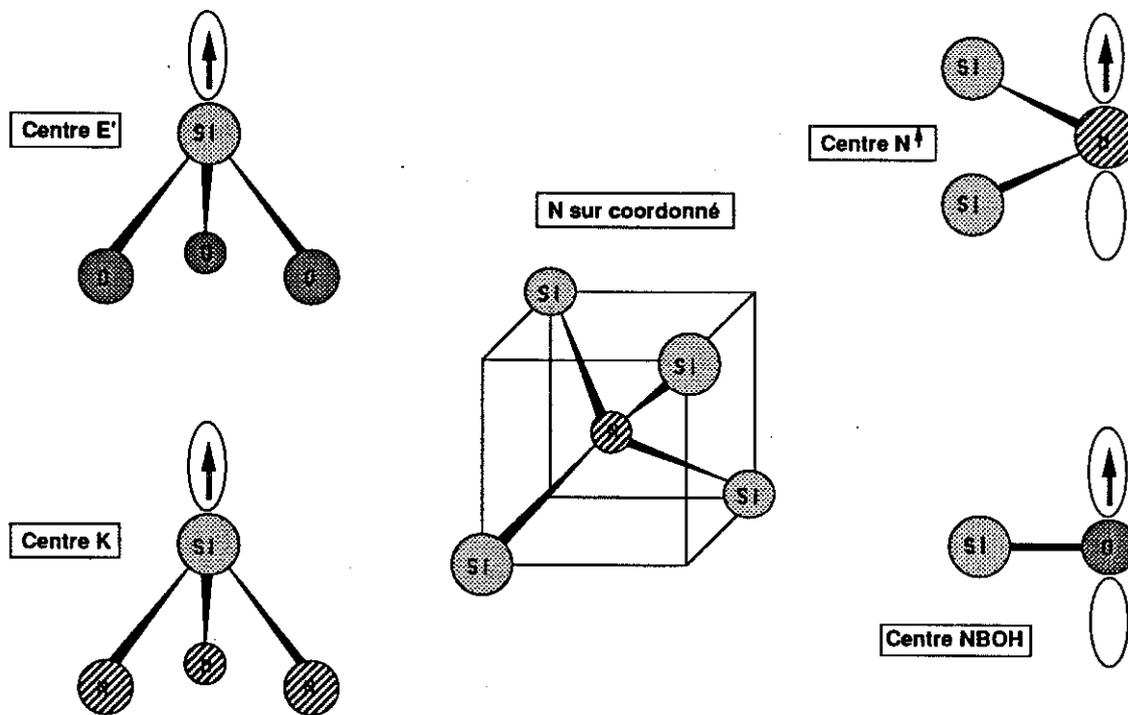


fig. 73 : Nature des 5 types de défauts identifiés dans nos Oxynitrides de Silicium.

Les spectres de RPE obtenus par Yount et al. [48] sur des Oxynitrures de Silicium illuminés en lumière VUV sont très semblables aux nôtres. Pour leur matériau riche en Oxygène ($O/(O+N) = 0,76$), le centre N^\uparrow apparaît et on retrouve également, au centre du spectre, le signal complexe composé de plusieurs raies. En jouant sur les paramètres d'acquisition des spectres (en l'occurrence la puissance micro-onde), ils mettent en valeur l'une des composantes du signal complexe qui s'avère être une seconde raie triple. La position de la raie centrale est cette fois $g = 2,0008$ et l'écart entre les deux petites raies hyperfines est de 33 G. Dans la littérature concernant la Silice irradiée [33,42,157] par rayons X, rayons γ , LASER VUV, irradiation plasma etc..., ce même type de raies a été observé mais avec une position centrale différente située à $g = 2,004$. Dans ce cas, le signal est généralement attribué à un atome d'Azote "sur-coordonné" (fig. 73), c'est-à-dire formant quatre liaisons avec le Silicium au lieu de trois [147,148]. Yount et al. [48] pensent que, malgré la différence entre les facteurs g , le signal qu'ils observent dans les Oxynitrures correspond aux défauts de type Azote "sur-coordonné". La différence d'environnement local autour de l'Azote décalerait la position centrale de la raie.

Sur les spectre de RPE sous obscurité ou sous éclaircissement Xénon, nous n'avons jamais identifié de raie qui puisse être attribuée à des défauts sur l'atome d'Oxygène. Après éclaircissement Deutérium, compte tenu du signal complexe que nous obtenons, nous ne pouvons exclure cette possibilité, d'autant plus que certains indices évoquent la présence du centre nommé "NBOH" ("NonBridging Oxygen Hole Center"). Ce défaut est observé dans la Silice irradiée. Nous avons déjà vu (paragraphe 4.1.b) qu'il correspond à une liaison pendante sur l'Oxygène ne formant plus qu'une seule liaison avec le Silicium (fig.73).

Nous voyons que le catalogue des défauts possibles dans les Oxynitrures est relativement fourni. Pour choisir parmi ces possibilités, il s'agit de décomposer les signaux de RPE et d'en extraire les différentes composantes. Nous venons juste de commencer cette procédure et nous ne présentons ici que le cas d'un échantillon. Les résultats plus complets des décompositions apparaîtront dans le rapport de B. Ruf [31]. Nous avons supposé l'existence des cinq défauts que nous avons déjà évoqués dans ce chapitre (représentations regroupées sur la figure 73) :

- ◆ Le centre E' : $(O_3 \equiv Si^\uparrow)$ $g = 2,0013$ $\Delta H = 2,6$ G
- ◆ Le centre K : $(N_3 \equiv Si^\uparrow)$ $g = 2,003$ $\Delta H = 13$ G
- ◆ Le centre N^\uparrow [45,52] : $(Si_2 \equiv N^\uparrow)$ $g = 2,007$ $\Delta H = 13,5$ G écart hyperfin : 72 G
- ◆ N "sur-coordonné" [147] : $(Si_3 \equiv N^\uparrow)$ $g = 2,004$ $\Delta H = 4,5$ G écart hyperfin : 35 G
- ◆ "N B O H C" [134] : $(Si \equiv O^\uparrow)$ $g = 2,0095$ $\Delta H = 16$ G

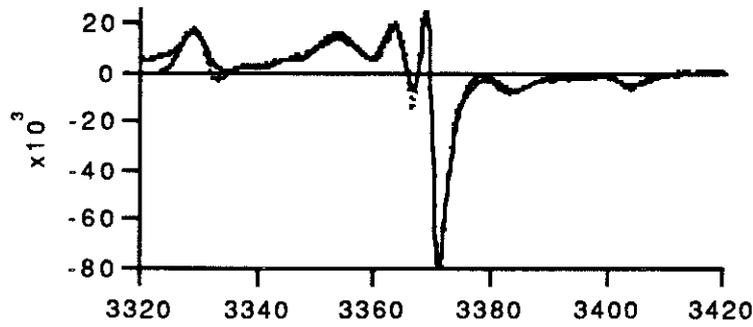
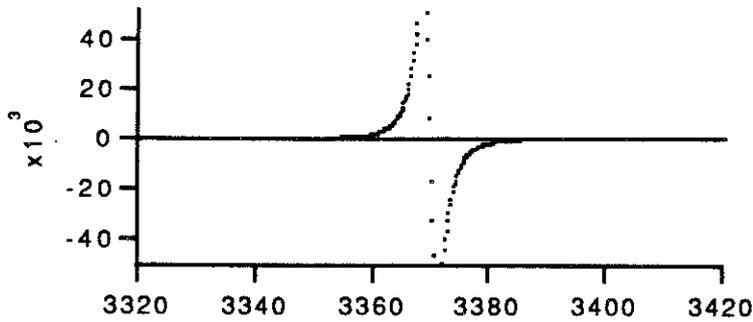


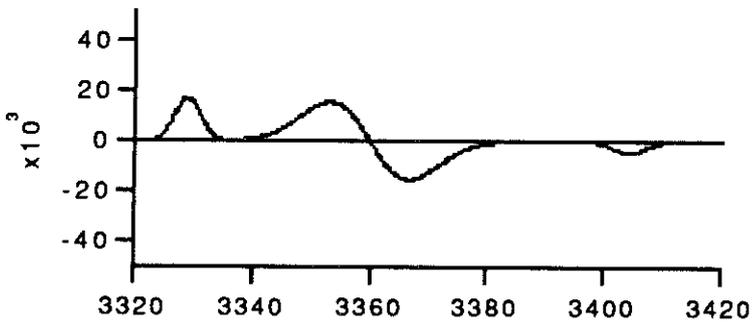
Fig. 74 :

Décomposition du spectre de RPE sous illumination Deutérium de l'échantillon D2

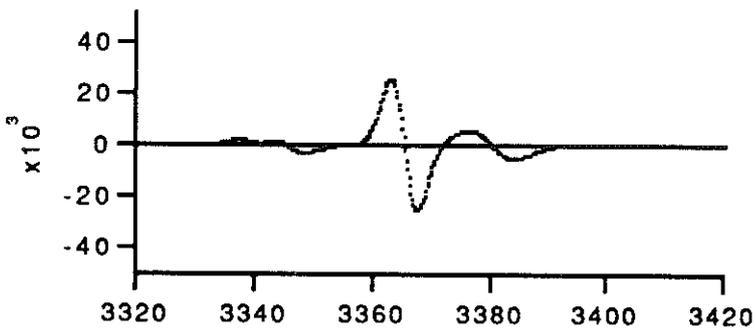
a) Spectre Expérimental (pointillés) comparé à la décomposition (traits pleins) correspondant à la somme des signaux b, c, d et e.



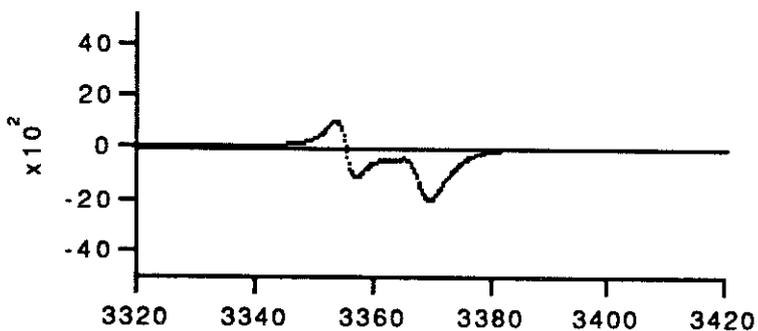
b) Raie associée au centre E'



c) Raie associée au centre N⁺



d) Raie associée au centre N "sur-coordonné"



e) Raie associée au centre NBOH (l'échelle est multipliée par 10)

Les caractéristiques des raies sont choisies en fonction des données de la littérature (essentiellement sur les matériaux de type Oxyde ou Nitrure). La figure 74 illustre la décomposition du spectre de l'échantillon D2, de composition assez proche de l'Oxyde ($O/(O+N) = 0,884$). Certains paramètres des raies ont été fixés tandis que d'autres ont pu plus ou moins varier. Le meilleur résultat de décomposition est comparé au spectre expérimental (a). Les composantes du signal total sont représentées sur les schémas b, c d et e. La décomposition est relativement bonne pour toute la partie du spectre comprise entre 3340 et 3420 G. Pour la raie la plus à gauche, située vers 3330 G, la forme de raie que nous avons choisie (une Gaussienne) ne convient pas tout à fait. Le résultat n'est pas meilleur si l'on choisit une dérivée de Gaussienne. Nous devons entreprendre des recherches plus approfondies pour connaître avec précision la fonction mathématique qui décrit correctement la forme des raies hyperfines associées à la liaison pendante sur l'Azote. Les quatre premiers schémas (a,b,c et d) sont à la même échelle ce qui permet de remarquer que les contributions des centres E', N[†] et N "sur-coordonnés" sont du même ordre de grandeur. Par contre, celle du centre NBOH est environ dix fois moins importante. Dans le cas de D2, le centre K n'apparaît pas. En effet, dans un échantillon riche en Oxygène, il existe peu d'atomes de Silicium liés à trois atomes d'Azote. Dans des matériaux plus proches du Nitrure nous obtenons une contribution du centre K.

Ces résultats de décomposition permettent de **confirmer la présence de défauts liés à l'Azote dans nos Oxynitrures de Silicium PECVD**. Ces défauts seraient des liaisons pendantes sur l'Azote *et* des centres Azotes "sur-coordonnés". L'illumination Deutérium met aussi en évidence la présence de liaisons pendantes sur le Silicium (centre E' et, pour les matériaux riches en Azote, le centre K) que nous avons déjà identifiées en RPE sous obscurité et en RPE sous éclairage Xénon.

Il est difficile de juger de l'évolution de chaque raie en fonction de $O/(O+N)$ sans avoir procédé à la décomposition de chaque spectre. Nous ne verrons que le cas de la liaison pendante sur l'Azote car les deux petites raies hyperfines sont les seules qui ne se mélangent pas aux autres composantes des spectres.

5.4.d Liaisons pendantes sur l'Azote

Pour des Nitrures de Silicium, les calculs de Robertson [144] situent l'état neutre N_2^0 de la liaison pendante sur l'Azote au bord supérieur de la bande de valence. Par contre l'état chargé négativement N_2^- se trouverait dans la bande interdite, relativement près du bord de bande de valence (fig. 70). Robertson prétend que cet état N_2^- est fortement occupé à l'équilibre. En d'autres termes, l'état normal de la liaison pendante sur l'Azote serait N_2^- , non visible en RPE car de type paramagnétique.

En 1990, Warren et al. [45] ont identifié pour la première fois le centre N^{\uparrow} dans des Nitrures et, en poursuivant leurs recherches [51,52], ils ont pu préciser la nature de ce défaut. Tout d'abord, le centre N^{\uparrow} est observé à la fois dans des Nitrures LPCVD stœchiométriques et dans des Nitrures hydrogénés PECVD riches en Azote. Pour ces derniers matériaux, les liaisons pendantes sur l'Azote ne deviennent les défauts prédominants dans la structure qu'après un recuit à 600-700°C et une illumination UV. Après ces deux traitements, les liaisons pendantes sur Silicium (centres K) ne sont par contre plus visibles. En étudiant des Nitrures $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ PECVD plus ou moins riches en Azote [51], Warren et al. précisent que les centres N^{\uparrow} n'apparaissent que pour $x > 1,3$. Pour les matériaux à $x < 1,3$ recuits et illuminés de la même façon, seuls les centres sur Silicium sont observés. Ils pensent que l'impossibilité de détecter les centres N^{\uparrow} dans les Nitrures riches en Silicium est due à un effet de structure de bande. Ils proposent le schéma de bande reporté sur la figure 75. Tant que x est petit, l'état paramagnétique N_2^0 de la liaison pendante sur l'Azote serait "noyé" dans la bande de valence. Tous les centres N^{\uparrow} seraient en permanence doublement occupés : invisibles en RPE car diamagnétiques. Par contre, pour les matériaux plus riches en Azote, le gap s'ouvre et l'état paramagnétique N_2^0 émergerait de la bande de valence. Il se situerait alors dans le gap, tout en restant très près du bord. Dans ce cas les liaisons pendantes sur l'Azote deviendraient visibles par RPE.

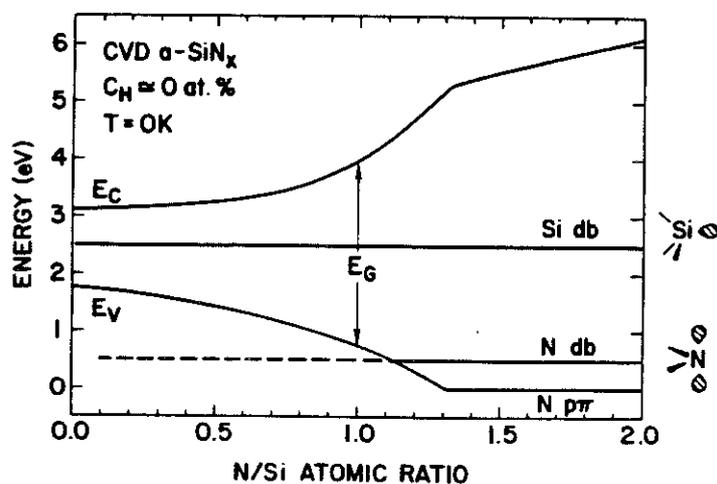


fig. 75 :

Schéma de bandes électroniques pour des Nitrures de Silicium proposé par Warren et al. [51]. Le centre paramagnétique N_2^0 émerge de la bande de valence pour les Nitrures riches en Azote. (Attention, schéma pour SiN_y sans Hydrogène).

Dans nos échantillons d'Oxynitrides, nous ne voyons apparaître le centre N^{\uparrow} qu'à partir du moment où $O/(O+N)$ est supérieur à 0,4. Du côté Nitrure, la petite raie hyperfine associée à N^{\uparrow} n'est en effet pas visible sur les spectres des échantillons D14 et D1. Deux interprétations à ce phénomène sont possibles. Soit ces deux matériaux ne renferment pas de liaisons pendantes sur l'Azote (en tout cas leur nombre est en dessous du seuil de sensibilité des mesures $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Soit la majorité des centres sont dans leur état diamagnétique N_2^- et restent invisibles en RPE. Cette deuxième possibilité revient à appliquer aux Oxynitrides les arguments que Warren et al. [51] ont développés sur les Nitrures. Pour les Oxynitrides riches en Azote, l'état N_2^0 serait situé dans la bande de valence et n'en sortirait que lorsque le gap des

Oxynitrides s'ouvre, c'est-à-dire lorsque $O/(O+N)$ est supérieur à 0,4. Mais la structure de bande complète des Oxynitrides de Silicium n'est, à l'heure actuelle, pas suffisamment connue pour pouvoir justifier ou non cette dernière hypothèse.

L'amplitude de la petite raie hyperfine à gauche des spectres de RPE passe par un maximum pour $O/(O+N)$ égal à 0,892. Le nombre de liaisons pendantes sur l'Azote est donc maximum à cette composition. Pourtant le nombre d'atomes d'Azote est relativement faible dans cet Oxynitride. Pour toute la gamme de composition, il nous semble intéressant d'étudier *la proportion* entre le nombre de centres N^\uparrow visibles et le nombre total d'atomes l'Azote [N]. Tant que nous n'avons pas réalisé toutes les décompositions de spectres, nous ne connaissons pas réellement le nombre total de centre N^\uparrow par cm^3 , mais seulement une quantité qui lui est proportionnelle (l'amplitude A de la raie hyperfine située vers 3330 G). La fraction $A/[N]$ nous donne tout de même une idée du pourcentage recherché (fig. 76). Nous pouvons remarquer qu'à partir de $O/(O+N) = 0,4$, la fraction de liaisons pendantes sur l'Azote augmente très rapidement. Elle est environ 300 fois plus importante du côté Oxyde que pour les matériaux de composition intermédiaire.

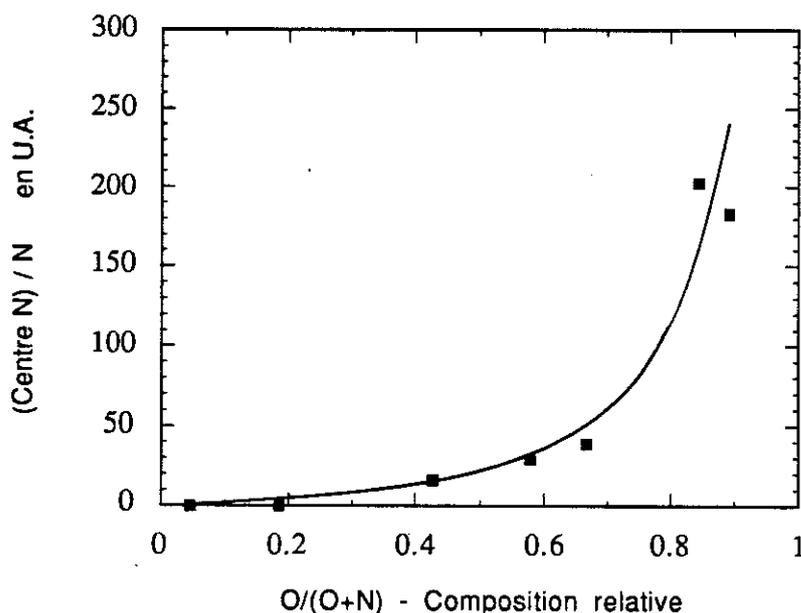


fig. 76 :

Pourcentage d'atomes d'Azote portant une liaison pendante (paramagnétique) selon la composition de l'Oxynitride.

Pour les matériaux de type Nitrure, la proportion de liaisons pendantes sur l'Azote est faible c'est-à-dire que l'Azote s'incorpore dans le réseau selon les deux configurations "normales" $N\equiv Si_3$ et $H-N=Si_2$. Lorsque la composition du matériau tend vers l'Oxyde ($O/(O+N) \rightarrow 1$), la configuration $N\equiv Si_3$ a de plus en plus de mal à s'insérer dans une structure de type Oxyde essentiellement bâtie avec des liaisons Si-O-Si ou Si-NH-Si. En d'autres termes, plus l'environnement ressemble à un Oxyde, plus les atomes d'Azote qui ne forment pas une

liaison N-H sont en situation "défavorable" ; ils ont du mal à satisfaire toutes leurs liaisons. Ainsi, la probabilité de formation de liaisons pendantes sur l'Azote augmente du côté Oxyde.

Dans les matériaux à deux composés de type a-Si:H, la formation des défauts est liée à une fluctuation aléatoire des distances atomiques et des angles de liaisons. Dans les Oxynitrures de Silicium, matériaux à quatre composés, cette statistique aléatoire ne s'applique pas. En effet, nous avons vu que les liaisons pendantes sur Silicium se créent préférentiellement sur des atomes en liaison Si-Si. Et nous venons de montrer que les défauts sur l'Azote ont tendance à exister lorsque leur présence n'est pas naturelle du point de vue de la structure de l'Oxynitrure.

5.4.e Effet de la dilution à l'Hélium

Du point de vue du nombre des centres paramagnétiques observés sous illumination Xénon ou Deutérium, nous pouvons dire que les échantillons préparés sous dilution à l'Hélium ne présentent pas de différence avec ceux préparés sans dilution. Ceci reste valable quelque soit le taux de dilution compris entre 100 et 314.

Les types de défauts révélés par les éclaircissements sont les mêmes avec ou sans dilution Hélium. Ce n'est que sous éclaircissement Deutérium (échantillons D29 et D30) que l'on peut envisager de légères différences dans la proportion de chaque type de défauts (fig. 64 et 65). La petite raie hyperfine bien visible à l'extrême gauche des spectres paraît en effet plus prononcée dans le cas des échantillons de la série "Dilués Hélium". Dans ce cas, le nombre de liaisons pendantes sur l'Azote serait plus élevé. Mais les écarts sont peut-être simplement dûs au léger décalage de composition entre les échantillons. Nous devons attendre les résultats des décompositions pour être plus précis sur la question.

6 Défauts et propriétés électriques

Dans cette partie, nous cherchons les éventuelles corrélations entre les mesures de RPE et les mesures électriques. En d'autres termes, la question que nous nous posons est la suivante : comment et dans quelles conditions les défauts de structure visibles en RPE sont-ils électriquement actifs ?

Les mesures électriques ont été effectuées par P. Debenest du laboratoire de IMEC (Leuven-Belgique) sur des Oxynitrides provenant de leur propre fabrication. Leurs conditions de fabrication sont très semblables aux nôtres et les mesures de composition ont permis de vérifier que les matériaux issus des deux laboratoires sont comparables. Nous ne rapportons ici que les principaux résultats de leur étude.

Les mesures C(V) sont réalisées en appliquant un faible champ électrique (inférieur à 10^6 V/cm) sur la grille en Aluminium. Elles donnent accès à la **quantité Q_f de charges fixes équivalentes** ramenées à l'interface $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ / c-Si. Q_f est donc exprimée en unité de surface (cm^{-2}). Pour comparer les quantités de charges fixes aux densités de défauts mesurés par RPE, nous avons besoin de la densité de charge par unité de volume ρ (cm^{-3}). Elle est déduite [30] de la valeur de Q_f par la relation (où e est l'épaisseur de la couche en cm) :

$$Q_f (\text{cm}^{-2}) = 2 \cdot \frac{\rho (\text{cm}^{-3})}{e}$$

Pour toute la gamme de composition, Q_f est positive. En moyenne elle est comprise entre 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} . Ce niveau correspond environ à celui des défauts paramagnétiques mis en évidence sous éclairage Xénon. Alors les charges électriques positives correspondent probablement aux liaisons pendantes sur Silicium dans leur état Si_3^+ . En d'autres termes, sous l'effet de la tension négative appliquée sur la grille en Aluminium de la capacité (système en condition de bandes plates), l'état d'occupation des liaisons pendantes sur Silicium est Si_3^+ .

Comme l'illumination avec la lampe Deutérium nous révèle que la densité de défauts est en fait 10 à 15 fois plus haute, nous pouvons en conclure que les mesures standard C(V) ne mettent pas en jeu tous les défauts de la structure. Pour charger tous les pièges électriques, il faudrait appliquer des tensions plus importantes sur l'isolant c'est-à-dire se placer en condition de contraintes électriques. Cette expérience n'a pas été réalisée par le laboratoire de IMEC dans le cadre du projet ESPRIT. Par contre, des mesures électriques sous flux lumineux [140,149] ont déjà montré que le nombre de défauts n'est pas entièrement révélé par des mesures C(V) standard. Pour des Nitrures de Silicium PECVD riches en Azote, Kanicki et al. [140] montrent que le décalage vers des valeurs négatives de la tension de bande plate est 3 à 4 fois plus important si la génération de charges positives dans l'isolant est assistée par une énergie

lumineuse. De leur côté, Kapoor et al. [149] réalisent des mesures $I(V)$ sur des couches de Nitrures et d'Oxynitrures de Silicium LPCVD intégrées dans des dispositifs MNOS. Pour ces mesures, ils favorisent l'injection des électrons de la grille d'Aluminium vers l'isolant à l'aide d'une source lumineuse. Dans ce cas aussi, la quantité de défauts dénombrés est plus importante qu'avec les mesures $C(V)$ traditionnelles.

L'ensemble de ces résultats nous amènent à conclure que, sous champ électrique faible, les défauts sur l'Azote ne participent pas au phénomène de piégeage, seules les liaisons pendantes sur le Silicium sont concernées.

Les mesures de transport sont aussi en relation avec les défauts contenus dans les Oxynitrures. P. Debenest [29] montre que le mécanisme dominant dans le processus de transport des charges n'est pas le même sur toute la gamme de composition des Oxynitrures :

♦ Du côté Nitrure, tant que $O/(O+N) < 0,4$, le mécanisme de transport est de type Poole-Frenkel (conduction par trou). Dans les Nitrures de Silicium, on a l'habitude de rencontrer un mécanisme de transport de type Poole-Frenkel. Ce mécanisme, assisté thermiquement, met en jeu l'état N_2^- de la liaison pendante sur l'Azote. Cet état qui se trouve dans le gap, légèrement en dessus du bord de bande de valence, constitue un piège pour les trous. Par conséquent, **pour les Oxynitrures de rapport de composition $O/(O+N) < 0,4$, le mécanisme de transport nous indique la présence de liaisons pendantes sur l'Azote.** Les mesures de RPE sous lumière ne nous avaient pas permis de répondre de manière certaine à cette question.

♦ Pour $O/(O+N) > 0,4$, la conduction est de type Fowler-Nordheim. Le mécanisme mis en jeu est le passage par effet tunnel des électrons, du niveau d'énergie de Fermi du métal jusqu'à la bande de conduction de l'isolant, par l'intermédiaire de pièges à électrons situés dans le gap de l'isolant. Ces pièges pourraient être les liaisons pendantes sur Silicium dans leurs états Si_3^+ .

Nous expliquons le changement de type de conduction par l'ouverture du gap des matériaux à $O/(O+N) = 0,4$. Lorsque le gap augmente, le niveau N_2^- de la liaison pendante sur l'Azote s'élève en énergie et s'éloigne du bord de la bande de valence. Le processus Fowler-Nordheim, à travers les états Si_3^+ situés assez haut en énergie, devient dominant par rapport au processus Poole-Frenkel.

7 En résumé

Les mesures de RPE traditionnelles (sous obscurité) révèlent la présence de liaisons pendantes sur des atomes de Silicium dont la densité est comprise entre $5 \cdot 10^{16}$ et 10^{18} cm^{-3} . Les liaisons Si-Si, pourtant en faible quantité dans nos Oxynitrures, sont à l'origine de la création de ces défauts. Ces mesures ne permettent pas d'observer tous les défauts contenus dans la structure des Oxynitrures.

Les mesures de RPE après illumination des échantillons par les lampes Xénon et Deutérium mettent en évidence de nouveaux défauts. Dans les deux cas, la production de centres paramagnétiques par éclairage est un processus réversible (retour au niveau initial après 3 heures de recuit à 380°C).

Avec la lampe Xénon (1eV-5,7eV), la densité observée est environ 10 fois plus importante qu'avant éclairage pour les échantillons de gap inférieur à 5,9 eV ($O/(O+N) < 0,4$). Pour des matériaux de gap plus important, cette lampe n'a pas d'effet. La nature des défauts est la même qu'en RPE sous obscurité, à savoir des liaisons pendantes sur le Silicium.

Avec la lampe Deutérium (7,7eV-9,7eV), la quasi-totalité des défauts ponctuels de structure des Oxynitrures sont révélés. Pour toute la gamme de composition, leur densité totale s'élève à environ 10^{19} cm^{-3} . Nous observons des liaisons pendantes sur le Silicium mais également des défauts sur l'Azote. Les premiers résultats des décompositions des spectres de RPE annoncent qu'il s'agit de liaisons pendantes sur l'Azote et de centres Azote formant quatre liaisons avec le Silicium au lieu de trois.

De manière générale, les défauts se forment dans des régions où la micro-structure interne des Oxynitrures est sous contrainte, c'est-à-dire lorsque l'environnement local n'est pas favorable à la formation de certaines liaisons.

**Synthèse
et Conclusion**

Nous avons préparé des couches d'Oxynitride de Silicium à partir des trois gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 . La technique PECVD nous a permis de travailler à la température modérée de 380°C . Pour incorporer plus ou moins d'Azote et d'Oxygène, nous avons joué sur le rapport de débits gazeux $R_1 = \frac{\text{N}_2\text{O}}{\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3}$ et nous avons obtenu une série de matériaux hydrogénés dont la composition évolue progressivement du Nitrure à l'Oxyde de Silicium, c'est à dire dont le rapport de composition $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ varie de 0 à 1. Certains dépôts ont été réalisés en présence d'un gaz diluant (l'Hélium). Les propriétés des matériaux obtenus dans ces conditions sont pratiquement les mêmes que dans le cas où les gaz de préparation ne sont pas dilués. Seule la vitesse de croissance est nettement affectée : elle diminue au fur et à mesure que la dilution augmente ($\approx 50\%$ de réduction pour un taux de dilution $\text{He}/\text{SiH}_4 = 314$).

Du point de vue de la composition et de l'arrangement interne des liaisons, les principales caractéristiques des Oxynitrides que nous avons déposés sont les suivantes :

- ◆ La concentration se situe vers 10^{23} atomes/ cm^3 du côté Nitrure et diminue d'un facteur 2 pour les Oxynitrides riches en Oxygène.
- ◆ La proportion de Silicium est la même pour toute la gamme de composition ($\approx 27\%$).
- ◆ La proportion d'Hydrogène est stable ($\approx 25\%$) tant que $\text{O}/(\text{O}+\text{N}) < 0,4$. Au delà de cette valeur, elle décroît régulièrement et n'atteint que 4% pour les matériaux les plus oxydés.
- ◆ L'Hydrogène s'incorpore sous la forme de liaisons N-H.
- ◆ Les liaisons dominantes sont Si-O et/ou Si-N et/ou N-H.
- ◆ Du fait de la présence de l'Hydrogène sur l'Azote, même les matériaux les plus riches en Azote n'ont jamais une structure proche du Nitrure. En effet, les unités structurales N-Si₃ typiques du Nitrure sont toujours en dessous du niveau de l'Oxynitride "idéal" sans Hydrogène.
- ◆ Pour $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ supérieur à 0,4, la structure des Oxynitrides ressemble à celle d'un Oxyde car les nombreux groupements Si-NH-Si du réseau sont, d'un point de vue structural, équivalents aux groupements Si-O-Si.

Comme nous pouvions nous y attendre, la composition atomique de chaque matériau (quantité de Si, N, O et H incorporés) régit l'ensemble de ses propriétés. Mais l'étude que nous avons menée permet de préciser les mécanismes d'influence de la composition. C'est en fait l'arrangement interne des liaisons entre atomes qui se modifie lorsque la composition change. Les structures locales associées à chaque valeur de $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ ne répondent pas à des lois aléatoires mais sont étroitement liées à la chimie des atomes proches voisins. Cependant, cet effet d'ordre chimique ne joue qu'à faible distance et, dans l'ensemble,

les matériaux sont des structures désordonnées (amorphes). Ces conclusions découlent des modèles FEM, RBM et CO que nous avons développés sur les Oxynitrides.

La structure des bandes électroniques des isolants Oxynitrides est gouvernée par la nature des liaisons atomiques. Les modèles théoriques ont montré comment la proportion relative d'Azote et d'Oxygène détermine la valeur du gap optique qui évolue entre 5,6 et 8,8 eV. Les orbitales N_{2p} et O_{2p} non liantes sont directement impliquées car elles dominent le haut de la bande de valence. On explique très bien l'ouverture du gap qui se produit à $O/(O+N) = 0,4$ ainsi que l'apparition du palier d'absorption optique situé entre 7 et 8 eV que nous avons observée expérimentalement sur des Oxynitrides riches en Oxygène.

La composition agit aussi sur d'autres propriétés macroscopiques que nous avons peu (ou pas) mentionnées dans ce mémoire, mais qui ont été étudiées dans le cadre du projet ESPRIT (DESON) :

- ◆ **Les contraintes mécaniques** [PPR2], de nature compressive, sont importantes du côté Nitrure (≈ 1 GPa) tandis qu'elles sont faibles du côté Oxyde ($\approx 0,1$ GPa). La transition se produit à $O/(O+N) \approx 0,4$, c'est-à-dire lorsque l'Oxynitride adopte une structure de type Oxyde.
- ◆ **L'indice optique** (évoluant de 1,9 à 1,48) et la **permittivité relative** (diminuant de 5,7 à 4) sont étroitement liés à l'incorporation d'Azote et d'Oxygène et, dans une moindre mesure, à la quantité d'Hydrogène.
- ◆ **Le régime de transport** est de type Poole-Frenkel du côté Nitrure et de type Fowler-Nordheim pour les matériaux riches en Oxygène, plus précisément dès que $O/(O+N)$ est supérieur à 0,4. Nous avons attribué cette transition au changement de la structure de bande des Oxynitrides (ouverture du gap).

Nous voyons que la proportion relative des liaisons prédominantes Si-O, Si-N et N-H impose une grande partie des caractéristiques des Oxynitrides. Cependant, certaines propriétés ne sont pas directement liées aux liaisons naturelles de la structure mais plutôt aux sites défectueux qui apparaissent ponctuellement. Les caractéristiques électriques, comme la densité des charges fixes, dépendent de la densité des pièges contenus dans l'isolant.

Les études de RPE, qui ont constitué notre principal centre d'intérêt, ont donné des informations sur les "accidents" locaux de la microstructure des Oxynitrides. Les mesures de RPE à basse température, réalisées sur des matériaux n'ayant subi aucune illumination après dépôt, ont donné des résultats difficiles à exploiter. En effet, l'épaisseur des couches d'Oxynitrides est très faible (≈ 3000 Å) et la densité des défauts observables n'est pas élevée ($\approx 10^{17}$ cm⁻³). Les signaux que nous avons tout de même réussi à observer indiquent la présence de liaisons pendantes sur le Silicium (centre E' et centre K et

"variantes" selon la nature des proches voisins du Silicium). Ces défauts sont couramment observés dans les Oxydes ou les Nitrures de Silicium. Dans les Oxynitrures, l'environnement favorable à la création de ces défauts semble être la présence, même en faible quantité, de liaisons Si-Si.

Pour observer tous les défauts, les matériaux doivent préalablement être illuminés par des faisceaux lumineux de haute énergie (≥ 7 eV). Dans ce cas, nous en avons dénombré environ 10^{19} cm⁻³, quelle que soit la composition de l'Oxynitrure. Deux types de défauts (au moins) ont été identifiés. D'une part les liaisons pendantes sur le Silicium dont la quantité visible a augmentée sous l'effet des illuminations. D'autre part des défauts sur l'Azote qui paraissent être des liaisons pendantes *et* des atomes d'Azote liés à quatre atomes de Silicium au lieu de trois. **L'observation des défauts sur l'Azote dans les Oxynitrures de Silicium constitue un aspect original de notre travail car ils n'avaient jamais été observés dans ce type de matériaux.** Ces défauts apparaissent nettement lorsque la composition des matériaux est telle que $O/(O+N)$ est supérieur à 0,4. Les mesures électriques prévoient également leur présence dans les matériaux riches en Azote bien qu'en proportion moindre.

Dans les Oxynitrures, la formation des défauts ne répond pas à une statistique aléatoire. Il semble que le réseau soit soumis à des contraintes atomiques ponctuelles d'autant plus marquées que les liaisons chimiques entre atomes sont difficiles à réaliser. Nous avons en effet trouvé une grande proportion (relativement au nombre total d'atomes d'Azote) de liaisons pendantes sur l'Azote dans des matériaux riches en Oxygène. Nous pensons que ce phénomène est dû au fait que les groupements N-Si₃ s'insèrent difficilement dans un environnement de type Oxyde. Plus $O/(O+N)$ est proche de 1, plus les liaisons pendantes sur l'Azote sont probables. Dans les Oxynitrures que nous avons préparés, la quantité d'Hydrogène incorporée est insuffisante pour "guérir" tous ces défauts en les transformant en liaisons N-H.

L'étude de la dynamique de retour à l'équilibre des centres paramagnétiques induits par les illuminations devrait nous renseigner davantage sur la nature même des défauts de structure. Nous comptons poursuivre l'analyse, actuellement en cours [31], des signaux de RPE sous lumière à l'aide des traitements informatiques. D'une part pour vérifier la nature des défauts ponctuels présents dans les Oxynitrures. D'autres part pour parvenir à leur analyse fine et à leur dénombrement précis sur toute la gamme de composition des Oxynitrures.

Parallèlement, les modélisations de la microstructure des Oxynitrures méritent d'être approfondies. Elles permettent de comprendre plus précisément l'organisation interne du réseau amorphe et la formation des sites défectueux.

Par ailleurs, nous avons commencé à étudier le rapprochement entre les défauts visibles en RPE et les défauts électriques des Oxynitrures de Silicium. Des mesures C(V) sous

illumination, relativement faciles à entreprendre compte tenu du matériel dont nous disposons, apporteraient des informations précises sur ce sujet. Eventuellement couplées à des études de luminescence, elles permettraient notamment de situer les positions énergétiques des différents défauts dans la bande interdite de l'isolant.

Une question supplémentaire qui se pose concerne le rôle de l'Hydrogène dans la structure amorphe des Oxynitrures. Comment évoluent les propriétés d'un Oxynitrure, de rapport $O/(O+N)$ donné, si la quantité d'Hydrogène diminue ? L'Hydrogène est-il impliqué dans la passivation des défauts ponctuels ? Nous avons vu que la dilution à l'Hélium des gaz au cours de la préparation des échantillons ne nous avait pas permis de moduler la quantité d'Hydrogène incorporé dans les couches. Par contre, en utilisant le gaz N_2 au lieu de NH_3 , il est possible d'obtenir des matériaux plus denses contenant moins d'Hydrogène. Pour toute la gamme des Oxynitrures, les effets de la réduction de la quantité d'Hydrogène sur l'ensemble des propriétés physiques, et plus particulièrement sur les densités de défauts ponctuels, sont actuellement en cours d'étude au laboratoire [32].

Il a été nécessaire d'installer des débitmètres de faible capacité car ceux de 2000 sccm sont d'une précision insuffisante lorsqu'on désire amener une faible quantité d'un gaz dans l'enceinte.

Il existe également quatre lignes d'azote aux fonctions différentes :

- N₂ "carrier", MFC 1000 sccm, qui peut participer à un dépôt au même titre que les gaz précédents.
- N₂ "vide", MFC 1000 sccm, est envoyé en sortie de la chambre de dépôt pour réguler la pression à la valeur de consigne voulue, quelles que soient les pressions partielles des autres gaz. La régulation s'effectue par asservissement du MFC à une jauge de pression.
- N₂ "ballast pump", débitmètre à bille 10 litres/mn; ce gaz neutre dilue les gaz aspirés par les pompes pour en éviter la pollution (par formation de silice pulvérulente par exemple).
- N₂ "ballast fill", débitmètre à bille 20 litres/mn, est utilisé en fin de dépôt pour évacuer les gaz résiduels et casser le vide dans l'enceinte.

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 palette** 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 (fig 78). 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.

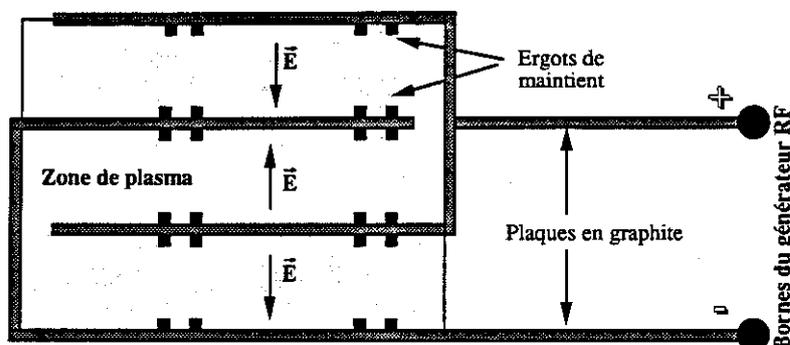


fig. 78 :

Vue en coupe du suscepteur et de ses connections au générateur de tensions radio-fréquence.

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 1000 Watt. 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.

La valeur efficace de la puissance totale du plasma est directement affichée sur l'appareil (en Watt). Les potentiomètres de réglage de cette puissance efficace agissent sur le temps pendant lequel une tension est appliquée entre les plaques du suscepteur. Comme l'illustre la figure 5, la modification du signal peut se faire :

- soit à haute fréquence, en coupant partiellement chaque créneau
- soit à basse fréquence, en ne laissant passer que des paquets de signaux (option que nous avons choisie).

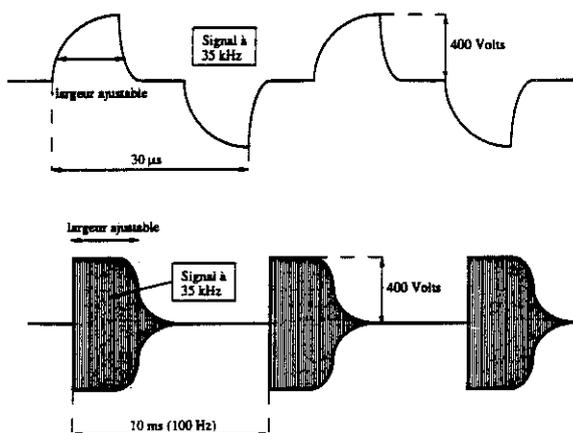


fig. 79 :

Signaux de tension appliquée aux plaques du suscepteur. Possibilités de modification pour le réglage de la puissance plasma.

7 Pilotage et contrôle des procédés

7.1 Pilotage manuel

Un coffret maintenance, très utile lors des essais ou des tests de fonctionnement, assure la commande manuelle des fonctions essentielles :

- ouverture et fermeture des vannes,
- choix des valeurs de débits gazeux,
- déclenchement du plasma et choix de sa puissance,
- régulation de la pression.

7.2 Pilotage automatique

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.

Annexe 2

Procédure de dépôts PECVD

Afin d'éviter aux futurs utilisateurs du bâti PECVD de reconstituer la procédure de dépôt à partir des nombreux tableaux de programmation, nous présentons ici le déroulement pas à pas des opérations dans le cas des Oxynitrides de silicium. Nous n'aborderons ni les problèmes de régulation de température (correction des thermocouples, profilage du four...) ni le détail des consignes de sécurité. Chaque étape correspond à un pas de programmation sur le micro-ordinateur Mypro.

pas n°00 : SiO_xN_yH_z

- Hold on: le pas est en attente d'une intervention de l'opérateur. Le Mypro configure ses entrées et sorties selon les consignes mais le temps ne se décompte pas. On engage le pas suivant en appuyant sur la touche Hold.
- N₂ envoyé au niveau des pompes - vanne (03)"Ballast pump" ouverte - tout au long de la procédure
- Définition de la température de travail

pas n°01 : Pompage primaire

- Conditional Hold : le programme reste sur ce pas tant qu'une certaine condition n'est pas remplie. Ici, tant que Pression > 2,5 Torr
- Vanne (07) de pré-pompage ouverte

pas n°02 : Pompage secondaire

- Conditional Hold : Attente tant que Pression > 0,5 Torr
- Vanne (07) de pré-pompage fermée
- Vanne (06) de pompage principal ouverte

pas n°03 : Montée en température

- montée progressive de la température jusqu'à la valeur de consigne (déjà fixée depuis le pas n°00)
- le pompage continue pour procéder au dégazage de l'enceinte. La pression descend en dessous de 10⁻⁴ mbar.

pas n°04 : Stabilisation de la température

- Hold on

- attendre que les températures en chaque zone soient correctes et stabilisées avant de poursuivre

pas n°05 : Pré-réglage du plasma

- N2 dans l'enceinte
- commande plasma activée

Le réglage de la puissance plasma est manuel (pas d'interface entre Mypro et le générateur RF). On modifie les signaux à basse fréquence sachant que la consigne affichée sur Mypro fixe seulement la forme des signaux haute fréquence.

Ce pré-réglage du plasma demande souvent à être légèrement modifié au tout début du dépôt réel car l'impédance du mélange réactif est différente de celle de N2.

pas n°06 : Nouveau pompage

- aucune arrivée de gaz dans l'enceinte
- vanne (06) de pompage principal toujours ouverte

pas n°07 : Test de fuite

- vanne (06) de pompage principal fermée
- vérifier la dérive lente de la pression. En cas de remontée brutale stopper la procédure de dépôt et rechercher les sources de fuite.

pas n°08 : Reprise du pompage

- vanne (06) de pompage principal ouverte
- pré-ouverture du débitmètre NH3

pas n°09 : Ramping sur NH3

- vanne (11) de régulation du vide activée
- ramping sur NH3 : le débitmètre s'ouvre progressivement jusqu'à ce que le débit atteigne la valeur de consigne

pas n°10 : Ouverture du débitmètre N2O

- pré-ouverture du débitmètre N2O

pas n°11 : Ramping sur N2O

- ramping sur N2O

pas n°12 : Event de SiH4

- vanne (08) de mise à l'évent de SiH4 ouverte (consigne de sécurité)
- pré-ouverture du débitmètre SiH4

pas n°13 : Faible débit de SiH4

- fermeture de la vanne (08) de mise à l'évent
- débitmètre SiH4 faiblement ouvert

pas n°14 : Ramping sur SiH4

- ramping sur SiH4
- ramping sur N2O de régulation du vide pour amener progressivement la pression à la valeur prévue pour le dépôt

pas n°15 : Stabilisation des débits gazeux

- les gaz ont atteint leur débit de consigne, quelques secondes sont nécessaires à leur stabilisation
- "Alarm & Abord on" : en cas de fluctuations anormales des paramètres (à définir), la procédure de dépôt est interrompue et le programme se dirige vers un pas d'arrêt (n°30)

pas n°16 : Dépôt

- tous les gaz circulent maintenant dans l'enceinte
- activation du plasma : le dépôt commence
- "Alarm & Abord on"

pas n°17 : Arrêt du dépôt

- arrêt du plasma
- arrêt des débits de gaz NH3, N2O et SiH4
- arrêt du chauffage du four
- "Alarm & Abord off"
- faible débit de N2 "porteur" dans la chambre pour commencer à purger

pas n°18 : Purge à l'azote

- débitmètre de N2 "porteur" ouvert
- on continue de pomper dans l'enceinte

pas n°19 : Vide cassé

- débitmètre de N2 "porteur" ouvert
- fermeture de la vanne (06) de pompage principal
- la pression dans l'enceinte remonte lentement

pas n°20 : Pression atmosphérique

- fermeture du débitmètre N2 "porteur"

- ouverture vanne (10) "ballast fill" pour fort débit de N2
- la pression s'élève alors jusqu'à la pression atmosphérique

pas n°21 : Fin

- Hold on
- fermeture vanne (10) N2 "ballast fill"
- fermeture vanne (03) N2 "Ballast pump"

pas d'arrêt n°30 :

En cas d'anomalies détectées par Mypro, le programme se dirige automatiquement vers ce pas de sécurité :

- coupure des débits des gaz réactifs
- coupure de la tension sur les plaques du suscepteur
- purge immédiate du réacteur à l'azote (vanne N2 "ballast fill" + vanne N2 "Ballast pump" + vanne de pompage principal ouvertes)

Annexe 3

Aspects Expérimentaux de RPE

1 Généralités

1.1 Principe du spectromètre

Nous décrivons ici le principe d'un spectromètre de RPE à l'aide de la figure 80.

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.

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, $h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$, l'échantillon absorbe l'énergie de l'onde incidente. L'impédance de bout de ligne change, l'adaptation n'est plus réalisée et une partie de la puissance incidente est réfléchiée vers le détecteur (fig. 81).

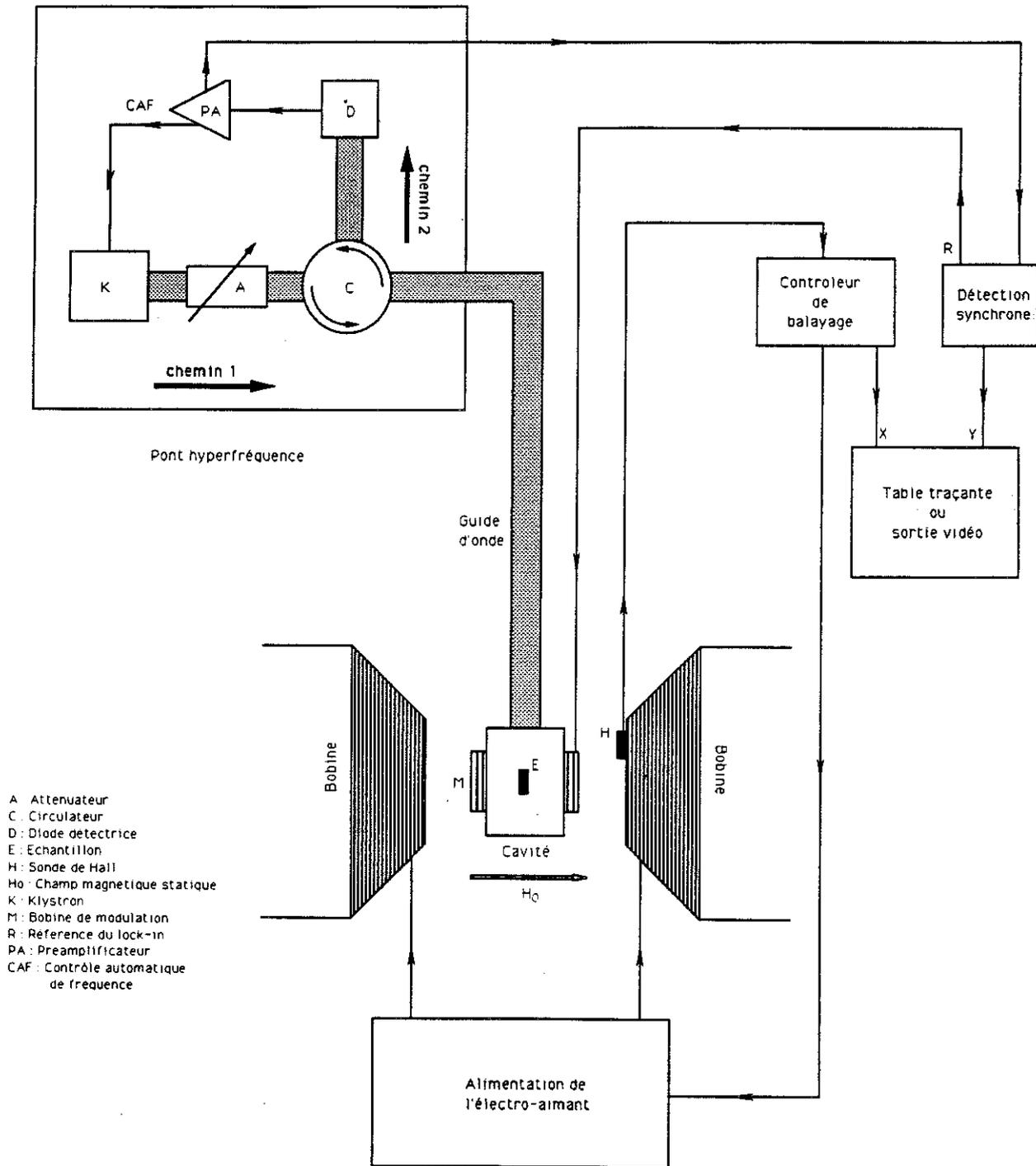


fig. 80 : Principe du spectromètre de RPE.

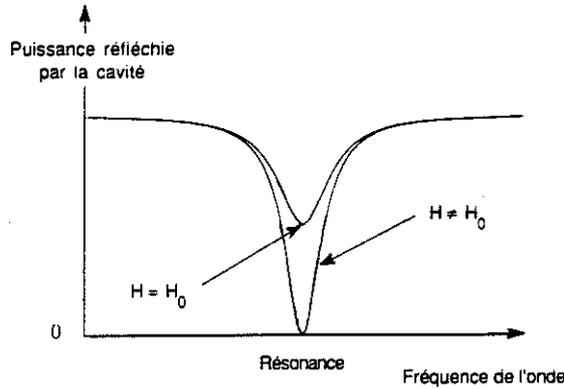


fig. 81 :

Puissance réfléchi par la cavité de RPE. Adaptation des impédances : $H = H_0$.

1.2 Modulation du champ statique \vec{H}_0

Pour augmenter la sensibilité du spectromètre, on module le champ statique \vec{H}_0 par un champ sinusoïdal \vec{H}_{mod} à fréquence élevée ($f_m=100$ KHz) colinéaire à \vec{H}_0 . On détecte ensuite le signal de RPE à l'aide d'une détection synchrone (en anglais "lock-in") fonctionnant à la fréquence f_m . Les trois champs magnétiques présents au niveau de la cavité sont représentés sur la figure 82.

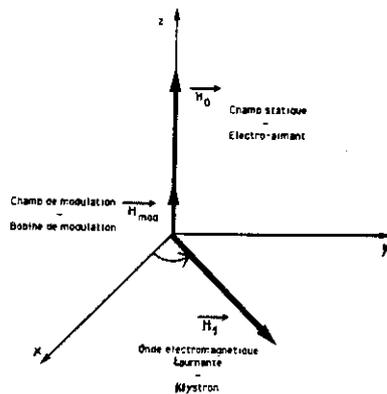


fig. 82 :

Champs magnétiques présents au niveau de la cavité résonnante.

Avec cette méthode de modulation, on observe la dérivée du signal d'absorption de l'échantillon. Un spectre typique de RPE est symbolisé sur la figure 83.

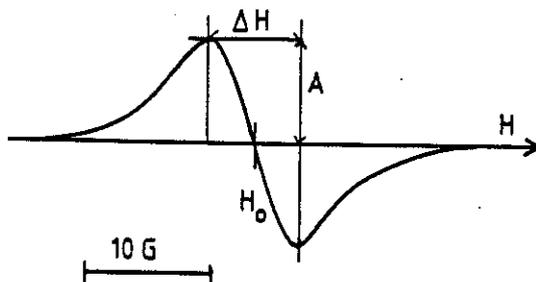


fig. 83 :

Dérivée de l'absorption du signal
Cas d'une raie simple de forme Lorentzienne.
Définition des paramètres de la raie : A : amplitude, ΔH : largeur, g : position centrale.

1.3 Travail sur poudres ou à basse température ?

L'épaisseur des couches d'Oxynitrures que nous allons étudier est très faible (quelques milliers d'Angström). 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, à priori, peu de défauts de structure. C'est du moins l'une des propriétés que l'on attend dans un objectif d'applications technologiques.

Pour pallier ce problème des faibles signaux, une des solutions consiste à retirer les couches de leur substrat et à agglomérer le matériau sous forme d'une poudre. La quantité d'Oxynitrures par unité de volume est alors nettement augmentée, le signal de RPE en est d'autant plus intense. Mais cette méthode présente des inconvénients. Elle demande tout d'abord de considérer les matériaux en poudre comme identiques aux matériaux en couche. Cette hypothèse néglige les éventuels phénomènes d'interface notamment entre le film mince et le substrat. Par ailleurs, l'obtention de poudre n'est pas toujours facile. Soit la couche adhère assez peu à son substrat et l'on peut espérer la décoller par simple effet mécanique. Soit il faut réaliser une attaque chimique du substrat de manière sélective, c'est à dire sans altérer le film. Dans le cas de nos matériaux déposés sur Silicium, l'adhésion est bonne et les solutions chimiques de gravure du Silicium attaquent aussi les Oxynitrures. Dans le présent travail, nous n'avons pas entrepris la réalisation des poudres. Ce projet est en cours de réalisation sur les couches que nous avons déposées sur des feuilles de molybdène et d'acier inox.

Une autre méthode pour obtenir un signal de RPE plus significatif consiste à travailler à basse température. L'abaissement de la température a au moins deux effets :

- * la différence de population entre les deux niveaux Zeeman augmente (loi de Boltzmann), l'intensité des raies de RPE est alors plus forte [150].
- * les interactions spin-réseau diminuent avec la température, les temps de relaxation sont plus longs. Les raies mesurées sont par conséquent plus fines et les signaux mieux définis. (Mais nous allons voir que ces pics de résonance saturent alors à des puissances relativement faibles.)

Les premiers essais à température ambiante (sur des échantillons n'ayant pas subi de traitement après le dépôt) n'ont pas donné de résultats, tandis que des mesures à basse température, pour lesquelles le rapport signal/bruit est meilleur, ont permis de détecter des signaux de RPE. Nous avons ainsi adopté la méthode des basses températures. La température standard de travail que nous avons choisie est de 40 K. Certaines mesures ont été effectuées à 10 K ce qui ne semble pas améliorer de façon notable la qualité des signaux.

2 Caractéristiques du spectromètre utilisé

Les expériences de RPE relatées dans ce rapport ont été menées sur le spectromètre Bruker ESP 300 du LEPES. Nous en décrivons ici les spécificités.

2.1 Les champs magnétiques

Le champ magnétique créé par l'électro-aimant peut varier de 0 à 7 KG. Un dispositif de balayage assure sa variation linéaire au cours du temps.

Pour satisfaire à la condition de résonance $h\nu = g \cdot \beta \cdot H_0$, avec H_0 de l'ordre de quelques KiloGauss, l'onde électromagnétique \vec{H}_1 envoyée par le klystron doit être du domaine des hyperfréquences (ou micro-ondes), typiquement $\nu = 9,5$ GHz (bande X). La puissance hyperfréquence est variable de $0,5 \mu\text{W}$ à 200 mW . En utilisant la relation H_1 (Gauss) $\propto \sqrt{P}$ (Watt), cette variation correspond à un champ magnétique tel que : $0,7 \text{ mG} < H_1 < 450 \text{ mG}$.

2.2 La cavité résonnante

La cavité résonnante est de forme parallélépipédique et de type TE_{102} , ce qui définit la géométrie des lignes de champ en son sein (Fig. 84). Le champ magnétique \vec{H}_1 de l'onde hyperfréquence est vertical et maximum au centre de la cavité. Deux bobines sont disposées de chaque côté de la cavité de façon à créer la modulation à 100 KHz.

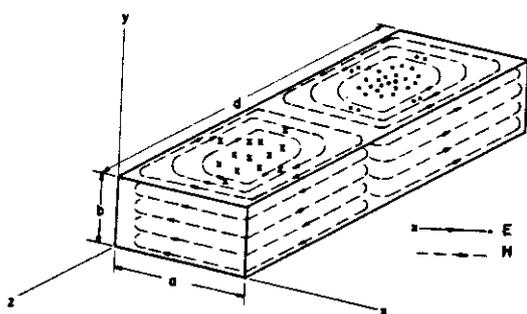
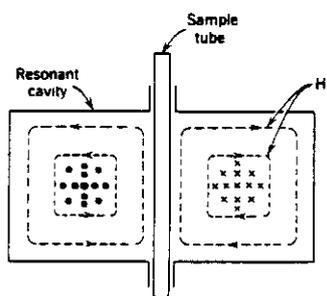


fig. 84 :

Lignes du champ électromagnétique régnant dans une cavité résonnante rectangulaire de type TE_{102} .



Un trou latéral (iris), percé dans la cavité, permet à l'onde hyperfréquence de pénétrer. En obstruant plus ou moins cet iris, on réalise l'adaptation d'impédance entre le système cavité/échantillon et le guide d'onde.

La fréquence de résonance de la cavité est comprise entre 9,3 et 9,5 Ghz. Pour que la cavité puisse constamment fonctionner à cette fréquence, un contrôleur automatique de fréquence (C.A.F.) réalise une contre-réaction sur le klystron. Il corrige sans cesse la fréquence du klystron de telle sorte qu'elle soit toujours égale à la fréquence de résonance de la cavité.

La cavité est percée d'un trou cylindrique vertical qui permet le passage de l'échantillon et éventuellement d'un cryostat intérieur.

2.3 Le cryostat

Pour les mesures à basse température, l'échantillon est placé dans un cryostat à flux d'hélium Oxford Instruments ESR 900.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple (Au Fe-Chromel). L'une des soudures (la soudure froide) est placée dans le flux d'hélium, tout près de l'échantillon, tandis que l'autre (la soudure chaude) plonge dans un bain d'azote liquide (température de référence de 77 K).

Une fois le débit d'hélium fixé, un régulateur de température programmable permet de refroidir ou réchauffer l'échantillon à des vitesses contrôlées et de stabiliser la température à la valeur désirée. La régulation se fait en envoyant plus ou moins de courant dans des résistances chauffantes placées près de l'échantillon. La gamme des températures possibles se situe entre 2 K et 300 K, avec une stabilité de 0,1 K.

2.4 Le porte-échantillon

Une canne en plexiglass de 4 mm de diamètre est utilisée pour introduire les échantillons dans la cavité de RPE (le diamètre maximum disponible étant de 5 mm). Au départ, le système consistait en une canne terminée par un méplat sur lequel l'échantillon (15x4x0,5 mm) était maintenu à l'aide de graisse à vide. Mais lorsqu'elle est irradiée, cette graisse fournit un important signal RPE. C'est pourquoi nous avons préféré un système de pince permettant de ne pas salir nos échantillons.

3 Paramètres d'acquisition des spectres de RPE

3.1 La puissance de l'onde hyperfréquence

On pourrait à priori penser qu'il suffirait d'augmenter la puissance micro-onde pour favoriser l'absorption résonnante et ainsi faciliter son observation mais cela n'est pas le cas. Nous avons vu que l'absorption de photons $h\nu$ par le système de spins tend à égaliser les populations des deux niveaux Zeeman, tandis que les processus thermiques tendent à ramener l'écart des populations à leur niveau d'équilibre. Si la puissance est suffisamment forte pour que les populations deviennent rapidement équivalentes, la possibilité d'absorption atteint sa limite. Cela se traduit par la **saturation** du signal de RPE.

Les processus thermiques qui contrent le phénomène de saturation, sont d'autant plus lents que la température de travail est faible. Par conséquent, la puissance de saturation est plus faible à basse température.

Autant que possible, il s'agit pour nous de travailler en dessous de la saturation c'est à dire dans la zone où l'absorption est proportionnelle à la racine carrée de la puissance. Mais nous nous heurtons à un problème. Toutes les raies d'absorption de RPE ne saturent pas à la même puissance. Tout dépend des temps de relaxation relatifs à chaque type de défauts. Par exemple, à température ambiante, la raie étroite associée aux centres E' (voir définition dans le texte principal) sature vers 0,2 mW [133] tandis que celle du centre K sature vers 2 mW [133]. Par contre, les défauts de type liaisons pendantes sur l'Azote ont des temps de relaxation bien plus rapides et les raies de RPE ne sont pas saturées à 200 mW [45]. Les signaux correspondant aux centres NBOH ne se saturent pas facilement non plus.

Dans notre cas, malgré la basse température de mesure, si nous travaillons avec une puissance trop faible, les raies larges sont noyées dans le bruit. Par exemple, pour les mesures de RPE sous obscurité (échantillons non traités), aucune raie n'apparaît sur les spectres que nous avons enregistrés à 1 μ W. Même la raie étroite du centre E' qui n'est pas saturée à cette puissance n'émerge pas du bruit. Par contre, avec une puissance de 0,1 mW nous voyons apparaître un signal bien que sa qualité soit encore très médiocre car le rapport signal/bruit reste faible.

Finalement, nous avons préféré travailler à une puissance de 0,1 mW pour toutes les mesures RPE sous obscurité.

Lorsque les échantillons ont subi des illuminations, le niveau du signal est beaucoup plus haut. Les mesures à 1 μ W sont alors exploitables et nous avons pu observer la raie étroite associée au centre E'. Par contre les raies plus larges ne sont toujours pas visibles à cette puissance. L'idéal serait d'effectuer systématiquement deux mesures. L'une à faible puissance

pour estimer la contribution des défauts qui présentent de longs temps de relaxation. L'autre à plus forte puissance pour mettre en valeur les autres raies du signal. Dans ce cas nous multiplions par deux le nombre de mesures à effectuer. Comme les temps de mesures sont longs et le nombre de mesures déjà important, nous avons préféré ne pas adopter cette solution. Nous avons choisi une puissance de 0,1 mW, ce qui permet d'observer simultanément l'ensemble des raies tout en sachant que la contribution du centre E' est sous-estimée. En comparant avec les mesures à 1 μ W, nous avons constaté que le facteur de sous-estimation pour le centre E' est de l'ordre de 4. Alors, pour cette raie, nous apporterons systématiquement une correction (x 4) sur le nombre de centres paramagnétiques.

3.2 La modulation d'amplitude

La fréquence de modulation est fixée pour toutes nos mesures à 100 Khz. L'amplitude de modulation H_{mod} est par contre variable et nous allons tout de suite voir qu'il faut la choisir de manière convenable en fonction du signal que nous voulons observer.

Dans un premier temps, l'augmentation de la modulation provoque un accroissement de l'intensité A du signal mais aussi du niveau de bruit. Puis, si l'on continue d'augmenter l'amplitude de la modulation, de telle sorte que H_{mod} soit supérieure à la largeur réelle ΔH de la raie observée, l'intensité du signal sature et finit même par décroître. Simultanément, la largeur de la raie peut être affectée par le choix de l'amplitude de modulation. Dès que $H_{\text{mod}} > \Delta H$, la raie commence à s'élargir.

En résumé, pour observer une raie de largeur réelle ΔH dans de bonnes conditions, il faut choisir l'amplitude H_{mod} de modulation tel que : $H_{\text{mod}} < \Delta H$.

Dans notre cas, nous avons choisi en moyenne une modulation d'amplitude de 3 G. Les raies de largeur inférieure à 3 G seront légèrement aplaties mais des mesures à 1 G nous ont montré que l'erreur est négligeable. Encore une fois, l'idéal serait d'effectuer des mesures à modulation d'amplitude variable selon les raies des spectres que l'on veut privilégier.

3.3 Temps de conversion et constante de temps

* Un convertisseur analogique / numérique échantillonne le signal de RPE sur 1024 points. Un certain laps de temps entre deux mesures est nécessaire pour stabiliser les digits de la valeur convertie. On peut choisir la valeur de cet intervalle de temps (appelé temps de conversion) entre 0,3 ms et 2,6 ms. En fonction de ce choix, les données sont conservées avec une précision plus ou moins grande s'étalant de 9 bits à 22 bits. Il n'est pas forcément nécessaire de convertir sur un grand nombre de digits d'autant plus que ceci demande beaucoup de temps. Tout dépend de l'amplitude des signaux à mesurer et du niveau de bruit. Si les

derniers digits de la mesure correspondent au bruit, les prendre en compte n'augmente pas la précision.

* Lorsqu'un signal de résonance sort du système de détection synchrone, il contient encore un niveau de bruit considérable. Une grande partie de ce bruit est éliminée en passant à travers un filtre basse-bas. Le signal filtré est ensuite envoyé dans le convertisseur analogique / numérique. Au filtre basse-bas, on associe une constante de temps τ qui est une mesure de sa fréquence de coupure ($1/\tau$). Le filtre ne laisse correctement passer que les fréquences bien inférieures à $1/\tau$. Considérons maintenant le temps de balayage t_0 d'une raie de RPE qui correspond à une variation ΔH du champ magnétique. Afin de ne pas déformer, voire supprimer, le signal que l'on veut filtrer, la constante de temps du filtre doit être nettement inférieure à t_0 .

Pour nos acquisitions, nous avons choisi un temps de conversion :

$$t_{\text{conv}} = 655 \text{ ms}$$

Un passage, soit 1024 points, est alors réalisé en 671 secondes (environ 11 minutes). Nous balayons le champ sur une fenêtre de 100 Gauss. Nous allons observer des signaux dont la largeur ne sera pas inférieure à 0,5 Gauss. Le temps de conversion détermine le temps de balayage de cette raie : $t_0 = 3,35 \text{ sec}$. Pour respecter la condition énoncée précédemment, nous choisissons : $\tau \approx t_0 / 10$. Compte tenu des valeurs disponibles sur le spectromètre, nous fixons finalement :

$$\tau = 327 \text{ ms}$$

3.4 Nombre de passages

Pour améliorer encore le rapport signal sur bruit, nous avons effectué plusieurs balayages en champ. Le signal final correspond à la superposition des spectres obtenus à chaque passage. Pour un grand nombre de nos spectres le nombre de passages est supérieur à 50, soit un temps d'acquisition de 10 à 20 heures par spectre.

Pour valider cette procédure, nous nous sommes assurés de la stabilité dans le temps des paramètres de mesure. Notamment, le générateur micro-onde présente une dérive relative maximale de $5 \cdot 10^{-5}$ qui correspond à une erreur acceptable sur les positions g des raies de résonance ($\partial g = 0,0001$). Les fluctuations de température autour de 40 K ne s'élèvent pas au dessus de 0,1 K. Par contre, il est plus difficile de conserver une telle stabilité lorsque nous travaillons à 10 K.

3.5 Sensibilité des mesures

La sensibilité de nos mesures dépend du nombre de passages. Dans le meilleur des cas, elle est d'environ $5 \cdot 10^{10}$ spins/G (et dix fois moins dans le pire des cas). Plus la raie observée

est large, plus la précision diminue. Par exemple, pour une raie de 2 G de large, le nombre minimal de spins total que l'on puisse détecter est de 10^{11} spins. En ramenant cette valeur à un nombre de spins supposés répartis uniformément en volume, pour une couche dont l'épaisseur vaut 2000 Å, la sensibilité est de 10^{16} spins/cm³.

3.6 Calibration

Pour calibrer nos mesures et ainsi connaître le nombre de défauts paramagnétiques correspondant à une raie de RPE donnée, nous utilisons un étalon. Le nombre de spins contenu dans cette référence est connu ; elle fournit une raie de RPE dont la position et la largeur sont également connus. Comme nous comparons le spectre de l'échantillon à celui de l'étalon, les deux étant obtenus dans des conditions très similaires, nous n'avons pas besoin de connaître en détail les effets de tous les éléments de la chaîne de mesure. Si nous changeons volontairement quelques paramètres d'acquisition (comme le gain, la modulation d'amplitude etc...), nous en tiendrons compte dans la comparaison.

Le matériau étalon utilisé est une poudre de Silicium cristallin dopé au Phosphore ($\mu = 0,014$ Ohm-cm), enrobée d'une couche de Polyéthylène de 0,5 mm d'épaisseur. Aucun de ces deux matériaux ne se détériore au cours du temps. Ils ne réagissent pas non plus aux effets de la lumière, de l'air et de l'humidité. Mis à part de petits changements de la largeur de raie et du nombre effectif de spins avec la température (fig. 85 et fig. 86), cet étalon ne présente pas d'hystérésis en température. Il peut subir un grand nombre de cycles de l'ambiante jusqu'à 1 K sans en être affecté.

Spécificités à 40 K :

$$N_S^{\text{réf}} = 5,853 \cdot 10^{13} \text{ spins}$$

$$\Delta H = 1,2 \text{ G}$$

$$g = 1,99875 \pm 0,0001$$

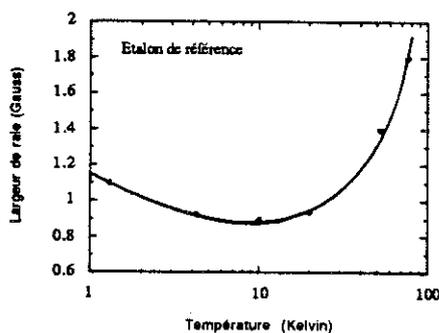


fig. 85 :

Echantillon étalon. Variation de la largeur de la raie RPE avec la température de travail.

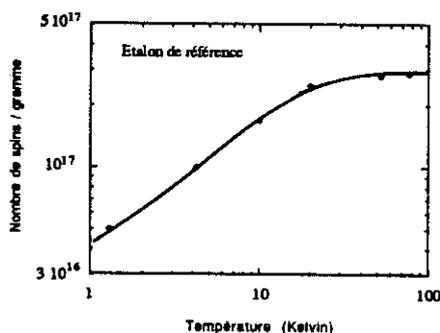


fig. 86 :

Echantillon étalon. Variation du nombre total de centres paramagnétiques visibles selon la température de travail.

Annexe 4

Le Système d'Illumination

1 Spécificités des éléments du montage

1.1 Lampe Xénon

La lampe à arcs Xénon, de type Oriel 6262, de puissance 450 Watt, fournit un haut flux lumineux (plusieurs $\text{mW} / \text{cm}^2 / \text{nm}$) dans la gamme spectrale 170 - 2000 nm (7 - 0,5 eV). Le faisceau est focalisé par une lentille à focale réglable (f 1) de 2 pouces de diamètre. La figure 48 (dans le chapitre RPE) présente la puissance lumineuse disponible en sortie de la lampe après collimation.

Pour les longueurs d'onde comprises entre 170 et 250 nm, la puissance disponible reste importante car l'enveloppe de la lampe est en Silice synthétique. Ce matériau résistant est relativement transparent dans cette zone. Du côté des grandes longueurs d'onde, la lampe fournit une forte intensité de lumière infrarouge qui pourrait, par échauffement, endommager les éléments optiques du montage. Pour éviter ce phénomène, nous utilisons un filtre d'eau distillée qui coupe les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm tout en présentant une bonne transmission entre 210 et 900 nm. La lampe est créatrice d'Ozone : celui-ci est expulsé en permanence à l'aide d'une petite pompe qui assure de surcroît le refroidissement par air de l'enceinte de la lampe.

Précautions :

- du fait des hautes intensités UVA et UVB, éviter toute exposition directe sur la peau et protéger les yeux, même en lumière réfléchie.
- ne pas toucher l'enveloppe en quartz de la lampe avec les doigts (pour éviter la création de centres colorés qui en augmenteraient la fragilité) et la nettoyer avec de l'alcool pur.

1.2 Lampe Deutérium

La lampe à arcs Deutérium Hamamatzu porte la référence L1835. Le principal domaine spectral couvert se situe entre 110 et 170 nm (7-11 eV). Elle produit également une petite quantité de rayons infra-rouge ainsi qu'un faible continuum de flux dans le visible. La puissance disponible en sortie de la lampe est donnée sur la figure 48 (dans le chapitre RPE). La lampe ainsi que son alimentation sont refroidies par une circulation d'eau. Un disjoncteur automatique se déclenche en cas de refroidissement insuffisant

Précautions :

- protéger les yeux lors de manipulations exposées au flux
- la fenêtre de sortie de la lampe est en fluorure de calcium. Nettoyer à l'alcool pur.

1.3 Monochromateur VUV - UV lointain

Le monochromateur Jobin-Yvon installé pour la gamme des VUV et des UV lointains couvre la région 120-250 nm. Aucun miroir n'est utilisé pour collimater le faisceau. Le seul composant optique est un réseau de diffraction de courbure sphérique concave. Il permet au faisceau incident (divergent) d'être focalisé sur la fente de sortie. Le monochromateur et son réseau ne sont pas disponibles commercialement ; ils ont été spécialement conçus pour notre projet. Les spécificités du réseau interne, de type holographique, sont les suivantes :

- 1200 lignes/mm (aberrations corrigées par gravure ioniques)
- maximum d'efficacité (60%) pour $\lambda = 160$ nm (7,5 eV)
- dispersion en longueur d'onde : 8 nm/mn d'ouverture de fente
- focale : f 3,5
- distance (fente d'entrée / réseau) = 100 mm
- distance (réseau / fente de sortie) = 94 mm.

Pour éviter la présence de lumière divergente, les cônes de lumière de chaque côté de la fente d'entrée du monochromateur doivent être identiques. Les distances entre la lampe Deutérium, le miroir de focalisation (de longueur focale 100 mm) et le monochromateur sont choisies en conséquence :

- distance (arc lumineux / miroir) = 220 mm
- distance (miroir / fente d'entrée du monochromateur) = 183 mm.

Fentes disponibles :

En entrée et en sortie du monochromateur les largeurs de fentes possibles sont :

- $w = 3,16$ mm soit $\Delta\lambda = 21,2$ nm de dispersion spectrale
- $w = 1,56$ mm soit $\Delta\lambda = 10,5$ nm de dispersion spectrale

1.4 Monochromateur UV lointain - visible - proche infrarouge

Pour la région 200 - 800 nm, nous utilisons un monochromateur Oriel 77400 équipé d'un réseau échangeable. Nous disposons de 2 réseaux holographiques dont le maximum d'efficacité n'est pas situé au même endroit : 250 nm pour le premier (Oriel 77410), 400 nm pour le second (Oriel 77411). Nous choisissons l'un ou l'autre selon la gamme d'énergie que nous voulons privilégier. Comme les réseaux sont plans, deux miroirs concaves assurent la focalisation du faisceau sur le réseau et la fente de sortie. Les spécificités communes aux deux réseaux sont les suivantes :

- 1200 lignes/mm
- dispersion en longueur d'onde : 6,7 nm/mn d'ouverture de fente
- longueur focale : 125 mm (f 3,7)

Comme précédemment, les cônes de lumière de chaque côté de la fente d'entrée du monochromateur doivent être correctement ajustés : la lentille de focalisation est placée à 185 mm de la fente d'entrée. Comme la distance focale de cette lentille est de 200 mm, le système est légèrement déréglé. Cependant, à l'aide de la lentille réglable de la lampe, on minimise les erreurs de focalisation.

Fentes disponibles :

En entrée et en sortie du monochromateur les largeurs des fentes possibles sont :

- $w = 1 \text{ mm}$ soit $\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$ de dispersion spectrale
- $w = 0,5 \text{ mm}$ soit $\Delta\lambda = 4 \text{ nm}$ de dispersion spectrale

1.5 Les autres éléments optiques

1.5.a Filtres passe-haut

Nous fixons l'orientation du réseau afin que le faisceau de lumière le frappe selon une incidence donnée. Par la fente de sortie du monochromateur, émergent toutes les longueurs d'onde vérifiant la relation de dispersion :

$$C = k \cdot \lambda$$

où : C est une constante tenant compte de l'orientation du réseau
 et k peut prendre les valeurs entières 1, 2, 3...

Si λ_1 vérifie cette relation pour $k = 1$, on voit que toutes les longueurs d'onde d'ordre supérieur $\lambda_k = \lambda_1 / k$ la vérifient aussi. Si ces λ_k appartiennent à la lumière incidente, elles se superposent, en sortie du monochromateur, à la longueur d'onde λ_1 que l'on voudrait sélectionner. Pour éviter ce phénomène, nous plaçons après le réseau, un filtre passe-haut qui coupe les longueurs d'onde inférieures ou égales à $\lambda_1 / 2$, s'affranchit des ordres supérieurs et laisse correctement passer λ_1 .

Pour la lampe Deutérium (110 - 220 nm), les longueurs d'onde λ_k ($k \neq 1$) sont inférieures à 110 nm. Elles ne sont donc pas générées par la lampe et le filtrage est inutile.

Pour la lampe Xénon, nous avons utilisé trois filtres passe-haut. La zone d'apparition du second ordre et le choix des filtres sont illustrés sur la figure 87.

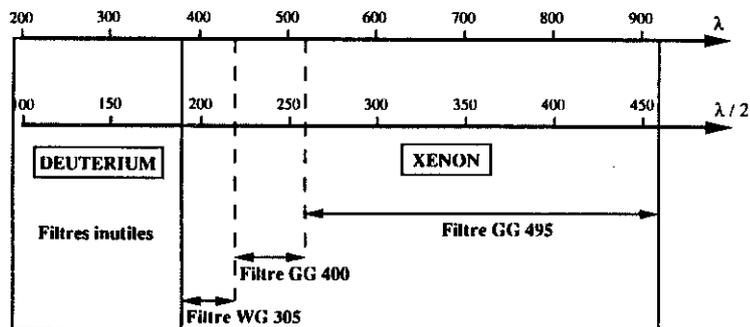


fig. 87 :

Zones d'utilisation des filtres passe-haut pour la coupure des longueurs d'onde d'ordres supérieurs. Lampe Xénon, filtres placés après le monochromateur.

1.5.b Miroirs

Ils sont spécialement conçus pour posséder un bon pouvoir réflecteur dans le domaine des VUV. La surface traditionnelle d'Aluminium est recouverte d'une fine couche de Fluorure de Magnésium (MgF_2). Précautions : ces miroirs sont très fragiles et absorbent légèrement l'humidité (hygroscopique), ne pas utiliser d'eau pour les nettoyer.

1.5.c Fenêtres en MgF_2

Les pastilles de Fluorure de Magnésium sont quasiment transparentes aux lumières de longueurs d'onde supérieures à 110 nm. Elles permettent le passage des faisceaux lumineux tout en assurant une bonne étanchéité entre l'enceinte à vide et l'extérieur. Adopter les mêmes précautions que pour les miroirs.

2 Calibration des lampes

Avant d'atteindre l'échantillon en position C, la lumière qui sort des lampes subit des interactions avec les différents éléments optiques. En particulier, le réseau du monochromateur réalise la dispersion en longueurs d'onde. Ces phénomènes conduisent à une nette réduction du flux lumineux au niveau de l'échantillon. Nous nous intéressons ici à la mesure de ce flux en fonction de la longueur d'onde sélectionnée sur le monochromateur.

La calibration des lampes a été effectuée à l'aide du détecteur thermopile Oriel 7101 qui permet de travailler sur une large bande de longueurs d'onde : 200 nm - 50 000 nm (sa réponse est quasiment plate dans cette zone). Nous décrivons rapidement le principe de ce détecteur.

2.1 Principe du détecteur thermopile

Le thermopile fait partie de la classe des corps noirs détecteurs thermiques. Il convertit un flux lumineux en une variation de température. Il consiste en une succession de thermocouples connectés en série. Chaque thermocouple (fig 88-a) est lui-même formé de deux métaux différents mis en série. Le premier métal (noirci) est soumis à la radiation tandis que le second est protégé de la lumière. La différence de température qui s'installe entre les deux composants génère une tension (effet Seebeck). La mise en série de plusieurs thermocouples (typiquement 50) pour constituer le thermopile (fig 88-b) permet d'augmenter la sensibilité et de mesurer une différence de potentiel notable.

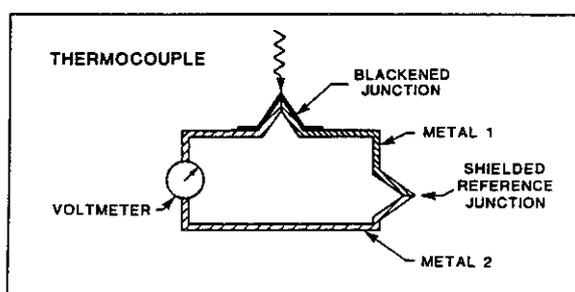
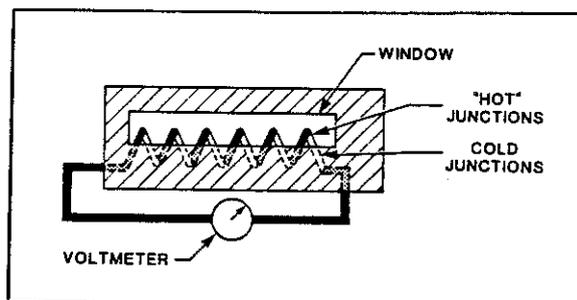


fig. 88 :

Détecteur thermique pour la calibration des lampes Xénon et Deutérium.

a) Principe du thermocouple



b) Principe du thermopile

Pour la mesure d'un flux lumineux continu :

- soumettre le détecteur à la lumière pendant environ une seconde pour permettre à la différence de température de s'installer (temps de réponse des matériaux)
- noter le changement de tension en sortie du détecteur
- couper rapidement le flux sur le détecteur afin d'éviter de le chauffer. La jonction froide doit rester à température ambiante pour ne pas fausser la mesure.

Calibration du détecteur :

A la pression atmosphérique : à partir d'un faisceau connu, fourni par un laser Hélium-Néon (632,8 nm - 0,95 mW), on déduit la sensibilité du détecteur :

$$S = 11,4 \pm 1,1 \text{ Volt / Watt}$$

Sous vide, la sensibilité change notablement et devient :

$$S = 74,2 \pm 9,7 \text{ Volt / Watt}$$

2.2 Flux lumineux au niveau de l'échantillon

Le détecteur est fixé à la place de l'échantillon, à la pression atmosphérique ou sous vide selon qu'il calibre la lampe Xénon ou la lampe Deutérium. Pour la mesure, nous fixons la largeur de fente à 1,56 ou 3,16 mm pour la lampe Xénon, et à 1 mm pour la lampe Deutérium. Sur les figures 89 et 90, nous ramenons la puissance des lampes à une largeur de fente unitaire correspondant à 1 nm d'ouverture spectrale.

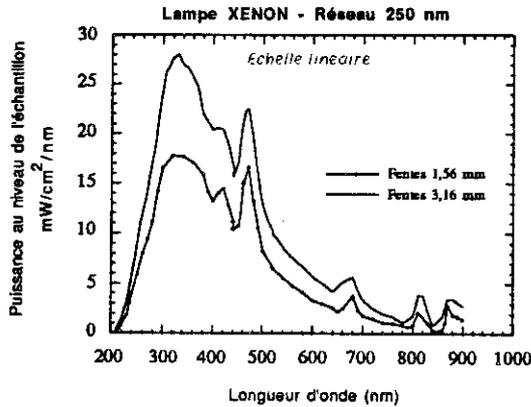


fig. 89 :

Lampe Xénon. Flux lumineux monochromatique disponible au niveau de l'échantillon.

(Réseau 250 nm et 400 nm)

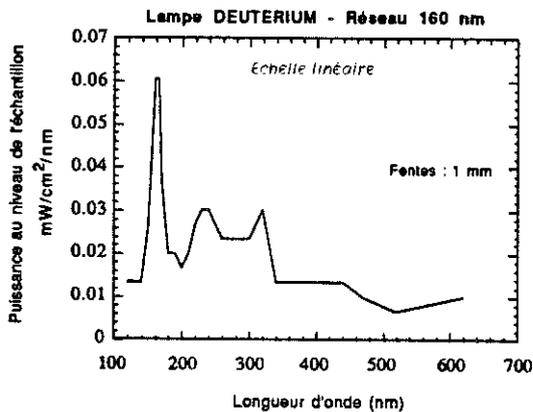
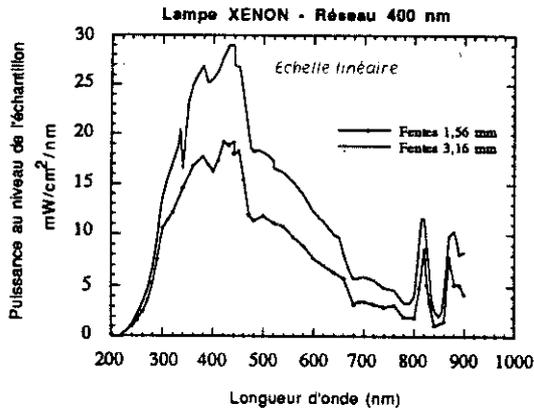


fig. 90 :

Lampe Deutérium. Flux lumineux monochromatique disponible au niveau de l'échantillon.

Références

- 1 . E.B. Priestley and P.J. Call, *Thin Solid Films* **69**, 39 (1980).
- 2 . J.R. Hollahan, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 930 (1979).
- 3 . R.S. Rosler and G.M. Engle, *Solid State Tech.*, 172 (avril 1981).
- 4 . E.P.G.T. Van de Ven, *Solid State Tech.*, 167 (avril 1981).
- 5 . A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio and T.E. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1545 (1981).
- 6 . A. Hartstein and D.R. Young *Appl. Phys. Lett.* **38**, 631 (1981).
- 7 . D.J. Eagle, W.I. Milne and P.E. Barden, *Proc. E-MRS Conference Meeting*, Ed. G.G. Bentini, Strasbourg June 1986. Les Editions de Physique (1986).
- 8 . D.J. Eagle and W.I. Milne, *Thin Solid films* **147**, 259 (1987).
- 9 . P. Pan, L.A. Nesbit, R.W. Douse and R.T. Gleason, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2012 (1985).
- 10 . M. Nakamura, Y. Moshizuki and K. Usami, *Solid Stat. Com.* **50**, 1079 (1984).
- 11 . T.W. Barbee, D.L. Keith, L. Nagel and W.A. Tiller, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 434 (1984).
- 12 . 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).
- 13 . W.A.P. Claassen, H.A.J. Th. v. d. Pol, A.H. Goemans, and A.E.T. Kuiper, *J. Electrochem. Soc.* **133** (7), 1458 (1986).
- 14 . A. Hashimoto, M. Kobayashi, T. Kamijoh, H. Takano and M. Sakuta, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1464 (1986).
- 15 . C. Cavallari and F. Gualandris, *J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology* **134**, 1265 (1987).
- 16 . W.A.P. Claassen, W.G.J.N. Valkenburg, W.M. Van de Vijgert and M.F.C. Willemsen, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 893 (1985).
- 17 . C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude-Elferink, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg and M. Hendriks, *J. Appl. Phys.* **60**, 2536 (1986).
- 18 . J. Batey and E. Tierney, *J. Appl. Phys.* **60**, 3136 (1986).
- 19 . G. Lucovsky and D.V. Tsu, *Proc. 8th Int. Conf. on Non-Cryst. Semiconductors, Balatonzeplak, Hongrie, september 1986. J. Non-Cryst. Sol.* **90**, 259 (1987).
- 20 . Y. Cros, N. Jaffrezic-Renault, J.M. Chovelon and J.J. Fombon, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **139** (2) 507, (1992).
- 21 . J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, Y. Cros, J.J. Fombon, M.I. Baraton and P. Quintard, *Sensors and Actuators B4*, 385 (1991).
- 22 . J.M. Chovelon, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, (1991).
- 23 . Y. Cros, C. Bianchin et H. Matraire, *Brevet ANVAR n°85 14562 du 26/09/85.*
- 24 . J.C. Rostaing, Thèse d'Université USTM, Grenoble (1987).
- 25 . J. Michailos, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1989).
- 26 . M. Bensouda, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1989).
- 27 . E. Bustarret, Thèse d'Etat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1988).
- 28 . Y. Cros, S. Viscaino, W.M. Arnold Bik, F.H.P.M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejón, F. Ynduráin, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns. *Periodic Progress Report N°1, Esprit Basic Recherche Action DESON 3247. Aout 90.*

- 29 . Y. Cros, S. Viscaino, W.M. Arnold Bik, F.H.P.M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejón, F. Ynduráin, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns.
Periodic Progress Report N°2, Esprit Basic Recherche Action DESON 3247. Juillet 91.
- 30 . Y. Cros, S. Viscaino, M. Brunel, L. Ortéga, W.M. Arnold Bik, F.H.P.M. Habraken, C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejón, F. Ynduráin, Ph. Debenest, B. Vermeire, M. Shaekers, M. Heyns.
Final Report, Esprit Basic Recherche Action DESON 3247. Juin 92.
- 31 . B. Ruf,
Diplom Arbeit de l'Université de Karlsruhe, LEPES CNRS Sept. 92.
- 32 . J. Krautwurm,
Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, en cours.
- 33 . J.H. Stathis and M.A. Kastner,
Phys. Rev. **B29**, 7079 (1984).
- 34 . M. Kumeda, H. Yokomichi and T. Shimizu,
J. Appl. Phys. **23**, L502 (1984).
- 35 . J.H. Stathis and M.A. Kastner,
J. of Non-Cryst. Sol. **77 & 78**, 739 (1985).
- 36 . D.L. Griscom,
J. Non-Cryst. Sol. **73**, 51 (1983).
- 37 . D.T. Krick, P.M. Lenahan and J. Kanicki,
Appl. Phys. Lett. **51**, 608 (1987).
- 38 . H.S. Witham and P.M. Lenahan,
Appl. Phys. Lett. **51** (13), 1007 (1987).
- 39 . D.T. Krick, P.M. Lenahan and J. Kanicki,
J. Appl. Phys. **64**, 3558 (1988).
- 40 . D. Jousse and J. Kanicki,
Appl. Phys. Lett. **55** (11), 1112 (1989).
- 41 . W.L. Warren and P.M. Lenahan,
Phys. Rev. **B42**, 1773 (1990).
- 42 . R.A.B. Devine and J.-M. Francou,
Phys. Rev. **B41** (18), 12882 (1990).
- 43 . M.S. Crowder, E.D. Tober, and J. Kanicki,
Appl. Phys. Lett. **57**, 1995 (1990).
- 44 . P.M. Lenahan, W.L. Warren, D.T. Krick, P.V. Dressendorfer and B.B. Triplett,
J. Appl. Phys. **67** (12), 7612 (1990).
- 45 . W.L. Warren, P.M. Lenahan and S.E. Curry,
Phys. Rev. Lett. **65**, 207 (1990).
- 46 . N.R.J. Poolton and Y. Cros,
J. Phys. I France, 1335 (1991).
- 47 . R.A.B. Devine,
J. Appl. Phys. **70** (7), 3542 (1991).
- 48 . J.T. Yount, G.T. Kraus, P.M. Lenahan and D.T. Krick,
J. Appl. Phys. **70**, 4969 (1991).
- 49 . E.D. Tober, J. Kanicki and M.S. Crowder,
Appl. Phys. Lett. **59**, 1723 (1991).
- 50 . W.L. Warren, P.M. Lenahan and J. Kanicki,
J. Appl. Phys. **70** (4), 2220 (1991).
- 51 . W.L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson and P.M. Lenahan,
App. Phys. Lett. **59** (14), 1699 (1991).
- 52 . W.L. Warren, F. Christopher Rong, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi and J. Kanicki,
J. Appl. Phys. **70** (1), 346 (1991).
- 53 . W.L. Warren, J. Kanicki, F.C. Rong and E.H. Poindexter,
J. Electrochem. Soc. **139** (3), 880 (1992).
- 54 . W.L. Warren, E.H. Poindexter, M. Offenberger and W. Müller-Warmuth,
J. Electrochem. Soc. **139** (3), 872 (1992).
- 55 . D.L. Smith, A.S. Alimonda, C.C. Chen, W. Jackson, and B. Wacker,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **118**, 107 (1988).
- 56 . W.A.P. Claassen,
Plas. Chem. and Plas. Proc. **7** (1), 109 (1987).
- 57 . A.C. Adams,
Proc. of Symposium on Plasma Processing
Eds G.S. Mathad G.C. Schwartz and R.A. Gottscho, Electrochem. Soc., 375 (1987).
- 58 . M.C. Habrard,
Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1989).

- 59 . F.H.P.M. Habraken, R.H.G. Tijhaar, W.F. van der Weg, A.E.T. Kuiper and M.F.C. Willemsen, *J. Appl. Phys.* **59** (2), 447 (1986).
- 60 . J.B. Oude Elferink, U.A. van der Heide, W.M. Arnold Bik, F.H.P.M. Habraken and W.F. van der Weg, *Appl. Surf. Sci.* **30**, 197 (1987).
- 61 . C.H. Seager and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **14**, 1378 (1990).
- 62 . C.M.M. Denisse, J.F.M. Janssen, F.H.P.M. Habraken and W.F. van der Weg, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1308 (1988).
- 63 . B. Versteegen, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, J. Holsbrink and J. Snijder, *J. Appl. Phys.* **57** (8), 2766 (1985).
- 64 . C.M.M. Denisse, J.F.M. Janssen, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg and E.G.P. Schuivens, *J. Appl. Phys.* **62** (3), 832 (1987).
- 65 . C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg and M. Hendriks, *J. Appl. Phys.* **60** (7), 2543 (1986).
- 66 . Y. Cros, N.R.J. Poolton, S. Viscaïno, W. Arnold Bik and F.H.P.M. Habraken, presented at INFOS' 91, Liverpool.
- 67 . S.E. Curry, P.M. Lenahan, D.T. Krick, J. Kanicki and C.T. Kirk, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1359 (1990).
- 68 . J. Batey, E. Tierney, J. Stasiak, and T.N. Nguyen, *Appl. Surf. Sc.*, (1989).
- 69 . B. Reynes, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (1992).
- 70 . N. Wada, S.A. Solin, J. Wong and S. Prochazka, *J. Non-Cryst. Sol.* **43**, 7 (1981).
- 71 . W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932), *J. Chem. Phys.* **3**, 162 (1935).
- 72 . F.L. Galeener, Proc. "The Physics and Technology of Amorphous SiO₂", Les Arcs, France, Plenum Publishing Company (juillet 1987).
- 73 . T. Tiedje, J.M. Cebulka, D.L. Morel and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1425 (1981).
- 74 . W.E. Spear and P.G. Lecomber, *Solid Stat. Comm.* **17**, 1193 (1975).
- 75 . W.B. Jackson and N.M. Amer, *Phys. Rev.* **B25**, 5559 (1982).
- 76 . C.P.M. Dunselman, W.M. Arnold Bik, F.H.P.M. Habraken and W.F. Van der Weg, *Materials Research Society Bulletin* **12**, 35 (1987).
- 77 . W.M. Arnold Bik, Thèse de l'Université d'Utrecht, Netherlands (1992).
- 78 . W.M. Anorld Bik, C.T.A.M. de Laat and F.H.P.M. Habraken, *Physics Research B* **64**, 832 (1992).
- 79 . W.A. Lanford and M.J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49** (4), 2473 (1978).
- 80 . J. Michailos and Y. Cros, *Appl. Surface Science* **39**, 16 (1989).
- 81 . Y. Cros, S. Viscaïno, W.M. Arnold Bik and F.H.P.M. Habraken, soumis à *J. Appl. Phys.*, 1992.
- 82 . F. Betts, A. Bienenstock and S.R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 554 (1970).
- 83 . G. Lucovsky, F.L. Galeener, R.H. Geils and R.C. Keezer, in "The structure of non-crystalline materials", Edited by P.H. Gaskell, p 127, Taylor and Francis, London (1977).
- 84 . D.L. Smith, A.S. Alimonde, C.C. Chen and H.C. Tuan, *J. Electron. Mater.* **19**, 19 (1990).
- 85 . Z. Yin and F.W. Smith, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (3), 972 (1991).
- 86 . Z. Yin and F.W. Smith, *Phys. Rev.* **B43** (5), 4507 (1991).
- 87 . F.W. Smith and Z. Yin, *J. Non-Cryst. Sol.* **137 & 138**, 871 (1991).
- 88 . JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., edited by D.R. Stull and H. Prophet. U.S. GPO, Washington, DC, (1971).

- 89 . E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard, J.C. Bruyère, S. Poulin and S.C. Gujrathi, *Phys. Rev.* **B38**, 8171 (1988).
- 90 . Z. Yin and F.W. Smith, *Phys. Rev.* **B42** (6), 3658 (1990).
- 91 . J. Friedel and M. Lannoo, *J. de Phys.* **34**, 115 (1977).
- 92 . J. Tauc, "Optical Properties of Solids", F. Abeles ed., North Holland (1970).
- 93 . G.D. Cody, "Semiconductors and Semimetals", 21 part B, 11. Copyright by Academic Press Inc. 24/28. Oval Road London NW1-7DX (1984).
- 94 . W.Y. Ching, *Phys. Rev.* **B26**, 6633 (1983).
- 95 . J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol* **15**, 627 (1966).
- 96 . K. Winer and L. Ley, *Phys. Rev.* **B36**, 6072 (1987).
- 97 . J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", J. Tauc editor, 175, Plenum Publish, Company 4a lower John Street - London W1R 3PD.(1974)
- 98 . R. Karcher, L. Ley and R.L. Johnson, *Phys. Rev.* **B30**, 1896 (1984).
- 99 . F.G. Bell and L. Ley, *Phys. Rev.* **B37**, 8383 (1988).
- 100 . B. Fischer, R.A. Pollak, T.H. DiStefano, and W.D. Grobman, *Phys. Rev.* **B15**, 3193 (1977).
- 101 . T.H. DiStefano and D.E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1560 (1971).
- 102 . E. Martinez and F. Yndurain, *Phys. Rev.* **B24**, 5718 (1981).
- 103 . J. Robertson and M.J. Powell, *Mat. Res. Soc. Sym.* **49**, 215 (1985).
- 104 . C. Senemaud, M.T. Costa Lima, J.A. Roger, and A. Cachard, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 431 (1974).
- 105 . R.J. Temkin, *J. Non Cryst. Solids* **17**, 215 (1975).
- 106 . G. Lucovsky and S.Y. Lin, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1122 (1985).
- 107 . C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton, G. Leveque, P. Ordejón and F. Ynduráin, *Appl. Phys. Lett.* **60** (11), 1399 (1992).
- 108 . A. Iqbal, W.B. Jackson, C.C. Tsai, J.W. Allen and C.W. Bates Jr, *J. Appl. Phys.* **61** (8), 2947 (1987).
- 109 . E. Bustarret, D. Jousse, C. Chaussat and F. Boulitrop, *J. Non-Cryst. Solids* **77-78**, 295 (1985).
- 110 . A.D. Stewart and D.I. Jones, *Phil. Mag.* **3**, 431 (1981).
- 111 . D.C. Allan and M.P. Teter, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1136 (1987).
- 112 . P.J. Kelly, in *Proceedings of the Nineteenth International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by W. Zawadzki (Institut of Physics of the Polish Academy of Sciences Warsaw, p 1027 (1988).
- 113 . S.K. Estreicher, *Phys. Rev.* **B41**, 9886 (1990).
- 114 . D.J. Chadi, *Phys. Rev.* **B41**, 10595 (1990).
- 115 . P. Ordejón, E. Martinez and F. Ynduráin, *Phys. Rev.* **B40** (18), 12416 (1989).
- 116 . P. Ordejón and F. Ynduráin, *Phys. Rev* **B43** (5), 4552 (1991).
- 117 . P. Ordejón and F. Ynduráin, *J. Non Cryst. Sol.* **137 & 138**, 891 (1991).
- 118 . L. Martin-Moreno, E. Martinez, J.A. Vergès and F. Yndurain, *Phys. Rev.* **B35** (18), 9683 (1987).
- 119 . J. Bourgoin and M. Lannoo, "Point Defects in Semiconductors II", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York 1983.
- 120 . N. Ishii, M. Kumeda and T. Shimizu, *Jap. J. of Appl. Phys.* **20** (9), L673 (1981).
- 121 . N. Ishii, M. Kumeda and T. Shimizu, *Sol. St. Comm.* **41** (2), 143 (1982).
- 122 . D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel, *Solid State Commun.* **15**, 479 (1974).

- 123 . R.H. Silsbee,
J. Appl. Phys. **32**, 1459 (1961).
- 124 . G.D. Watkins and J.N. Corbett,
Phys. Rev. A **134**, 1359 (1964).
- 125 . D.K. Biegelsen and M. Stutzmann,
Phys. Rev. B **33**, 3006 (1986).
- 126 . G.E. Pake and T.L. Eastle,
"The Physical Principles of Electron
Paramagnetic Resonance" W.A. Benjamin,
INC (1973).
- 127 . P.C. Taylor, J.F. Baugher and H.M. Kriz,
Chem. Rev. **75** (2), 203 (1975).
- 128 . J. Krautwurm,
Communication privée.
- 129 . R.A. Weeks,
J. Appl. Phys. **27**, 1376 (1956).
- 130 . R.A. Weeks, C.M. Nelson,
J. Appl. Phys. **31**, 1555 (1960).
- 131 . T. Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T.
Kamada, T. Ohmura, K. Wasa and T.
Izumi,
Jap. J. of Appl. Phys. **27** (1), L21 (1988).
- 132 . L. Kubler, R. Haug, F. Ringelsen and A.
Jaegle,
J. Non-Cryst. Sol. **54**, 27 (1982).
- 133 . D. Jousse, J. Kanicki, J. Batey and Y.
Cros,
Proc. SPIE vol **946** Spectroscopic
Characterization Techniques for
Semiconductor Technology III, 227 (1988).
- 134 . D.L. Griscom,
J. of Non-Cryst Sol. **31**, 241 (1978).
- 135 . S. Fujita and A. Sasaki, J. Electrochem.
Soc. **132**, 398 (1985).
- 136 . D. Jousse, J. Kanicki, D.T. Krick and P. M.
Lenahan,
Appl. Phys. Lett. **52**, 445 (1988).
- 137 . N. Ishii, S. Oozora, M. Kumeda and T.
Shimizu,
Phys. Stat. Sol. **114**, K111 (1982).
- 138 . P.M. Lenahan, D.T. Krick and J. Kanicki,
Appl. Surface Science **39**, 392 (1989).
- 139 . D. Jousse, J. Kanicki, J.H. Stathis,
Appl. Surface Science **39**, 412 (1989).
- 140 . J. Kanicki and M. Sankaran,
20th Amorphous Conf. on the Physics of
Semi-conductors, Thessaloniki, Greece,
2131 (1990).
- 141 . J.T. Yount, G.T. Kraus, P.M. Lenahan and
D.T. Krick,
Bull. Am. Phys. Soc. **36**, 620 (1991).
- 142 . S. Viscaino,
Rapport DEA, Université Joseph Fourier,
Grenoble (1989).
- 143 . K.L. Ngai and Y. Hsia,
Appl. Phys. Lett. **41** (2), 159 (1982).
- 144 . J. Robertson and M.J. Powell,
Appl. Phys. Lett. **44** (4), 415 (1984).
- 145 . E.P. O'Reilly and J. Robertson,
Phys. Rev. B **27**, 3780 (1983).
- 146 . J.M. Mackey, J.W. Boss and M. Kopp,
Phys. Chem. Glass II, 205 (1970).
- 147 . T.E. Tsai, D.L. Griscom and E.J. Friebele,
Phys. Rev. B **38** (3), 2140 (1988).
- 148 . K.L. Brower,
Phys. Rev. Lett. **44** (24), 1627 (1980).
- 149 . V.J. Kapoor, R.S. Bailey and R.A. Turi,
J. Electrochem. Soc. **137** (11), 3589 (1990).
- 150 . C.P. Poole,
"Electron Spin Resonance", a Wiley-
Interscience Publication, John Wiley &
Sons (1983).



RESUME

L'étude porte sur la caractérisation de matériaux isolants : les Oxynitrides de Silicium amorphes. Nous synthétisons ces matériaux à basse température (380°C) par la technique du PECVD et obtenons des couches minces d'environ 3000 Å. Trois gaz réactifs SiH₄, N₂O et NH₃ sont utilisés et éventuellement un quatrième gaz diluant (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.

Par la collaboration de six laboratoires européens (projet ESPRIT-DESON), ces Oxynitrides sont analysés en composition, en absorption optique, en RPE, en diffraction X, en comportement électrique et des modélisations sont proposées pour décrire leurs propriétés. Tout au long de ce mémoire, nous nous appuyons sur les résultats des différents laboratoires mais notre axe principal d'étude concerne d'une part la microstructure chimique des Oxynitrides, d'autre part les défauts ponctuels c'est-à-dire les accidents locaux de la structure (qui ont une grande influence sur les propriétés électriques).

Concernant la microstructure chimique, les résultats des modélisations suggèrent que, malgré leur caractère amorphe, les Oxynitrides ne répondent pas à des lois de statistique aléatoire. Les interactions entre les quatre atomes en présence (Si, O, N et H) imposent un certain ordre chimique.

Les défauts ponctuels de structure sont étudiés par résonance paramagnétique électronique (RPE) à basse température. Sur des matériaux réalisés en couches minces les résultats de RPE classique sont assez pauvres car les signaux sont faibles ($\approx 10^{17}$ spins/cm³) et très bruités. Nous distinguons cependant des liaisons pendantes sur des atomes de Silicium. Si nous éclairons préalablement nos échantillons avec des faisceaux UV ou VUV, les spectres de RPE sont beaucoup plus riches en informations. La quantité de liaisons pendantes sur le Silicium augmente sous l'effet des éclairissements (désormais 10^{18} - 10^{19} /cm³). Par ailleurs, nous avons mis en évidence dans les Oxynitrides un nouveau type de défauts liés aux atomes d'Azote. Nous pensons que ces défauts se créent préférentiellement lorsque la structure de l'Oxynitride n'est pas favorable à l'insertion de bloc N-Si₃. Des interrogations demeurent quant aux mécanismes de "révélation" des défauts par des photons UV et VUV.

SUMMARY

The study is about the characterization of Silicon Oxynitride amorphous insulators. Thin films (≈ 3000 Å) of this material are prepared at low temperature (380°C) with the P.E.C.V.D. technique using three reactive gaz SiH₄, N₂O and NH₃ with or without a Helium dilution. The experimental conditions are chosen so that the composition of the samples varies from Silicon Nitride to Silicon Oxide. The objective is to obtain insulators with a small quantity of Si-Si bonds.

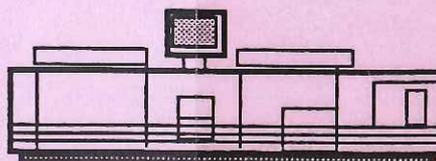
A joint research project (ESPRIT-DESON) between six european laboratories lead to the analysis of these Oxynitrides by composition measurements, optical absorption, electron spin resonance (ESR), X-ray diffraction and electrical measurements; moreover, some modélisations are proposed to describe their properties. In this report, we focus on chemical microstructure as well as on point defects, the latter affect strongly the electrical properties.

As for microstructure, the results show that the structure is not governed by random statistic laws and that the interactions between the four atoms (Si, O, N, and H) rather impose a certain chemical order.

Structural point defects are analysed by ESR at low temperature. On thin films, ordinary ESR results are quite bad because signals are weak ($\approx 10^{17}$ /cm³) and noisy. Nevertheless, dangling bonds on Silicon are visible. In case of UV or VUV illumination on samples before ESR measurements, the spectra give more information. On the one hand, the Silicon dangling bonds density increased under the light effect (10^{18} - 10^{19} /cm³), on the other hand a new kind of defects related to Nitrogen atoms appears in the Oxynitrides. We think that the formation of these defects occurs preferentially when the Oxynitride structure does not favor the incorporation of N-Si₃ units. There are still some questions about the mechanism of UV-light-induction of defects.

MOTS CLES

Oxynitrides de Silicium
Couches minces isolantes
P.E.C.V.D.
Structure Amorphe
Défauts ponctuels de Structure
Résonance Paramagnétique Electronique
Irradiations U.V. et V.U.V.



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.