

THESE

présentée par

Jean-Christophe ROSTAING

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE,
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE**

SUIET

***PREPARATION ET CARACTERISATION
PHYSICOCHIMIQUE D'OXYDES DE SILICIUM
FAIBLEMENT NITRURES PREPARES A BASSE
TEMPERATURE PAR P.E.C.V.D.***

Soutenue le 30 novembre 1987 devant la Commission d'Examen

Président : A. MARTINEZ

Examineurs : Y. CROS
A. DENEUVILLE
B. DREVILLON
G. LEVEQUE
R. MEAUDRE

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides du C.N.R.S. de Grenoble. Je remercie Madame C. SCHLENKER, Directrice du L.E.P.E.S., de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Messieurs J.C. BRUYERE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et A. DENEUVILLE, Professeur à l'U.S.T.M.G., m'ont permis de mener à bien ce travail au sein de leur équipe "Semiconducteurs Désordonnés et Interfaces". Je tiens à les remercier tout particulièrement pour la confiance qu'ils m'ont témoignée, leurs encouragements et leurs conseils.

Monsieur Y. CROS, Maître de Conférences à l'U.S.T.M.G., a dirigé mon travail de recherche tout au long de ces deux années. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la constance et la qualité de son encadrement, pour le sérieux de la formation scientifique qu'il m'a dispensée et ses conseils judicieux pour la rédaction de ce mémoire.

La mise en oeuvre d'une gamme étendue de caractérisations spécialisées et complexes n'a été possible que grâce aux collaborations scientifiques engagées tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du laboratoire. Pour ce qui concerne les collaborations internes au L.E.P.E.S., mes remerciements iront plus particulièrement à :

- D. JOUSSE pour la réalisation pratique des mesures de RPE et la discussion de leur interprétation.
- F. VALENTIN pour ses explications sur le fonctionnement de l'appareillage de mesure de la conductivité.
- J. MARCUS qui a mis à notre disposition, chaque fois que nécessaire, l'outil expérimental de spectrométrie infrarouge.
- C. CHAUSSAT qui a développé le logiciel de traitement informatique des spectres infrarouge de a-Si:H, dont je me suis inspiré pour mes propres réalisations.
- J. LIU qui a réalisé une étude préliminaire sur les mesures de conductivité en continu et en alternatif, dont les conclusions m'ont été utiles.
- E. BUSTARRET pour les discussions fructueuses que nous avons eues pour confronter nos résultats et les précisions qu'il m'a très aimablement apportées sur certains points de son propre travail de recherche sur les nitrures.

Au niveau des collaborations extérieures, je souhaiterais exprimer mes plus vifs remerciements à :

- S. POULAIN, du Département de Génie Electrique de l'Ecole Polytechnique de Montréal, qui a bien voulu se charger de l'analyse par ERDA de la première série d'échantillons, et surtout S.C. GUJRATHI, Responsable des activités ERDA au Laboratoire de Physique Nucléaire de l'Université de Montréal, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour notre étude, le soin avec lequel il a conduit la procédure expérimentale et les améliorations constantes qu'il a apporté au programme de profilage pour l'adapter au cas particulier de nos matériaux.

- Messieurs J. PEISNER, G. LEVEQUE, F. FERRATON et C. ANCE du Laboratoire de Spectroscopie II de l'U.S.T.L. à Montpellier qui, en apportant leurs moyens expérimentaux et leurs compétences, ont rendu possible la réalisation d'un travail original sur l'absorption visible/UV de nos matériaux. Je dois des remerciements particuliers à Monsieur le Professeur G. LEVEQUE pour les explications qu'il m'a dispensées sur le calcul du coefficient d'absorption infrarouge, et qui m'ont permis de clarifier mes idées sur des points délicats.

Enfin, j'exprime mes remerciements à Monsieur F. FERRIEU du CNET-CNS Meylan qui en plusieurs occasions a mis à notre disposition son appareillage expérimental et ses compétences pour la réalisation des mesures d'ellipsométrie.

Monsieur le Professeur A. MARTINEZ me fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Je tiens à l'en remercier très vivement.

Messieurs B. DREVILLON, G. LEVEQUE et R. MEAUDRE ont accepté de juger ce travail et de siéger dans le Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

La tâche de l'expérimentateur ne saurait être menée à bien sans l'existence d'un support technique de haut niveau et en constante évolution. J'exprime donc ma plus vive reconnaissance à ceux qui en ont eu la charge, pour la qualité de leur travail et la patience dont ils ont fait preuve en maintes occasions : C. BIANCHIN, Ingénieur d'Etudes C.N.R.S., et les techniciens de l'équipe H. MATRAIRE et R. BIRAGHI, ainsi que Y. SALLE pour la perfection de ses soudures. Je tiens à insister particulièrement sur la qualité de l'appareillage de dépôt de couches minces mis à ma disposition, qui a été entièrement conçu et réalisé au laboratoire.

Enfin je remercie tout particulièrement notre dévouée secrétaire L. GIRARD qui n'a pas ménagé ses soins et ses efforts pour réaliser le montage final de ce mémoire avec tout le talent qu'on lui connaît, et ce, dans des délais assez étreints.

J'exprime également ma reconnaissance à K. GUIBRETEAU pour la patience et la gentillesse dont elle a fait preuve en toutes occasions et particulièrement lorsque je lui ai confié des travaux urgents.

Je remercie également Madame J. TREVISSON et Monsieur B. PICHAND qui ont assuré le tirage et la reliure de l'ouvrage dans des conditions parfois difficiles.

Enfin, que mes camarades thésards trouvent ici l'expression de mes remerciements chaleureux pour les discussions scientifiques que nous avons eues et aussi pour l'ambiance amicale qu'ils ont contribué à entretenir quotidiennement.

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>I LE REACTEUR DE DEPOT CHIMIQUE A BASSE TEMPERATURE ET ASSISTE PAR PLASMA</u>	9
I-1 DESCRIPTION DU RÉACTEUR	9
I-2 ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES DU DÉPOT PECVD	16
I-3 PERFORMANCES DU RÉACTEUR	18
<u>II COMPOSITION CHIMIQUE DE NOS MATERIAUX</u>	31
II-1 POSITION DU PROBLEME ET CHOIX DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE	31
II-2 PRINCIPE DE L'ERDA	32
II-3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL	36
II-3-a ERDA avec mesure de temps de vol pour le profilage de Si, O, N	36
II-3-b Mesure de la concentration d'hydrogène	40
II-3-c Exploitation des spectres déconvolués	41
II-4 LES PERFORMANCES DE L'ERDA	43
II-5 COMPOSITION DE NOS MATÉRIAUX OBTENUE PAR ERDA	44
REFERENCES	49
<u>III MODELES DE STRUCTURE POUR LA SILICE AMORPHE a-SiO₂/a-SiO_x</u>	53
III-1 ASPECTS CONCEPTUELS DE LA STRUCTURE AMORPHE	53
III-2 MODÉLISATION DE LA SILICE STOECHIOMÉTRIQUE a-SiO ₂	56
III-3 DÉSORDRE DE COMPOSITION DANS SiO _x , SiN _y , ET SiO _x N _y H _z	58
<u>IV SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DES COUCHES MINCES D'OXYNITRURES DE SILICIUM</u>	63
IV-1 APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL	63
IV-2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	63
IV-3 PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES DES SILICES NITRURÉES AMORPHES	68
IV-3-1 Phonons dans a-SiO ₂ et a-SiO _x	68
IV-3-2 Vibrations polaires dans a-SiO ₂ et a-SiO _x	74

	<u>Page</u>
IV-3-3 Modes de vibration de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$	79
IV-3-3-a Les modes associés aux liaisons Si-O et Si-N	79
IV-3-3-b Les modes associés aux liaisons avec l'hydrogène	81
IV-3-3-c Théorie de l'absorption de la liaison Si-H	83
IV-4 ANALYSE QUANTITATIVE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE	86
IV-4-1 Les différentes bandes d'absorption à considérer	86
IV-4-2 Hypothèses de base sur la structure locale	87
IV-4-3 Traitement quantitatif de l'hydrogène	89
IV-4-4 Traitement quantitatif des autres éléments	93
V <u>ORDRE CHIMIQUE DANS NOS MATERIAUX</u>	101
V-1 SÉGRÉGATION DE PHASES OU MODELE À LIAISONS ALÉATOIRES	101
V-2 LES SPECTRES INFRAROUGE : DES ARGUMENTS DÉCISIFS EN FAVEUR D'UN MODELE À SÉGRÉGATION DE PHASE DANS NOS MATÉRIAUX	102
V-3 LES PRÉVISIONS EXPÉRIMENTALES DU MODELE; permet-elle de choisir entre les deux modèles ?	113
V-4 RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DANS NOS MATÉRIAUX	115
V-4-1 Présentation de l'expérience de RPE	115
V-4-1-a Résumé sur les fondements théoriques de la mesure	115
V-4-1-b La réalisation de la mesure de RPE	117
V-4-1-c Problèmes posés par les mesures quantitatives	119
V-4-2 Résultats expérimentaux	120
V-4-3 Discussion des résultats	129
V-4-3-1 Calculs théoriques et modélisation	129
V-4-3-2 RPE et ordre chimique local	130
REFERENCES COMMUNES AUX CHAPITRES III, IV ET V	133
VI <u>ABSORPTION OPTIQUE</u>	139

VI-1 FORME DE LA DENSITÉ D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES ET DU COEFFICIENT D'ABSORPTION OPTIQUE DANS LES SEMI- CONDUCTEURS ET LES ISOLANTS AMORPHES	139
VI-2 PUBLICATION : "OPTICAL PROPERTIES OF PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITED SILICON OXYNITRIDE FILMS"	145
VI-3 COMMENTAIRES SUPPLÉMENTAIRES	175
VI-3-1 Le gap optique E_G	175
VI-3-2 Le paramètre d'ordre E_0	175
VI-3-3 Essai de modélisation phénoménologique pour l'évolution de notre structure électronique	175
REFERENCES PUBLICATION	159
REFERENCES SUPPLEMENTAIRES	178
<u>VII CONDUCTIVITE EN COURANT CONTINU A BAS CHAMP</u>	181
VII-1 INTRODUCTION	181
VII-1-1 Intérêt de ces mesures	181
VII-1-2 Etat des travaux dans ce domaine	181
VII-2 EXPÉRIENCE ET RÉSULTATS	181
VII-2-1 Les problèmes à résoudre pour mesurer la conductivité en continu à bas champ dans les isolants	181
VII-2-2 Le dispositif expérimental	182
VII-2-3 Procédure de mesure point par point et résultats expérimentaux	185
VII-2-3-1 <i>Discussion préliminaire et définition de la procédure de mesure point par point</i>	185
VII-2-3-2 <i>Résultats expérimentaux</i>	188
VII-3 DISCUSSION	190
REFERENCES	194
	<u>Page</u>
<u>CONCLUSION</u>	197
REFERENCES	200
<u>ANNEXE I : TRAITEMENT DES SPECTRES DE TRANSMISSION IR</u>	205

REFERENCES

214

ANNEXE II : TRANSMISSION D'UNE COUCHE MINCE ABSORBANTE 217

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La technologie microélectronique fait un large usage des matériaux isolants en couches minces élaborées par dépôt en phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor Deposition) et à basse pression (LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Ces matériaux servent entre autres pour l'isolation entre bandes conductrices ou niveaux superposés de métallisation, la passivation des circuits, le masquage de l'implantation et de l'oxydation. L'augmentation du nombre et de la complexité des opérations technologiques intervenant dans la fabrication des circuits conduit à rechercher des températures de travail de plus en plus basses pour dégrader le moins possible les caractéristiques obtenues au terme des étapes technologiques précédentes. Dans le procédé de dépôt en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) l'énergie supplémentaire fournie par la décharge permet de conserver des vitesses de croissance suffisantes alors que l'on réduit la température du substrat de, typiquement, 700°C (CVD, LPCVD) à 350°C ou moins. De nombreux travaux ont été consacrés depuis la fin des années 1970 à la préparation et aux différentes caractérisations du matériau SiO_x élaboré par PECVD à basse température à partir de silane SiH_4 et d'un gaz oxydant (O_2 , N_2O , NO , NO_2)⁽¹⁻⁹⁾. Ces matériaux se sont révélés de meilleure qualité que la silice déposée par évaporation⁽¹⁰⁾ ou par pulvérisation RF⁽¹¹⁾.

Le thème " SiO_x " a démarré dans notre équipe à la fin de 1984 avec les premières couches déposées dans le réacteur nouvellement construit. Cette étude se propose de mieux comprendre les propriétés physicochimiques du matériau SiO_x préparé par PECVD à température basse et intermédiaire (entre 300 et 450°C). Elle présente un intérêt intrinsèque car elle touche à un domaine encore peu exploré de la physicochimie des semiconducteurs et isolants amorphes. En outre, la compréhension de ces propriétés est indispensable pour leur optimisation en vue d'une application donnée, car la complexité du problème exclut toute démarche empirique.

Parmi les applications possibles, l'une des plus ambitieuses concerne le remplacement de la silice thermique comme diélectrique de grille MOS par un isolant déposé à basse température. Il deviendrait ainsi possible de réaliser des transistors à effet de champ à grille isolée sur des substrats ne présentant pas de composé isolant susceptible d'être formé par croissance chimique, comme les semiconducteurs III/V⁽¹²⁾. D'autre part, un procédé basse température est indispensable pour l'élaboration des diélectriques de grilles de transistors en couches minces (TFT) sur silicium amorphe hydrogéné, ce dernier étant rapidement dégradé par un chauffage excessif^(13,14). Ce sera également le cas pour les

futures intégrations tridimensionnelles où tous les isolants de grille devront être réalisés à basse température pour ne pas détruire les autres niveaux de transistors.

En ce qui concerne les applications traditionnelles d'isolation électrique et de passivation, il est connu que, si l'oxyde présente les meilleures qualités diélectriques, le nitrure est en revanche une bien meilleure barrière à la migration d'impuretés ioniques. On peut escompter que l'oxynitrure de silicium, éventuellement préparé avec les 3 gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 pour pouvoir contrôler l'incorporation d'azote, concilierait dans une certaine mesure ces deux qualités. D'autre part, il est connu que l'oxynitrure de silicium présente de faibles contraintes intrinsèques qui sont par surcroît faciles à ajuster par un choix judicieux des paramètres de dépôt⁽¹⁵⁾ ce qui est fondamental pour les applications technologiques.

Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude physicochimique de nos matériaux, sans chercher à privilégier telle ou telle propriété en vue d'une application technologique. Nous avons adopté une démarche d'expérimentateur, en cherchant à interpréter et à corrélérer entre eux les résultats de plusieurs expériences menées en parallèle. Dans ce mémoire sont donc exposés successivement les différentes techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre avec les résultats que nous en avons tirés et les interprétations que nous en proposons. L'ordre des chapitres a été choisi de manière à pouvoir discuter des corrélations entre les résultats de différentes expériences dans le cours même de l'exposé, en évitant au maximum les retours et les redites.

Dans le chapitre I, nous évaluons les performances d'ensemble du réacteur grâce aux mesures d'ellipsométrie sur les couches déposées, qui nous permettent d'établir une première classification sommaire de nos matériaux.

Le chapitre II est consacré à l'analyse chimique de nos couches par diffusion avant de ^{35}Cl (ERDA).

Le chapitre III traite de la théorie de la structure du verre binaire tétraédrique aSiO_2 et de aSiO_x , et ses extensions possibles à nos matériaux $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Dans le chapitre IV, nous appliquons les résultats de la théorie des vibrations polaires dans les solides amorphes à l'interprétation des spectres d'absorption infrarouge de nos matériaux.

Le chapitre V est consacré à l'étude de l'ordre chimique dans nos matériaux $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Pour cela nous nous servons notamment des résultats d'infrarouge et de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Le chapitre VI présente des mesures d'absorption optique dans le visible et le proche UV et leur interprétation pour préciser la structure électronique de nos matériaux.

Enfin le chapitre VII expose quelques résultats de conductivité électrique en courant continu à bas champ.

En conclusion, nous présentons une synthèse des progrès apportés par notre travail dans la compréhension de la physicochimie de ces matériaux, et nous envisageons des développements ultérieurs.

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., avril 1981, 172.
- [4] E.P.G.T. VAN DE VEN, Solid State Tech., avril 1981, 167.
- [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. MOCHIZUKI and K. USAMI, Solid State Com. 50, 1079 (1984).
- [11] T.W. BARBEE, D.L. KEITH, L. NAGEL and W.A. TILLER, J. Electrochem. Soc. 131, 434 (1984).
- [12] A. HASHIMOTO, M. KOBAYASHI, T. KAMIJOH, H. TAKANO and M. SAKUTA, J. Electrochem. Soc. 133, 1464 (1986).
- [13] J. BATEY and J.E. TIERNEY, J. Appl. Phys. 60, 3136 (1986).
- [14] G. LUCOVSKY and D.V. TSU, Proc. 8th Conf. on Non-Cryst. Semiconductors, Balatonzeplak, Hungary, september 1986. J. Non-Cryst. Sol. 90, 259 (1987).
- [15] W.A.P. CLAASSEN, W.G.J.N. VALKENBURG, W.M. van de VIIGERT and M.F.C. WILLEMSSEN, This journal 132, 893 (1985).

CHAPITRE I

PREPARATION

I - LE RÉACTEUR DE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR À BASSE TEMPÉRATURE ET ASSISTÉ PAR PLASMA

(PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Nos couches minces d'oxynitrures de silicium sont préparées dans un appareillage de dépôt chimique en phase vapeur, à basse pression, assisté par un plasma RF à 50 KHz et opérant à basse température ($T < 450^{\circ}\text{C}$). Ce réacteur a été entièrement conçu et construit au laboratoire.

I.1 - DESCRIPTION DU RÉACTEUR (FIG. 1A, 1B)

L'enceinte de dépôt est constituée par un tube de quartz de 100 mm de diamètre, disposé horizontalement (1). Les gaz sont introduits au travers de débitmètres massiques (ASM type AFC 260) par six tubes de quartz groupés par deux (21 à 25) débouchant en trois positions échelonnées le long du porte-substrats (cf. fig. 1a et 2). Trois vannes à 16 tours (Fig. 3) (A, B, C) permettent d'ajuster les débits relatifs de ces sorties pour optimiser l'écoulement des gaz au voisinage du suscepteur. Les gaz sont pompés par une sortie latérale (28) située à la même extrémité du tube que la distribution (9) à l'aide d'une pompe à palettes type chimie (Alcatel T 2063 C). La pression des gaz est mesurée en sortie de réacteur. Une jauge Pirani (CIT Alcatel PB 201) sert à contrôler le maintien sous vide de l'enceinte en dehors des périodes de fonctionnement. Les pressions de dépôt sont mesurées par une jauge capacitive MKS Baratron 222 BHS. D.B., adaptée aux gaz corrosifs. Il est possible d'injecter un lest d'azote entre la sortie du réacteur et la pompe (fig. 3) pour ajuster indépendamment le débit et la pression dans l'enceinte. Les gaz résiduels, qui contiennent une fraction appréciable de silane, sont décomposés à haute température (700°C) dans un four implanté en amont de la pompe. Un courant d'azote est par surcroît injecté dans l'huile de cette dernière afin de prévenir toute formation de silice pulvérulente. Le suscepteur (13) (fig. 4) est une pièce creuse de quartz, ayant la forme d'un parallélépipède de 200 x 50 x 15 mm, prolongé d'un tube (11) fixé à l'autre extrémité de l'enceinte (7). Il contient une canne pyrométrique (19) mesurant la température en trois points régulièrement répartis, et une grille d'acier inoxydable (31) constituant la contre électrode de l'excitation RF. L'intérieur du suscepteur est rempli de poudre de carbone qui fait office de corps noir pour le chauffage par rayonnement du porte-substrats. Celui-ci s'effectue grâce à une batterie de lampes infra rouges (20) refroidies par un flux d'air forcé (29).

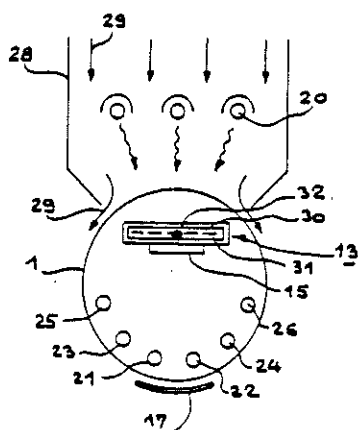
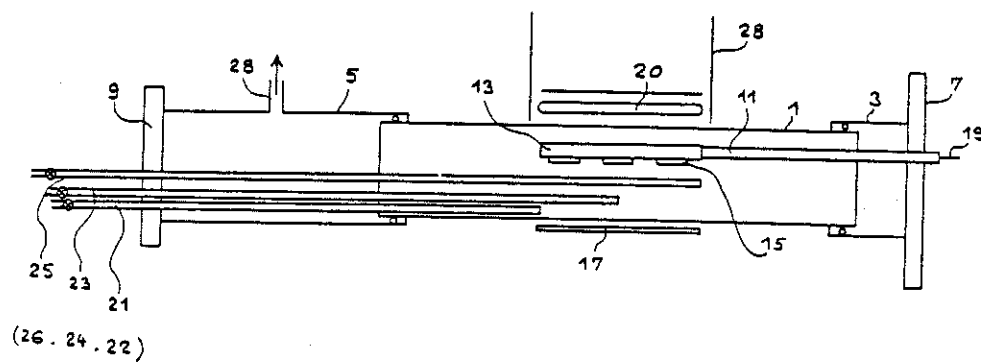


Figure 1 : Schéma du réacteur (a) vue de côté
(b) vue de face
(Les numérotations renvoient au texte.)

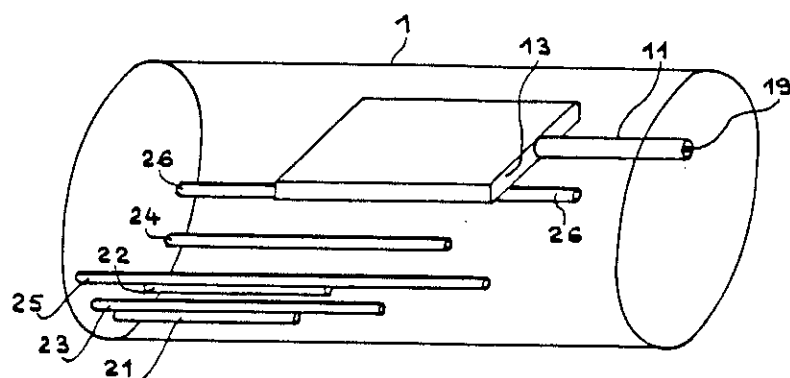


Figure 2 : Disposition dans l'enceinte du porte-échantillon et des injecteurs de gaz.

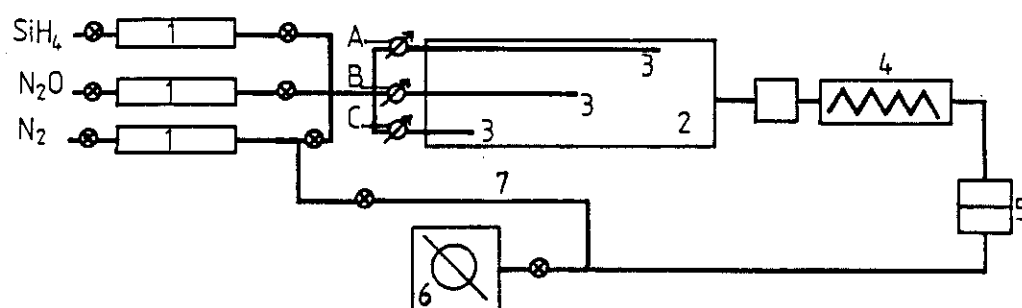


Figure 3 : Schéma général de la distribution et du pompage des gaz :

- 1 - Débitmètres massiques
- 2 - Enceinte de dépôt
- 3 - Tubes distributeurs de gaz
- 4 - Four de post-décomposition
- 5 - Filtre
- 6 - Pompe
- 7 - Lest d'azote
- A,B,C - Vannes 16 tours
- ⊗ Electrovalves.

Les parois du tube (1) restent à une température inférieure à 100°C alors que le suscepteur est chauffé, typiquement, à 450°C. Nous possédons là un réacteur "à murs froids" c'est-à-dire dégagé des problèmes de dépôt spontané sur les parois par décomposition thermique des gaz à leur voisinage.

Un autre aspect intéressant de ce réacteur concerne la disposition électrique du système d'excitation. Nous avons vu que la contre-électrode (31) était isolée du plasma et des substrats par l'enveloppe de silice (32) du suscepteur. L'électrode "chaude" (17) se trouve à l'extérieur de l'enceinte, donc également isolée du plasma. De plus la sortie du générateur RF 50 KHz fournissant l'énergie de la décharge s'effectue aux bornes d'un transformateur écran. Ainsi le potentiel de l'électrode interne (31) est flottant. Enfin cette dernière est électriquement isolée de la masse absolue (châssis de l'installation).

Les réacteurs généralement utilisés dans les laboratoires ou construits par les industriels comportent deux électrodes internes à l'enceinte basse pression (1, 2, 3, 4) et utilisent très souvent une fréquence d'excitation de 13.56 MHz pour générer le plasma. Les conditions de fonctionnement de ces réacteurs ont été bien décrites (5). La structure géométrique de notre réacteur et les conditions de génération du plasma (électrodes externes et isolées électriquement du plasma, référence du générateur isolée de la masse générale du châssis métallique) lui confèrent une originalité. Nous obtenons des conditions de fonctionnement à 50 KHz comparables aux conditions de fonctionnement à 13.56 MHz dans les réacteurs à électrodes internes, c'est-à-dire une faible autopolarisation de la cathode et un bombardement minimisé des substrats. Notre réacteur, parfaitement adapté au dépôt d'isolants électriques, l'est aussi pour le dépôt de matériaux plus conducteurs. En effet le problème majeur du dépôt de a-Si:H dans les réacteurs industriels (6) munis de chariots (fig. 5) qui simultanément jouent le rôle d'électrodes de générations RF et de suscepteur, est le dépôt de matériau sur toutes les surfaces internes de l'enceinte, et en particulier sur les entretoises isolantes entre électrodes de génération du plasma. Si on ne nettoie pas le chariot après chaque dépôt, les conditions électriques sont modifiées et finalement les électrodes sont court-circuitées par le matériau déposé, rendant le système inutilisable. La procédure de nettoyage est contraignante et coûteuse. Dans notre réacteur à électrodes externes, il n'y a pas de dépôt sur les électrodes, celui sur les murs est très faible (en fait, invisible à l'œil nu même après plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement) et le nettoyage de l'enceinte n'est en principe plus nécessaire. Enfin ces avantages ne sont pas obtenus au détriment de la vitesse de dépôt, comme on le verra.

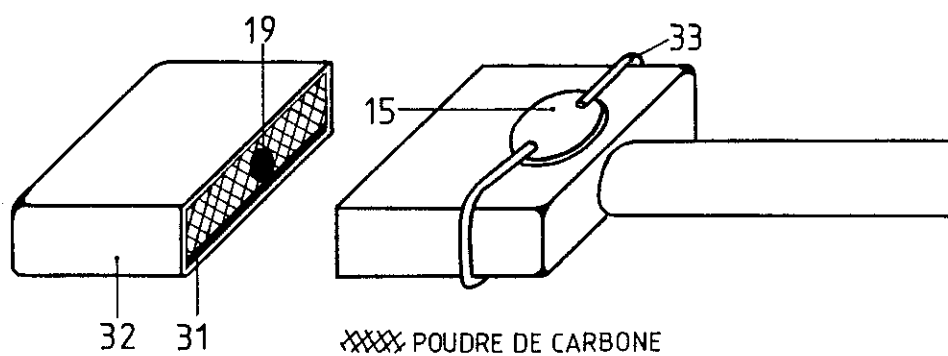


Figure 4 : Vue en coupe du porte-substrats. Fixation des échantillons. (Les numérotations renvoient au texte.)

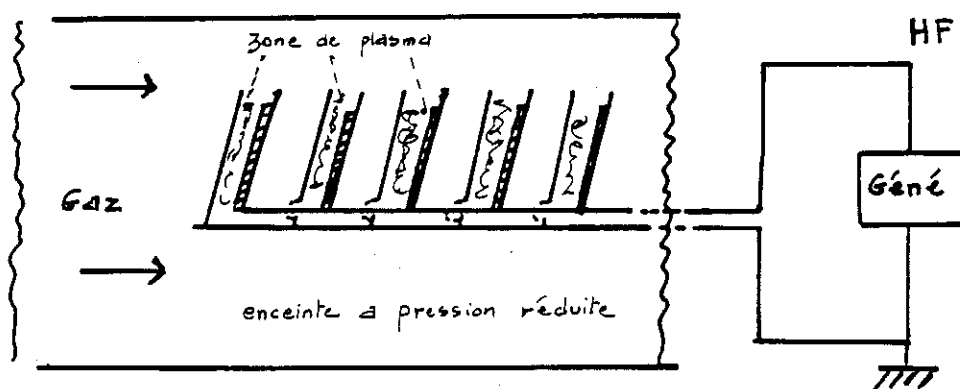


Figure 5 : Schéma d'un réacteur industriel tel que décrit dans la réf. (6).

Pour toutes ces raisons, notre réacteur a fait l'objet d'un brevet d'invention (7) pour la France, qui pourra être mis en avant par le C.N.R.S. sur tout type de réacteur comportant une disposition équivalente pour la génération du plasma.

Les substrats sont disposés sur la face inférieure du suscepteur (15), afin d'éviter tout dépôt d'impuretés pulvérulentes par gravité, et maintenus par des clips de quartz. Différents types de substrats sont utilisés pour mettre en œuvre nos mesures de la composition et des propriétés physiques (tableau 1). En général, les échantillons destinés à une expérience donnée occupent dans chaque dépôt la même position le long de l'axe du suscepteur, afin de garantir des conditions de préparation reproductibles. La disposition standard est montrée fig. 6. L'orientation de chaque substrat est également repérée par des marques conventionnelles apposées en face arrière, de manière à pouvoir reconstituer ultérieurement la disposition initiale pour exploiter utilement les mesures d'ellipsométrie. Les substrats subissent un nettoyage de qualité microélectronique selon des procédures appropriées à leur nature (tableau 1). Le suscepteur est chargé sous flux laminaire classe 100 et introduit dans le réacteur sous légère surpression d'azote.

Les gaz utilisés sont le silane pur SiH_4 et le protoxyde d'azote N_2O . Le choix de ce dernier pour le dépôt d'oxydes 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 SiH_4/O_2 est par ailleurs plus instable et dangereux que $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$. L'utilisation du silane pur implique la maîtrise complète de tous les problèmes soulevés par la réalisation d'un ensemble complexe absolument étanche. En effet au moindre défaut, l'air ambiant pénètre dans les canalisations et réagit avec le silane pour former une poudre de silice particulièrement polluante nécessitant ensuite des nettoyages délicats, surtout au niveau des débitmètres. L'installation 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. Les bouteilles de gaz sont disposées dans des armoires à l'épreuve du feu, maintenues sous aspiration d'air permanente, de même que la centrale de mélanges.

Les incorporations relatives de silicium et d'oxygène dans nos couches sont contrôlées en variant le rapport des débits gazeux $(\text{N}_2\text{O})/(\text{SiH}_4)$. Les autres paramètres sont autant que possible maintenus constants : débit total de gaz (60 sccm environ), pression dans l'enceinte (1.4 mbar), puissance plasma (16 W soit 0.18 W par cm^2 du suscepteur). Deux températures de substrats ont jusqu'ici été explorées, soit 430°C et 320°C . L'appareillage se montre capable de contrôler ces paramètres de dépôt de manière extrêmement stable sur des durées de plusieurs heures. On note un sensible gradient de température le long du suscepteur, mais aucun effet mesurable sur la vitesse de dépôt n'a été mis en évidence.

TABLEAU 1

NATURE DES SUBSTRATS	DESTINATION	PROCEDURE DE NETTOYAGE
Si monocristallin intrinsèque poli 2 faces 1) Ø 15 mm épais. 1 mm 2) 1/4 cercle Ø 2" épaisseur 0.5 mm	ellipsométrie visible analyse chimique par ERDA spectrométrie infrarouge	NH ₄ OH (28 %)/H ₂ O ₂ (30 %)/H ₂ O D.I. 1 : 1 : 5 80°C 10 mn rincage H ₂ O D.I. → 13 MΩ puis : H ₂ SO ₄ (96 %)/H ₂ O ₂ (30 %) 2 : 1 ≈ 120°C 10 mn rincage H ₂ O D.I. → 13 MΩ puis : HF(49 %)/H ₂ O D.I. 1 : 10 ambiante 30 sec. Rincage H ₂ O D.I. → 13 MΩ
Si monocristallin dopé n 1 - 3 Ω.cm face arrière implantée n ⁺ 40 x 25 x 0.5 mm Si monocristallin dopé n 4 - 10 Ω.cm face arrière épitaxiée n ⁺ 40 x 25 x 0.5 mm Si monocristallin dopé p 3-80 Ω.cm face arrière épitaxiée p ⁺ 40 x 25 x 0.5 mm	(Photoconductivité) (Photocémission interne)	Séchage à l'azote
Silice fondue Pursil K Ø 15 mm ép. 1 mm Silice fondue Suprasil 18 x 10 x 1 mm Silice fondue Tetrasil B 18 x 10 x 1 mm	Spectrométrie de transmission/réflexion UV/visible (échantillons sous-stoechiométriques)	Trichlorethylène puis acétone Rincage H ₂ O D.I. → 13 MΩ
CaF ₂ 18 x 10 x 1 mm	Idem, échantillons quasi-stoechiométriques	Livré prêt à l'emploi
Silice à basse teneur en spurs libres Spectrosil 16 x 4 x 5 mm	R.P.E.	Trichlorethylène puis acétone Rincage H ₂ O D.I. → 13 MΩ

I.2 - ASPECTS PHYSICOCIMIQUES DU DÉPÔT PECVD

Un réacteur de dépôt PECVD est le siège de phénomènes très variés, extrêmement complexes et fortement couplés entre eux. Ces phénomènes relèvent tout à la fois de l'électromagnétisme, de la thermodynamique hors d'équilibre, de la dynamique des fluides, de la chimie des gaz et des surfaces ...

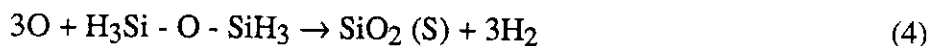
A la suite des travaux de Longeway et al (8) sur les décharges continues de SiH_4/NO , Lucovsky et al (9,10) ont établi la séquence des réactions conduisant au dépôt de films d'oxynitride de silicium à partir de SiH_4 et N_2O . L'énergie apportée par la décharge permet de dissocier les molécules de N_2O :



Les atomes d'oxygène excités réagissent avec le silane pour former le précurseur disiloxane $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ selon :



Le disiloxane réagit à la surface de l'échantillon avec l'oxygène atomique pour donner des liaisons Si-O en phase solide :



Les atomes excités d'azote produits par la réaction (2) peuvent également réagir avec le silane pour donner des précurseurs azotés susceptibles de conduire à l'incorporation d'azote dans les couches (9). Mais le mécanisme de création de ces précurseurs azotés à partir d'une décharge de $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ est globalement beaucoup moins efficace que le mécanisme de génération du disiloxane (10, 11, 12).

Parallèlement, l'excitation du silane dans la décharge produit des radicaux SiH_2 et SiH_3 conduisant à l'incorporation de liaisons Si-Si et Si-H (cela n'est autre que le mécanisme de formation du silicium amorphe hydrogéné par dépôt de silane). Ce n'est cependant pas là la seule source de Si-Si et Si-H. Le disiloxane peut subir d'autres réactions que (4) ne conduisant pas nécessairement à l'incorporation de liaisons Si-O. On peut en effet obtenir des oxydes hors stoechiométrie avec une concentration notable de liaisons Si-H par le procédé Remote PECVD, où le silane n'est pas excité dans la décharge (9).

Finalement, l'effet de la variation des débits relatifs sur l'incorporation peut être compris qualitativement comme suit.

L'augmentation du débit de N_2O induit une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène excités disponibles, ce qui entraîne 1° un taux de création de disiloxane accru, aux dépens de la génération de radicaux SiH_2/SiH_3 et 2° une réaction de surface plus complète entre O et $(SiH_3)_2O$, favorisant l'incorporation d'oxygène.

Le rendement global d'incorporation de silicium et d'oxygène dans les couches déposées à partir de la phase gazeuse est en général élevé. Il est possible d'estimer ce rendement à partir des débits gazeux, de l'épaisseur et de la composition absolue des couches. Le nombre d'atomes de silicium (resp. d'oxygène) entrant dans l'enceinte, N_{ent} , est donné par :

$$N_{ent} = \frac{p D t}{k T} \quad (5)$$

où D est le débit volumique standard de SiH_4 (resp. N_2O)

p et T la pression et la température standard (101325 Pa, 298 K)

t le temps de dépôt

k la constante de Boltzmann

Le nombre d'atomes de silicium ou d'oxygène incorporés est donné par

$$N_{inc} = \iint \rho e d s$$

où ρ est la densité volumique d'atomes de silicium ou d'oxygène, déterminée par les mesures de composition absolue, e l'épaisseur de la couche, dépendant du point considéré. L'intégrale est étendue à toute la surface où se dépose du matériau.

Expérimentalement nous constatons que l'on dépose du matériau sur les deux faces du suscepteur, mais pas sur le tube enceinte. On obtient un ordre de grandeur réaliste en supposant que l'épaisseur déposée est uniforme sur tout le suscepteur et égale à la valeur trouvée sur les substrats par ellipsométrie :

$$N_{inc} = \rho e S$$

où S est la surface totale du suscepteur (2 faces).

Pour les échantillons proches de SiO_2 (faibles débits de silane) on trouve par cette méthode qu'au moins 10 à 20 % du silicium total entrant dans le réacteur sous forme de silane se retrouve incorporé en phase solide.

I.3 - PERFORMANCES DU RÉACTEUR

La caractérisation la plus immédiate de nos couches minces déposées sur silicium consiste en une mesure d'épaisseur et d'indice de réfraction par ellipsométrie à longueur d'onde fixe. Nous utilisons un ellipsomètre automatique Rudolph Research (13) muni d'un laser He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Les épaisseurs ne sont déterminées qu'à un ordre près, mais celui-ci est généralement aisément établi, par exemple par comparaison avec les mesures de transmission optique. La taille réduite du spot ($\sim 1 \text{ mm}^2$) permet de dresser une cartographie détaillée de l'épaisseur et de l'indice à la surface des couches, selon une configuration fixée pour chaque type de substrat. Une carte d'épaisseur et d'indice typique est montrée fig. 7 (échantillon 4, position 8 sur le suscepteur). On fait évidemment abstraction de la zone de bord (largeur 1 mm environ) et des empreintes des clips. Les figures 8 et 9 représentent les variations de l'épaisseur et de l'indice moyens de chaque couche, en fonction de sa position sur le suscepteur. Les figures 10 et 11 montrent respectivement l'évolution de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction, avec le rapport des débits gazeux $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$. Enfin le tableau récapitule les valeurs moyennes de l'indice, de l'épaisseur et de la vitesse de croissance et leurs fluctuations, pour les deux séries d'échantillons ($T_s = 320^\circ\text{C}$ et $T_s = 430^\circ\text{C}$). Les données absentes correspondent à des cas critiques où le programme de calcul de l'ellipsomètre ne converge pas.

Pour la série déposée à 430°C , sauf cas particuliers sur lesquels nous allons revenir, on observe une fluctuation maximale d'épaisseur de 2 % sur une même couche (fig. 7) et de 4 % d'une couche à l'autre dans un même dépôt (fig. 8 et tableau 2). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus, dans le meilleur des cas, pour les dépôts effectués dans les réacteurs PECVD industriels classiques. Encore certaines inhomogénéités sont elles systématiques et attribuables par exemple à une perturbation de l'écoulement gazeux par la présence des substrats épais et des clips en quartz. Les fluctuations d'indice pour cette série sont du même ordre de grandeur que celles de l'épaisseur (fig. 7 et 9, tableau 2).

L'homogénéité d'épaisseur et d'indice est moins bonne pour la deuxième série déposée à plus basse température (4 % sur une même couche et jusqu'à 10 % couche à couche). (fig. 7, 8, 9, tableau 2).

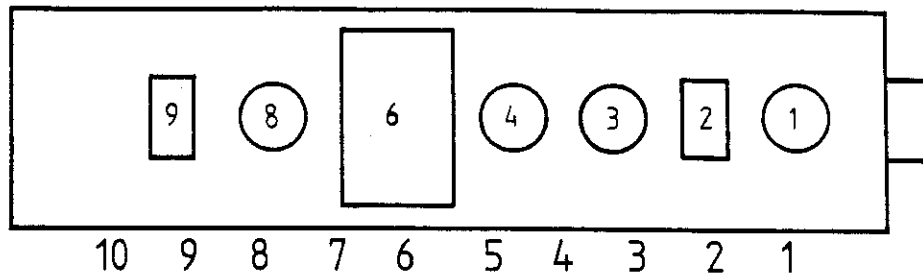


Figure 6 : Disposition standard des différents substrats sur le suscepteur. La nature de ces substrats est généralement la suivante :

- 1 - c-Si intrinsèque (test d'épaisseur en fond de réacteur)
- 2 - Silice Spectrosil à faible teneur en spins libres (RPE)
- 3 - c-Si intrinsèque (absorption infrarouge)
- 4 - c-Si intrinsèque (caractérisations spéciales)
- 6 - c-Si dopé n, face arrière implantée ou épitaxiée n⁺ (conductivité en structure MIS)
- 8 - c-Si intrinsèque (ERDA)
- 9 - Silice Tetrasil B ou CaF₂ (absorption optique)

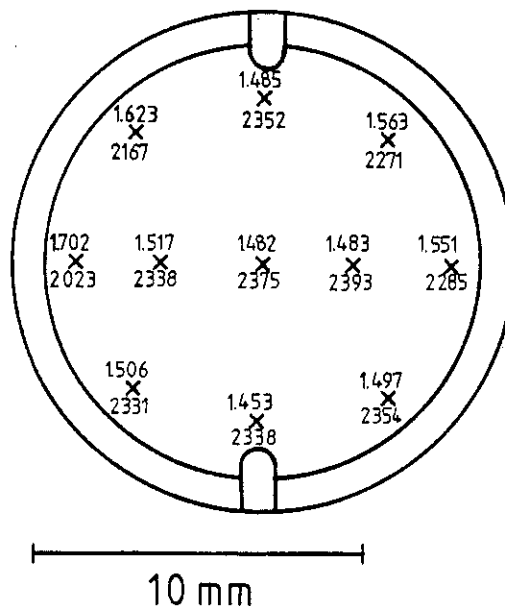


Figure 7 : Cartographie de l'épaisseur et de l'indice optique à la surface de l'échantillon 8, position 4, déterminés par ellipsométrie.

TABLEAU 2

SERIE 1 ($T_s = 430^\circ\text{C}$)

n° échantillon	R = $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$	n indice optique moyen	épaisseur moyenne ($\text{\AA}$)	vitesse de croissance moyenne ($\text{\AA}/\text{mn}$)
1	44	1.46 ± 0.03	2280 ± 90	290 ± 10
2	32	1.49 ± 0.01	3300 ± 200	275 ± 10
3	20	1.59 ± 0.02	3080 ± 120	385 ± 15
4	5.3	1.79 ± 0.02	3070 ± 100	385 ± 10
5	2	1.94 ± 0.03	2400 ± 100	300 ± 10
6	0.5	2.40 ± 0.03	1750 ± 80	250 ± 10

SERIE 2 ($T_s = 320^\circ\text{C}$)

n° échantillon	R = $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$	n indice optique moyen	épaisseur moyenne ($\text{\AA}$)	vitesse de croissance moyenne ($\text{\AA}/\text{mn}$)
8	107.5	1.42 ± 0.03	290 ± 30	73 ± 7
10	37.5	1.515 ± 0.002	1150 ± 100	230 ± 20
12	20	1.460 ± 0.005	530 ± 50	175 ± 15
14	10	1.50 ± 0.02	980 ± 40	200 ± 10
16	5.3	1.75 ± 0.05	1670 ± 70	170 ± 10
18	2	1.97 ± 0.05	1050 ± 50	210 ± 10

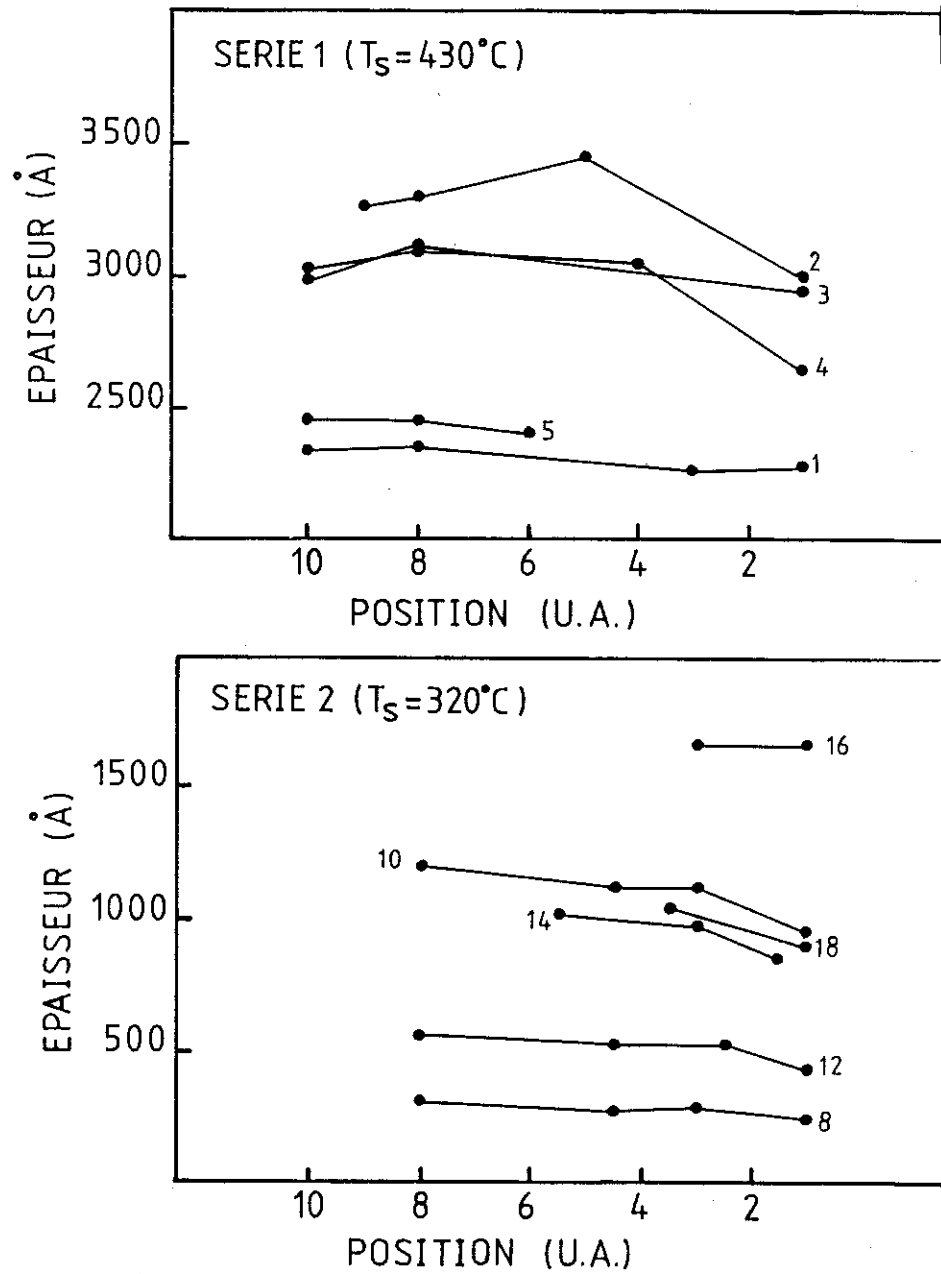


Figure 8 : Epaisseur moyenne des couches déposées en fonction de leur position sur le suscepteur.

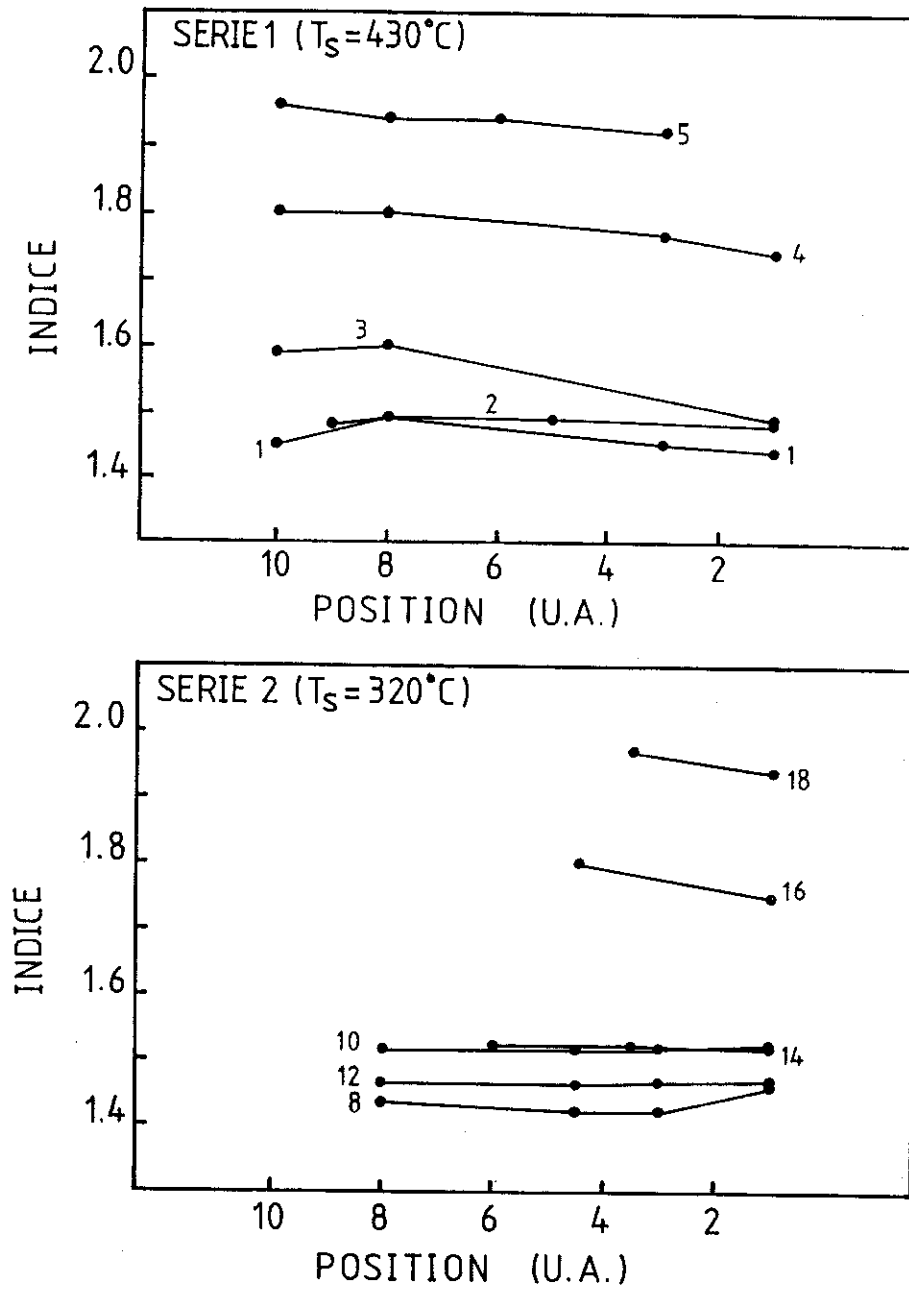


Figure 9 : Indice optique moyen des couches déposées en fonction de leur position sur le suscepteur

Nous avons exclu de la discussion précédente les couches déposées en position 1 du suscepteur et les couches déposées sur substrats conducteurs. On note un déficit systématique d'épaisseur au niveau de la position 1 du suscepteur, c'est-à-dire en fond de réacteur, à l'opposé de la distribution et du pompage. Ce problème semble donc lié à la répartition complexe de l'écoulement dans le réacteur, due à la géométrie adoptée. On y a en partie remédié par un ajustement des débits relatifs des tubes distributeurs de gaz.

D'autre part, les couches déposées sur des substrats conducteurs (par exemple silicium cristallin dopé n ou p) se révèlent très fortement inhomogènes en épaisseur et en indice. Ce phénomène semble dû à une perturbation du plasma par la présence d'un conducteur entre les électrodes. Il a également été observé pour des substrats métalliques que nous avons utilisés occasionnellement.

Pour la série déposée à $T_s = 430^\circ\text{C}$, on note des vitesses de croissance de 300 à 400 Å/mn, c'est-à-dire très acceptables). Dans notre réacteur à électrodes isolées, les substrats se trouvent sensiblement au même potentiel que le plasma (suppression de l'autopolarisation à la cathode). Pour obtenir un résultat similaire avec les réacteurs à électrodes internes, il a été proposé de disposer le porte substrats dans la décharge, à distance de l'anode. Dans ce cas on obtient des vitesses de dépôt environ quatre fois plus faibles ($\sim 50\text{Å/mn}$) que dans la disposition normale ($\sim 200\text{Å/mn}$) (3). Ce n'est pas le cas de notre réacteur qui donne dans tous les cas des vitesses de dépôt élevées (fig. 10, tableau 2). Ce résultat, au demeurant très positif, n'est pas encore expliqué. Considérons la figure 10. Nous observons que la vitesse de dépôt à $T_s = 320^\circ\text{C}$ est d'environ 200Å/mn et varie assez peu avec le rapport des débits gazeux (le cas de l'échantillon 8 est particulier). Pour $T_s = 430^\circ\text{C}$ la courbe de la vitesse de dépôt présente une allure en cloche avec une valeur d'environ 250Å/mn pour les valeurs extrêmes de R et environ 400Å/mn pour les rapports intermédiaires. Nous proposons l'explication qualitative suivante pour l'allure de ces courbes : comme nous n'observons pas de décroissance de l'épaisseur le long du suscepteur, la croissance des films n'est pas limitée par diffusion des espèces actives à travers une couche limite, malgré un rendement global d'incorporation important. Les facteurs limitant la croissance sont :

- 1) la concentration en radicaux actifs dans la phase gazeuse
- 2) l'activation des réactions de surface menant à l'incorporation en phase solide.

Ces deux paramètres sont à peu près indépendants dans notre réacteur où seul le suscepteur est chauffé ("murs froids"). Puisque le rendement global de l'incorporation est élevé, c'est a fortiori le cas de l'étape de génération des radicaux actifs dans le plasma à

partir de N_2O et SiH_4 , selon la réaction (3) par exemple. Il s'ensuit que la concentration en radicaux actifs dans la phase gazeuse diminue sensiblement lorsque l'un des constituants de cette réaction commence à faire défaut, c'est-à-dire pour des valeurs extrêmes du rapport $R = (N_2O)/(SiH_4)$, le débit total étant maintenu constant.

Comparons à présent les courbes de vitesse de croissance en fonction de R (fig. 10) pour les deux températures de substrat. Pour une valeur donnée de R , tous les paramètres de dépôt sont identiques, à l'exception de la température et la composition en espèces actives de la phase gazeuse est la même pour la 1ère série préparée à $430^\circ C$ et la 2ème série obtenue à $320^\circ C$.

A $320^\circ C$, la vitesse de dépôt (v_D) est pratiquement constante pour $2 < R < 40$; cela signifie que compte tenu de l'activité de la réaction de surface correspondant à cette température, la concentration en espèces actives en phase gazeuse est toujours suffisante ; la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction de surface et il faut atteindre une valeur de R très grande ($R = 107.5$ pour l'échantillon n° 8) pour observer une diminution importante de v_D qui se trouve alors contrôlée par le processus de création d'espèces actives dans le gaz (manque de SiH_4 pour créer du disiloxane).

A $430^\circ C$, on observe une courbe en cloche $v_D = f(R)$ (fig. 10).

Cela signifie que pour les valeurs $5 < R < 20$, le taux de création du disiloxane est suffisant, la croissance des couches est contrôlée par le rendement des réactions de surface, évidemment plus important à $430^\circ C$ qu'à $320^\circ C$. Dès que R devient inférieur à 5 ou supérieur à 20, la situation change, pour $R < 5$ ou $R > 20$ il y a respectivement insuffisamment de N_2O ou de SiH_4 pour alimenter les réactions (1) et (3) et la vitesse de croissance, limitée par ces déficits d'espèces actives chute. La courbe en cloche de part et d'autre de ces valeurs de R se trouve ainsi qualitativement expliquée.

L'indice optique est souvent considéré comme une caractérisation suffisante d'un matériau dans la pratique industrielle. Dans notre cas, avant d'aborder des investigations plus poussées, nous pouvons tirer un certain nombre de conclusions intéressantes de la courbe d'indice en fonction du rapport des débits gazeux (fig. 11). Nous obtenons un matériau ayant l'indice de SiO_2 thermique (1.46) pour $R_0 = 44$ à $430^\circ C$ et $R_0 = 20$ seulement à $320^\circ C$. Pour cette dernière température les matériaux deviennent ensuite manifestement sur-stoechiométriques (échantillon 8 : $n = 1.42$). Nous éliminons l'échantillon 10 dont le comportement est anormal (au cours du dépôt se sont produites des fluctuations accidentelles du débit de silane).

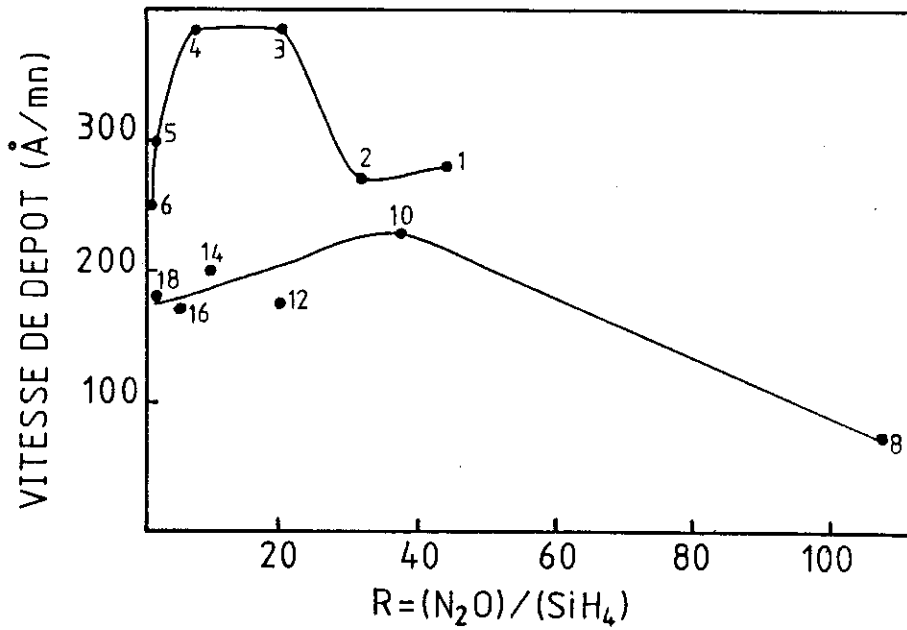


Figure 10 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du rapport des débits gazeux $R = (N_2O)/(SiH_4)$, pour les deux températures de substrat 320°C et 430°C.

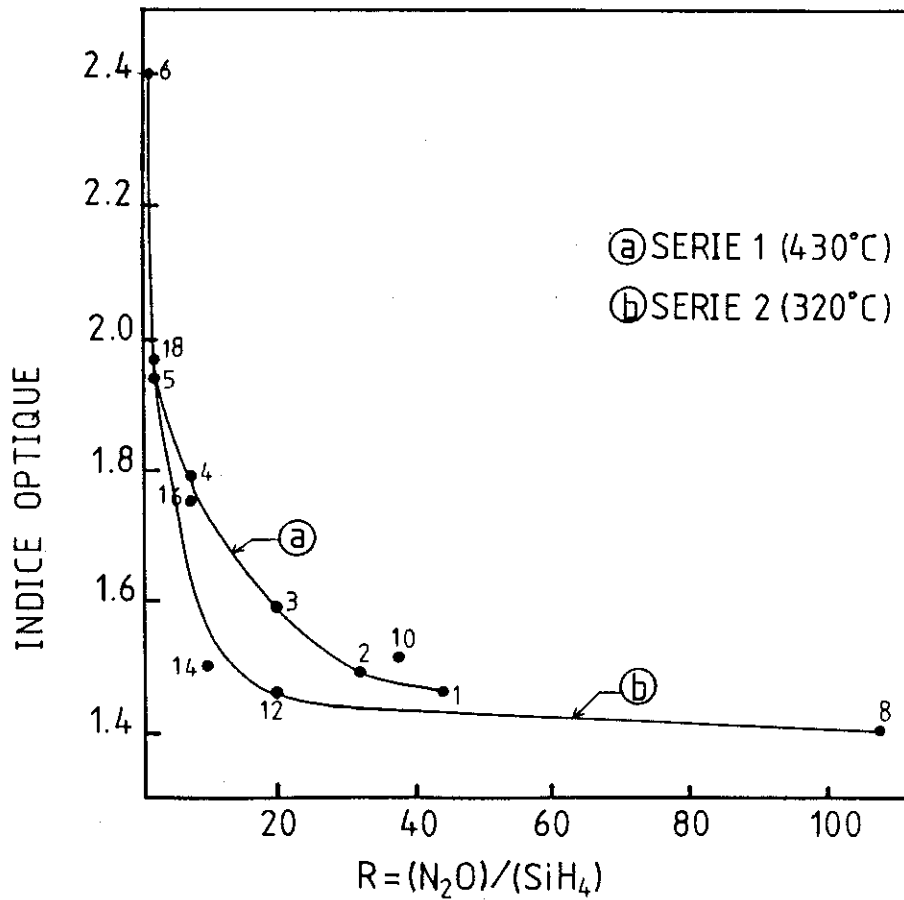


Figure 11 : Evolution de l'indice optique moyen en fonction du rapport des débits gazeux $R = (N_2O)/(SiH_4)$, pour les deux températures de substrat 320°C et 430°C.

Pour $R < R_0$ on obtient des matériaux sous-stoechiométriques avec création de liaisons Si-Si, l'indice optique augmente lorsque R diminue. Il peut y avoir aussi création de liaisons Si-N qui donneraient également lieu à une augmentation de l'indice. En fait il est connu que le taux de formation de précurseurs azotés dans une décharge de N_2O/SiH_4 est faible par rapport à celui du disiloxane ou des radicaux SiH_3/SiH_2 (10, 11, 12). Nous n'avons d'ailleurs à ce stade aucun moyen de conclure sur une éventuelle incorporation modérée d'azote ou d'hydrogène.

Nous notons qu'il est difficile d'obtenir des matériaux intermédiaires avec $1.5 < n < 1.6$ environ. D'autre part, le matériau le plus riche en silicium que nous ayons obtenu ($n = 2.40$ - échantillon 6 - $R = 0.5$) est encore loin du silicium amorphe hydrogéné ($n = 3.2$ à 3.4).

En conclusion, nous avons préparé des matériaux qui semble être essentiellement des oxydes de silicium SiO_x , couvrant une assez large gamme de composition que nous ne pouvons pas préciser et nous ne savons rien de l'éventuelle incorporation d'azote ou d'hydrogène. Il devient donc urgent à ce stade de mettre en œuvre une méthode d'analyse chimique pour déterminer la composition exacte de ces échantillons.

RÉFÉRENCES

- [1] A.R. REINBERG, Abstract 6 - The Electrochemical Society Meeting, San-Francisco (1974). U.S. Patent n° 3, 757, 733 et J. of Electronic Mat., vol 8, 345 (1979).
- [2] R.S. ROSLER, W.C. BENZING AND J. BALDO, Solid State Tech. 19, 45 (1976).
- [3] L. PECCOUD, M. CHEVALLIER AND G. GUERNET, 3rd International Symposium on Plasma Chemistry (Juillet 1977).
- [4] J.R. HOLLOHAN, M.T. WAUK AND R.S. ROSLER in "Chemical Vapor Deposition", ed. L. Donaghey, P. Rai-Choudhury and R. Tauber p. 224. The Electrochemical Society Softbound, Proc. Series, Princeton, NJ (1977).
- [5] B. CHAPMAN, Glow Discharge Processes - Wiley Interscience Publ. John Wiley and Sons, New-York (1980).
- [6] R.S. ROSLER AND G.M. ENGLE, Solid State Tech. avril 1981 p. 172.
- [7] Y. CROS, C. BIANCHIN, H. MATRAIRE, brevet ANVAR n°85 14562 du 26/09/1985.
- [8] P.A. LONGEWAY, R.D. ESTES AND H.A. WEAKLIEM J. Phys. Chem. 38, 73 (1984).
- [9] G. LUCOVSKY AND D.V. TSU, Proc. 8th Int. Conf. on Non-Cryst. Semiconductors, Balatonzeplak, Hungary. J. Non-Cryst. Sol. 90, 259 (1987).
- [10] P.G. PAI, S.S. CHAO, Y. TAKAGI AND G. LUCOVSKY, Proc. 32nd AVS Symposium, J. Vac. Sci. Tech. A4, 689 (1986)
- [11] G. LUCOVSKY, J. YANG, S.S. CHAO, J.E. TYLER AND W. CZUBATYJ, Phys. Rev. B28, 3225 (1983).
- [12] G. LUCOVSKY, J. YANG, S.S. CHAO, J.E. TYLER AND W. CZUBATYJ, Phys. Rev. B28, 3234 (1983).
- [13] Appareil mis à notre disposition par F. Ferrieu, CNET-CNS Meylan, France.

CHAPITRE II
COMPOSITION CHIMIQUE

II – COMPOSITION CHIMIQUE DE NOS MATÉRIAUX

II.1 - POSITION DU PROBLEME ET CHOIX DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous avons conclu le chapitre précédent sur la nécessité de préciser la composition chimique de nos échantillons. Plus précisément, le premier stade incontournable de notre étude consiste à répondre aux questions suivantes :

- Des espèces atomiques autres que Si et O sont-elles introduites dans les couches ?
- L'incorporation de toutes les espèces atomiques est-elle uniforme en fonction de la profondeur ? Quel est le profil d'incorporation de chaque élément ?
- Peut-on définir sans ambiguïté une composition chimique moyenne des échantillons ?

On dispose pour cela de différentes techniques, dont beaucoup souffrent des inconvénients inacceptables sur le plan quantitatif. La spectroscopie Auger (AES)^(1,16) et l'analyse chimique par spectroscopie d'électrons (ESCA)⁽²⁾ sont difficiles à interpréter d'un point de vue quantitatif. Elles nécessitent un étalonnage avec des échantillons de référence, qui est souvent problématique du fait de la variation complexe des sections efficaces d'interaction des électrons avec le solide. De plus elles n'opèrent que sur des profondeurs très limitées à partir de la surface. L'échantillon doit donc être abrasé graduellement entre deux mesures successives pour obtenir un profil de composition.

Dans l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)⁽³⁾, un faisceau d'ions incidents de basse énergie pulvérise la matière de l'échantillon en ions secondaires qui sont analysés par un spectromètre électromagnétique. Cette technique est destructive et nécessite un étalonnage avec des échantillons de référence. Sa résolution en épaisseur décroît rapidement à mesure que la profondeur d'analyse augmente à cause de la défocalisation du faisceau et de la déformation du cratère⁽⁴⁾. De plus, il peut se poser des problèmes de discrimination entre ions de même rapport M/q , notamment dans le cas de matériaux nitrurés⁽⁴⁾ où les ions Si_2^+ et N^+ sortent tous deux pour un M/q de 14 ($28/2 = 14/1$). Pour pouvoir distinguer ces deux types d'ions, il faudrait être en mesure de détecter les rapports isotopiques naturels du silicium et de l'azote, mais ces rapports sont très faibles. Pour minimiser les interférences entre valeurs de M/q , on peut suivre des ions nitrurés plus complexes, mais l'analyse quantitative est alors impossible car la probabilité d'existence de ces complexes dans le plasma d'ions secondaires est mal connue et dépend des conditions d'analyse⁽⁴⁾.

Les différentes techniques nucléaires que nous allons maintenant passer en revue sont tributaires d'une installation de production du faisceau d'ions représentant une infrastructure très lourde dont l'analyse de couches minces n'est généralement pas la destination principale.

L'analyse par réaction nucléaire (NRA)⁽²⁾ et la diffusion résonante^(5,6) offrent une bonne sélectivité entre éléments, mais elles sont très coûteuses en temps pour une résolution en profondeur médiocre. Les variations des sections efficaces de réactions nucléaires sont mal connues et difficiles à approximer.

Par opposition, les techniques mettant en jeu des interactions élastiques offrent des sections efficaces à la fois importantes et très bien connues. C'est notamment le cas de la rétrodiffusion Rutherford (RBS)⁽⁷⁾. Celle-ci permet de profiler plusieurs éléments simultanément et ses résultats sont exprimés en concentration absolue. Elle offre une résolution correcte en profondeur, est réputée "non destructive", est relativement simple et rapide à mettre en œuvre. En revanche il est difficile et même impossible de profiler les éléments légers en présence d'éléments plus lourds. L'analyse par détection de recul élastique (ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis)^(8, 9) est au contraire tout à fait adaptée à cette situation expérimentale. Elle conserve tous les avantages du RBS, avec en plus une résolution en profondeur sensiblement meilleure. Elle nécessite en revanche un faisceau d'ions lourds, plus difficile à produire.

II.2 - PRINCIPE DE L'ERDA

Un ion du faisceau incident, de masse M_1 et d'énergie E_0 , entrant sous un angle α (fig. 1) dans la cible, interagit élastiquement avec un atome de masse M_2 situé dans la cible à une distance x de la surface. D'après les lois de conservation (collision élastique) si E_1 est l'énergie de la particule incidente juste avant le choc, l'énergie de la particule éjectée juste après le choc est $E_2 = kE_1$ avec $k = \frac{4M_1M_2\cos^2\theta}{(M_1+M_2)^2}$ (6) pour un atome éjecté dans une direction θ par rapport à la direction incidente. L'énergie de cette particule lorsqu'elle est recueillie dans le détecteur est :

$$E'_2 = k (E_0 - \Delta E_1) - \Delta E_2 \quad (7)$$

où ΔE_1 est la perte d'énergie de l'ion incident le long du chemin de longueur $x/\sin \alpha$ entre la surface et l'interaction avec l'atome éjecté à la profondeur x . De même ΔE_2 est la perte

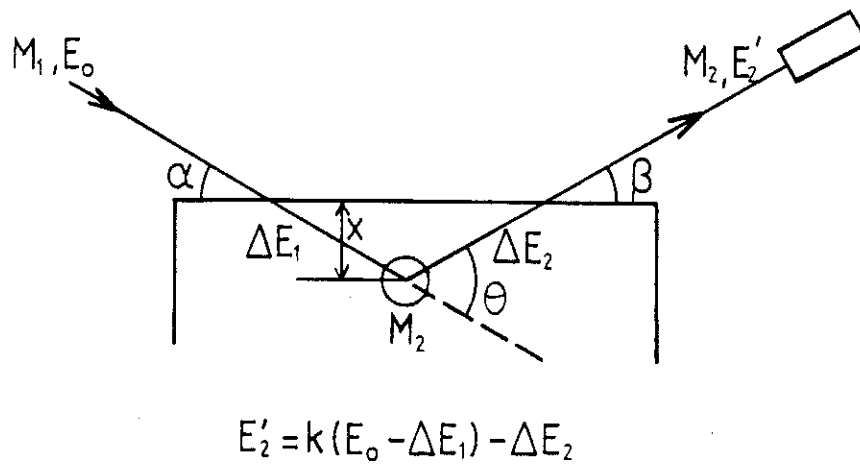


Figure 1 : Principes physiques de base de l'analyse par ERDA.

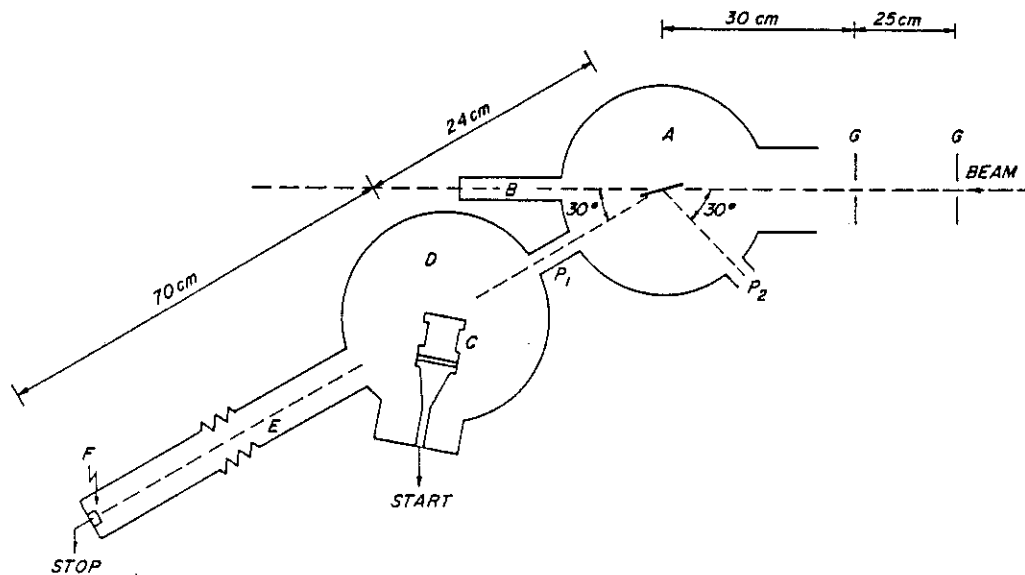


Figure 2 : Montage expérimental pour l'ERDA avec séparation de masse par mesure de temps de vol (TOF) pour le profilage des éléments Si, O, N.

d'énergie de l'atome éjecté le long du chemin de longueur $x/\sin \beta$ entre l'interaction et la sortie de l'échantillon (fig. 1).

ΔE_1 et ΔE_2 dépendent de E_0 , de la nature de l'ion incident et de l'atome éjecté, de la profondeur x à laquelle se produit l'interaction et des angles d'incidence α et de diffusion β (fig. 1).

Si $\rho(x)$ est la densité d'atomes de masse M_2 à la profondeur x , le nombre d'évènements décomptés entre E et $E + \Delta E$, correspondant à la tranche de matériau situé entre x et $x + \Delta x$ est :

$$\Delta N(E) = \rho(x) \Delta x \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_1) \Delta\Omega \phi t \quad (8)$$

$$\text{avec } \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_1} \right)^2 \frac{4}{\cos^3 \theta} \left[\frac{M_1 + M_2}{M_2} \right]^2 \quad (9)$$

section efficace différentielle de diffusion élastique (barns/stéradian)

$\Delta\Omega$ étendue du détecteur (stéradians)

ϕ intensité du faisceau (ions/seconde)

t durée de l'expérience (secondes)

Z_1, Z_2 , numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome éjecté.

La connaissance des pouvoirs d'arrêt à partir des tables permet de déterminer $\rho(x)$ (c.f. II.3).

En pratique, les spectres d'énergie relevés à un angle donné, relatifs à des éléments différents, se recouvrent en partie (fig. 3a). Pour séparer les contributions de chaque élément au spectre total, on détermine la masse de chacun des atomes éjectés via son temps de vol^(9,10). Les spectres d'énergie séparés sont ensuite traités informatiquement pour obtenir les profils de concentration absolue.

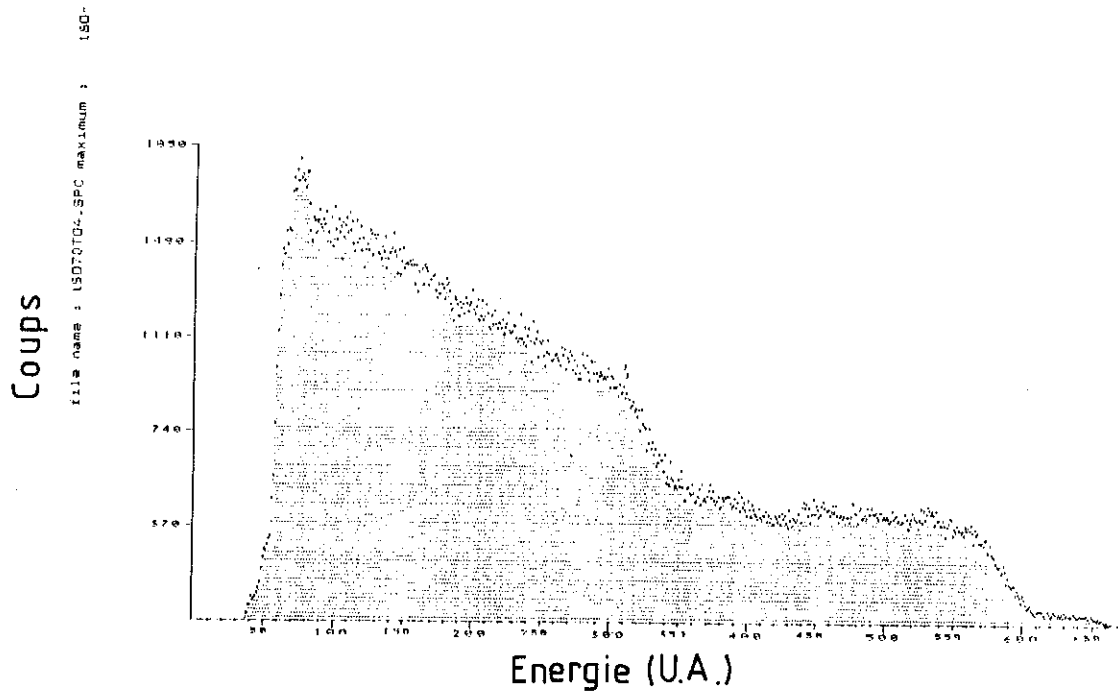


Figure 3a : Spectre d'énergie brut, tous éléments confondus, avant séparation de masse.

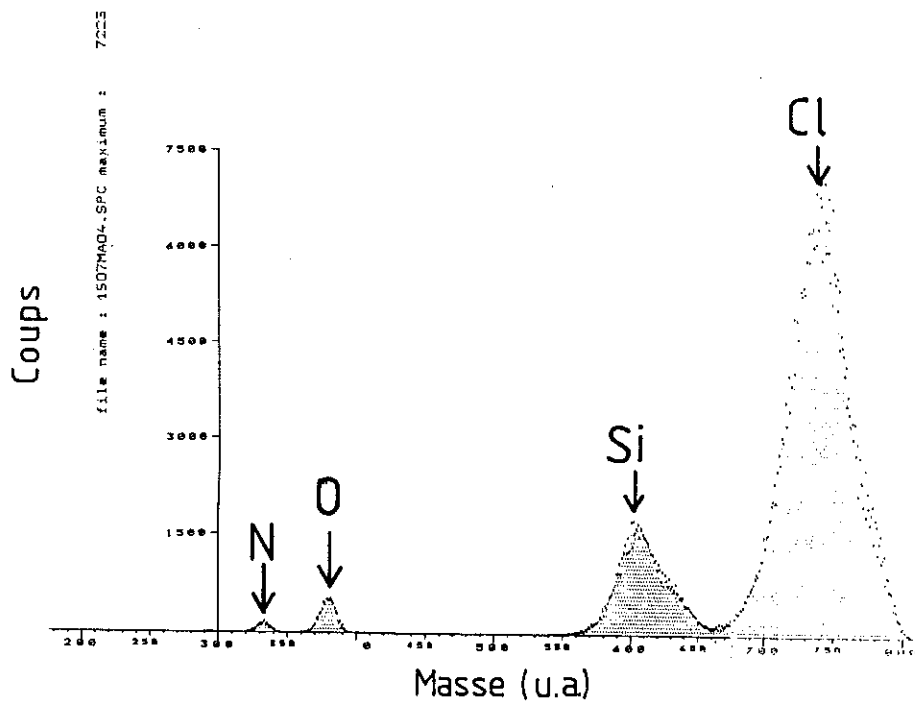


Figure 3b : Spectre de masse après séparation par temps de vol.

II.3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

II.3.a ERDA avec mesure de temps de vol pour le profilage de Si, O, N

L'expérience utilise le faisceau de ^{35}Cl de 30 MeV de l'accélérateur tandem du Laboratoire de Physique Nucléaire de l'Université de Montréal^(10,11). Le schéma du système est montré en figure 2. Les paramètres géométriques sont les suivants : le faisceau incident attaque la cible sous un angle $\alpha = 15^\circ$ par rapport au plan de la surface. Les produits de réaction sont détectés dans une direction faisant l'angle $\theta = 30^\circ$ avec la direction incidente. L'étendue du détecteur est de 10^{-4} sr et le diamètre du faisceau de 0.5 mm.

Chaque atome éjecté doit générer, avec un rendement unité, des tops de départ et d'arrivée à la traversée des dispositifs de détection, afin d'être effectivement compté et discriminé en masse par la mesure de son temps de vol. Pour cela, les atomes éjectés ou les ions ^{35}Cl diffusés traversent obliquement une fine feuille de carbone ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), donnant lieu à l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés puis collectés par un détecteur MCP (Micro Channel Plate) (fig. 2, C) qui génère le premier signal de temps. L'expérience montre que pour les éléments Cl, Si, N, O, le MCP a effectivement un rendement quasi unitaire. Le second signal de temps et l'énergie de la particule sont obtenus avec un détecteur à barrière de surface (SBD) refroidi, à faible résistivité, situé à 70 cm de la feuille de carbone (fig. 2, F). La masse M des particules détectées est obtenue par :

$$M = \frac{2 E t^2}{l^2} \quad (10)$$

où E est l'énergie, t le temps de vol, l la longueur de vol. En pratique, on mesure un signal dont l'amplitude est proportionnelle au temps T_a entre les deux signaux START (détecteur MCP) et STOP (détecteur SBD) et le temps de vol réel est égal à $T_a - T_d$ où T_d représente des corrections de délai et de transit. De même, pour avoir l'énergie finale de la particule, à l'énergie apparente E_a donnée par la courbe de réponse du SBD pour des particules α , il faut ajouter une correction de défaut d'amplitude du signal (pulse height defect). La masse M est alors calculée, pour chaque événement, par la relation (10) modifiée :

$$M = \frac{2 (E_a + E_d) (T_a - T_d)^2}{l^2} \quad (11)$$

E_d et T_d varient lentement avec E et M et pourraient en principe être déterminés expérimentalement. Par simplification, on se contente de les évaluer dans un cas

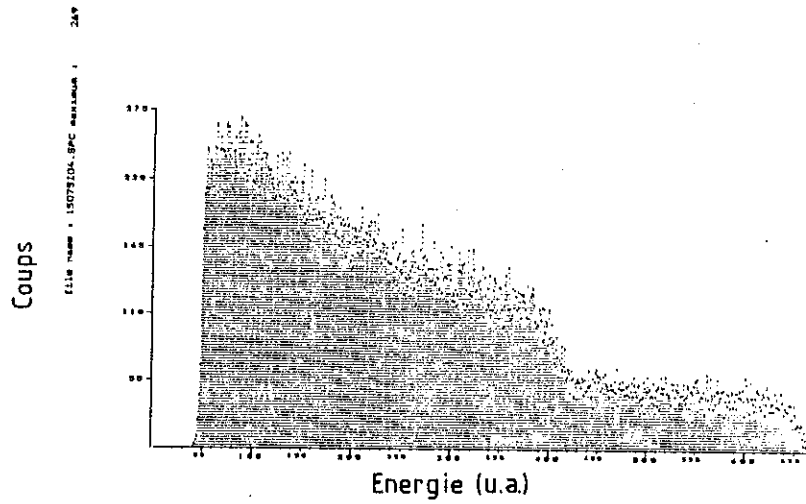


Figure 4a : Spectre d'énergie séparé du Silicium.

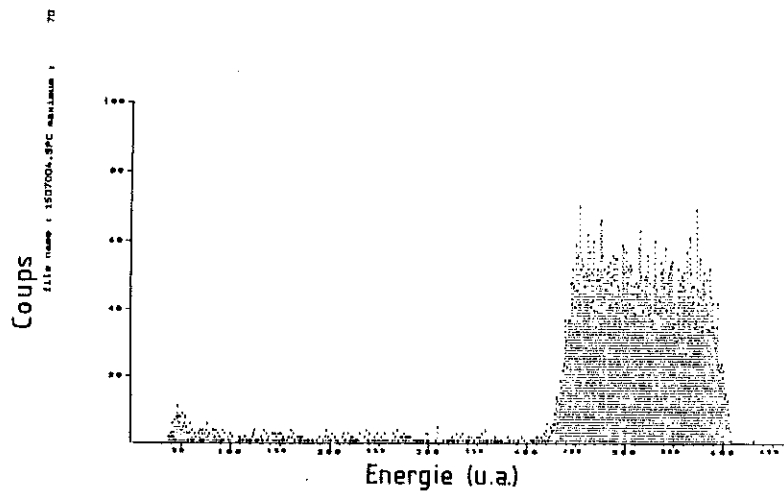


Figure 4b : Spectre d'énergie séparé de l'oxygène.

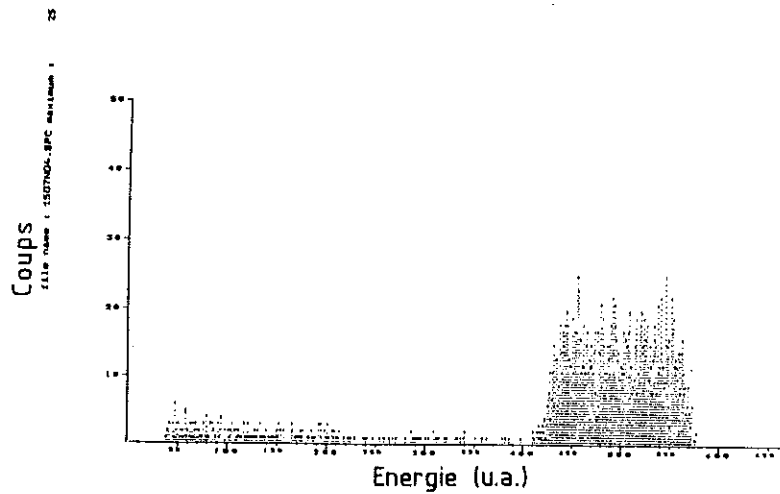


Figure 4c : Spectre d'énergie séparé de l'azote.

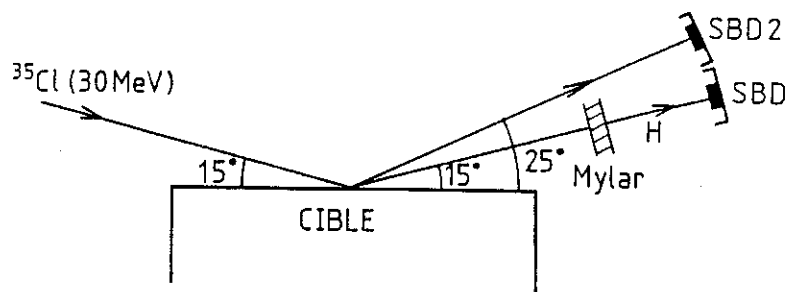


Figure 5 : Montage expérimental pour le profilage de l'hydrogène avec absorbeur Mylar.

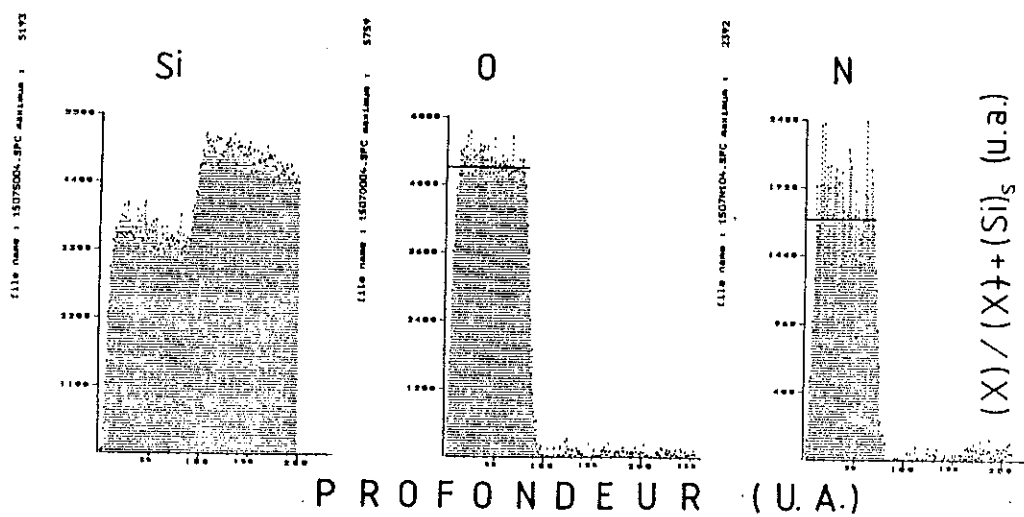


Figure 6 : Spectres déconvolués, c.a.d. profils de composition en échelles arbitraires $\rho_X/\rho_X + \rho_{Si(c)}$

particulier. Ils sont ensuite traités en paramètres ajustables pour optimiser la discrimination en masse dans une région donnée du spectre⁽¹⁰⁾. Nous verrons que cette procédure donne des résultats tout à fait satisfaisants pour la gamme d'éléments que nous avons à considérer.

Si l'on admet qu'il n'y a pas de variation de la longueur de vol (d'où l'intérêt de profiler tous les éléments simultanément) et que les fonctions de distribution instrumentales de E et t autour de leurs valeurs moyennes sont statistiques et non corrélées, la résolution en masse (en largeur à mi hauteur du pic) est donnée par

$$\frac{\Delta M}{M} = \left[\left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta t}{t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

où $\frac{\Delta E}{E}$ et $\frac{\Delta t}{t}$ sont respectivement les résolutions en énergie et en temps.

La résolution absolue en temps du système est de 250 ps en largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) pour des particules α de 5.48 MeV.

On trouve des résolutions en masse de 0.2 uma dans la région du carbone et 0.7 uma dans celle du silicium^(10,12). Un spectre de masse caractéristique est montré fig. 3b.

Après séparation des masses, on dispose des spectres d'énergie de recul de chacun des éléments à analyser, ainsi que du spectre de diffusion avant des ions de ^{35}Cl incidents au même angle (fig. 4). Le programme de profilage⁽¹³⁾ travaille de la manière suivante : le spectre d'énergie est divisé en tranches élémentaires d'extension ΔE . L'énergie la plus élevée correspond au recul d'atomes situés initialement dans la couche au voisinage immédiat de la surface, et vaut donc kE_0 . Dans un premier temps on suppose grossièrement, pour le calcul des pertes d'énergie, que la matrice est constituée uniquement de silicium. On considère une variation ΔE à partir de l'énergie courante E , correspondant à des atomes d'un élément donné, situés initialement à la profondeur x dans la couche. Le nombre d'atomes détectés avec une énergie comprise entre $E - \Delta E$ et E est $\Delta N(E)$ donné par (8). La perte d'énergie supplémentaire ΔE pour une interaction ayant lieu à la profondeur $x + \Delta x$:

$$\Delta E = \left(\frac{k}{\sin \alpha} \left| \frac{dE_{\text{inc}}}{dx} \right| + \frac{1}{\sin \beta} \left| \frac{dE_{\text{diff}}}{dx} \right| \right) \Delta x \quad (13)$$

où dE_{inc}/dx est la perte d'énergie différentielle de l'ion incident ^{35}Cl à l'énergie E_1 (juste avant l'interaction), dE_{diff}/dx la perte d'énergie différentielle de l'atome éjecté à l'énergie $E_2 = kE_1$ (juste après l'interaction). On en déduit Δx .

L'expression de la section efficace (9) portée dans (8) permet d'obtenir la densité atomique $\rho(x)$ en fonction de $\Delta\Omega$, ϕ et t .

Le calcul est effectué par récurrence à partir de la surface ($x = 0$, $E = kE_0$) pour les différents éléments présents dans la couche. La procédure d'analyse, qui ne sera pas détaillée ici, permet d'obtenir les concentrations relatives d'oxygène et d'azote dans la couche, par rapport à la concentration de silicium dans cette même couche, que nous notons respectivement $\rho_O/\rho_{Si(c)}$ et $\rho_N/\rho_{Si(c)}$.

Le programme calcule ensuite la concentration de silicium dans la couche, normalisée à la concentration de silicium dans le substrat, soit $\rho_{Si(c)}/\rho_{Si(s)}$. On en déduit les concentrations relatives d'oxygène et d'azote dans la couche, normalisées par rapport à la concentration de silicium dans le substrat, c'est-à-dire respectivement $\rho_O/\rho_{Si(s)}$ et $\rho_N/\rho_{Si(s)}$. La concentration absolue $\rho_{Si(s)}$ n'étant autre que la densité atomique du silicium cristallin du substrat, soit $5 \cdot 10^{22}$ atomes cm^{-3} , on obtient les concentrations absolues des éléments présents dans la couche, respectivement $\rho_{Si(c)}$, ρ_O et ρ_N , en atomes cm^{-3} . Cette manière de procéder dispense de calibrer le faisceau incident pour connaître ϕ .

Une seconde itération est ensuite effectuée, en remplaçant dans les calculs de pertes d'énergie la matrice de silicium par un composé SiO_xN_y tel que déterminé par la première itération, les pouvoirs d'arrêts étant calculés par la loi de Bragg. La nouvelle formule est injectée dans une troisième itération, et ainsi de suite. En pratique, la convergence est assurée, dans tous les cas, au terme des 3 itérations au maximum pour les concentrations et pour les épaisseurs⁽¹²⁾.

II.3.b Mesure de la concentration d'hydrogène

La disposition expérimentale précédente ne peut pas être appliquée à la mesure de la concentration d'hydrogène. La raison en est que le dispositif de détection générant le premier signal de temps pour la mesure du temps de vol (feuille de carbone + MCP) a un rendement nettement inférieur à l'unité⁽⁹⁾ pour cet élément. On met donc en œuvre pour doser l'hydrogène une expérience distincte dont la disposition est montrée fig. 5. Il n'y a plus de mesure de temps de vol, mais les éléments autres que l'hydrogène dans le faisceau

émergent sont arrêtés par une feuille de Mylar⁽¹²⁾. De plus un second détecteur SBD est installé à un angle $\theta = 40^\circ$ de la direction incidente pour la calibration du faisceau. L'analyse du profil de concentration d'hydrogène est effectuée en utilisant pour le calcul des pouvoirs d'arrêt les résultats de l'expérience de temps de vol et livre la concentration d'hydrogène normalisée à celle du silicium dans la couche, $\rho_H/\rho_{Si(c)}$. La concentration de silicium dans la couche, $\rho_{Si(c)}$, déterminée précédemment par l'expérience de temps de vol, permet d'obtenir finalement la concentration absolue d'hydrogène dans la couche soit ρ_H .

II.3.c Exploitation des spectres déconvolués

Les spectres "déconvolués", c'est-à-dire les profils de concentration relative par rapport au silicium des différents éléments O, N, H, ainsi que de celle de silicium par rapport au silicium du substrat, sont délivrés sous la forme montrée fig. 6. La profondeur est donnée en canaux d'énergie mais celle-ci est proportionnelle dans la région considérée à la densité surfacique, dite improprement "épaisseur en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ " d'où l'on passe aisément à l'épaisseur en $\text{\AA}$ connaissant les densités atomiques.

Ces profils sont trouvés uniformes (fig. 7), dans tous les cas, sur l'épaisseur de la couche, les faibles fluctuations relevées autour des valeurs moyennes étant sans signification physique ⁽¹²⁾. De même, les variations graduelles relevées aux interfaces sont essentiellement des artefacts de calcul générés par le programme en présence de conditions aux limites abruptes. Ces variations s'effectuent typiquement sur des distances supérieures à la résolution en épaisseur. Il est donc possible qu'elles oblitèrent des variations réelles du profil au voisinage des interfaces. Mais surtout, elles couvrent une part importante de la largeur du spectre dans le cas d'échantillons très fins ($< 500\text{\AA}$) de sorte que le profil obtenu est difficilement interprétable et conduit à des densités irréalistes (éch. 8 et 12, fig. 8).

Dans tous les autres cas, les calculs finaux sont effectués en considérant les amplitudes moyennes des spectres déconvolués, éventuellement lissés⁽¹²⁾.

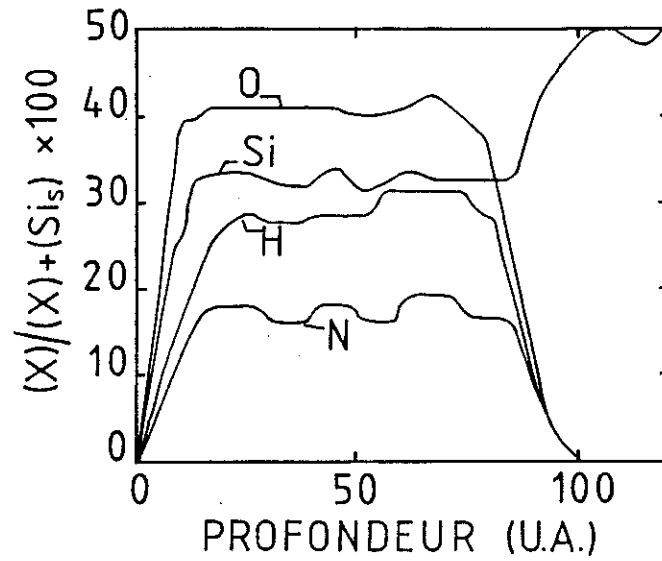


Figure 7 : Type de profil de composition définitif $\rho_X/\rho_X+\rho_{Si(s)}$ (normalisé par rapport au silicium dans le substrat de c-Si)

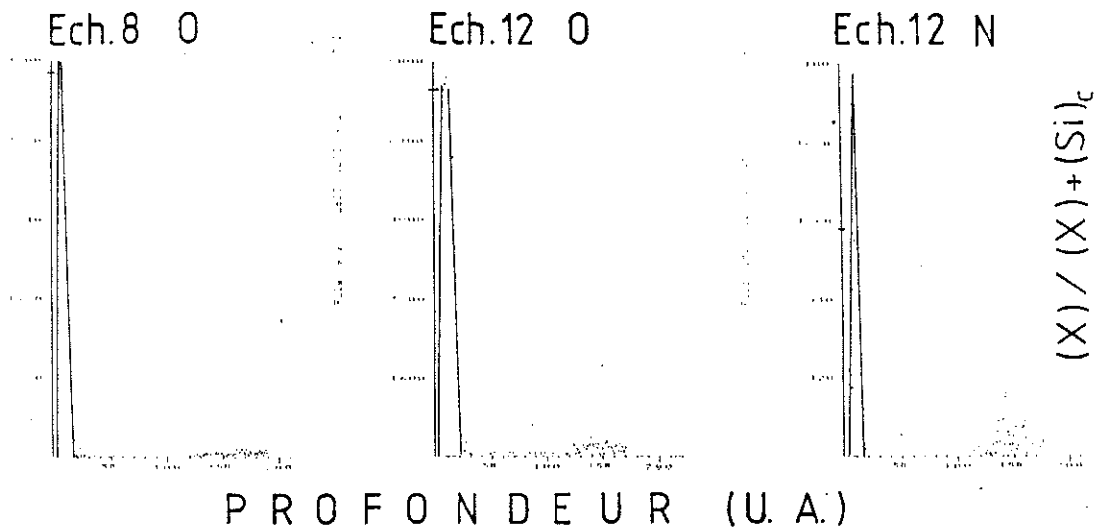


Figure 8 : Spectres déconvolués pour les échantillons 8 et 12 (ép. resp. 290 Å et 530 Å) montrant les difficultés d'interprétation quantitative.

II.4 LES PERFORMANCES DE L'ERDA

Dans notre cas les spectres peuvent être entièrement résolus en masse^(10,12), tant dans la région du carbone que dans celle du silicium (fig. 3b). La résolution en profondeur dépend du type de particule incidente et de son énergie. Elle est déterminée par la résolution en énergie du détecteur SBD, la dispersion cinématique et l'élargissement collisionnel de la distribution en énergie du faisceau au passage dans la feuille de carbone ou de Mylar, selon le cas (straggling)⁽⁹⁾. La résolution en profondeur calculée Δx , ainsi que la profondeur maximale de travail x_M , sont données dans le tableau suivant pour les différents éléments que nous avons à considérer, avec un faisceau incident de ^{35}Cl de 30 MeV :

Elément	Energie de surface (MeV)	$\Delta x(\text{\AA})$	$x_M(\mu\text{m})$
H	2.43	170	0.8
^{12}C	17.111	85	1.1
^{14}M	18.367	80	1.0
^{16}O	19.377	80	1.0
^{28}Si	22.219	75	0.8

On note, sauf pour l'hydrogène, une résolution inférieure à 100 Å, c'est-à-dire sensiblement meilleure que celle du RBS. Les profondeurs maximales de travail sont toujours largement supérieures à l'épaisseur de nos échantillons.

La précision sur la détermination des concentrations absolues a été testée sur les échantillons de référence que nous avons fourni, à savoir SiO_2 thermique et Si_3N_4 déposé par LPCVD haute température. Bien que cette précision varie dans chaque cas particulier, on peut estimer qu'elle est ici meilleure que 10 % et même 5 % dans certains cas. Cette précision supporte très favorablement la comparaison avec celles généralement avancées pour d'autres techniques d'analyse, et pourrait d'ailleurs facilement être améliorée si nécessaire.

L'ERDA est également un outil particulièrement fiable. En effet, l'évolution des sections efficaces de diffusion élastique avec l'énergie incidente est très bien connue^(9,10). La cohérence interne de la procédure de déconvolution a été systématiquement vérifiée⁽¹²⁾.

Le développement de cette technique s'appuie sur le savoir faire expérimental accumulé par nos collègues québécois, et sur la puissance de leur programme de profilage qui est actuellement sans équivalent. Habituellement les résultats bruts des expériences de RBS et d'ERDA ne donnent qu'une composition relative moyenne. On se place dans des conditions telles que les contributions au spectre en énergie des différents éléments soient en partie identifiables (pics séparés ou au moins paliers distincts). Il peut être nécessaire d'utiliser un substrat de béryllium pour éviter le recouvrement des signaux du substrat et des éléments les plus légers de la couche⁽¹⁴⁾. Les concentrations relatives sont obtenues en considérant les amplitudes moyennes respectives des pics ou des paliers représentatifs de chaque élément, que l'on module par les valeurs moyennes des sections efficaces de diffusion élastique^(14,15,16). Cette procédure est économique mais étant donné sa rusticité on peut se poser des questions sur son degré de précision. Il est souvent nécessaire de mettre en œuvre plusieurs expériences différentes pour obtenir les concentrations de tous les éléments présents⁽¹⁶⁾. Par exemple l'hydrogène est souvent mesuré par diffusion résonnante. Nous savons d'expérience que cette technique peut donner des résultats différents de ceux de l'ERDA et pour notre part, nous avons davantage confiance dans cette dernière.

Nous terminerons par une remarque à propos du caractère "non destructif" de l'ERDA auquel il est souvent fait allusion⁽¹⁰⁾. A la différence du SIMS par exemple, cette technique d'analyse n'amène pas dans les conditions normales d'utilisation une destruction pure et simple de la couche. Toutefois l'effet d'une exposition de plusieurs minutes de la couche dans un faisceau d'ions de 30 MeV ne nous semble pas anodin. En fait, la trace de l'impact du faisceau est toujours nettement visible après analyse par un changement de coloration.

II.5 COMPOSITION DE NOS MATÉRIAUX OBTENUE PAR ERDA

L'ERDA livre directement des densités atomiques absolues (Si), (O), (N), (H) (atomes/cm³)⁽¹⁷⁾.

Il est utile de les écrire sous la forme de formule chimique par rapport au silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ou en pourcentage atomique $\text{Si}_{1-x-y}\text{O}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

La densité massique est calculée par

$$\rho_M = \frac{1}{N_a} [28.09 (\text{Si}) + 16(\text{O}) + 14(\text{N}) + (\text{H})] (\text{g/cm}^3) \quad (14)$$

TABLEAU I - Résultats complets de l'analyse par ERDA de nos deux séries d'échantillons.

n° éch.	T _s °C	Si			O _x			N _y H _z			Nombre d'atomes/cm ³ x 10 ²²						densité g/cm ³	Epaisseur (Å)		Si _{1-x-y-z} O _x N _y H _z			
		X	Y	Z	Si	O	N	H	Total									ERDA	ellipso	1-x-y-z	x	y	z
1	430	2.06	0.09	0.18	2.09	4.31	0.19	0.38	6.97	2.16	2770	2280	0.30	0.62	0.03	0.05							
2	430	1.94	0.17	0.12	2.14	4.16	0.36	0.26	6.92	2.19	3650	3300	0.31	0.60	0.05	0.04							
10	320	1.91	0.29	0.10	2.18	4.16	0.63	0.22	7.19	2.27	1085	1100	0.30	0.58	0.09	0.03							
14	320	1.46	0.32	0.15	2.31	3.38	0.74	0.34	6.77	2.15	1010	980	0.34	0.50	0.11	0.05							
3	430	1.19	0.37	0.41	2.41	2.87	0.89	0.98	7.15	2.09	3150	3100	0.34	0.40	0.12	0.14							
16	320	0.99	0.28	0.31	2.78	2.74	0.79	0.86	7.17	2.22	2280	2500	0.39	0.38	0.11	0.12							
4	430	0.85	0.32	0.33	2.87	2.45	0.92	0.93	7.17	2.21	3030	3100	0.40	0.34	0.13	0.13							
5	430	0.70	0.24	0.25	2.99	2.08	0.71	0.75	6.53	2.11	2430	2450	0.46	0.32	0.11	0.11							
18	320	0.64	0.18	0.16	3.35	2.14	0.60	0.54	6.63	2.28	1110	1050	0.50	0.32	0.09	0.08							

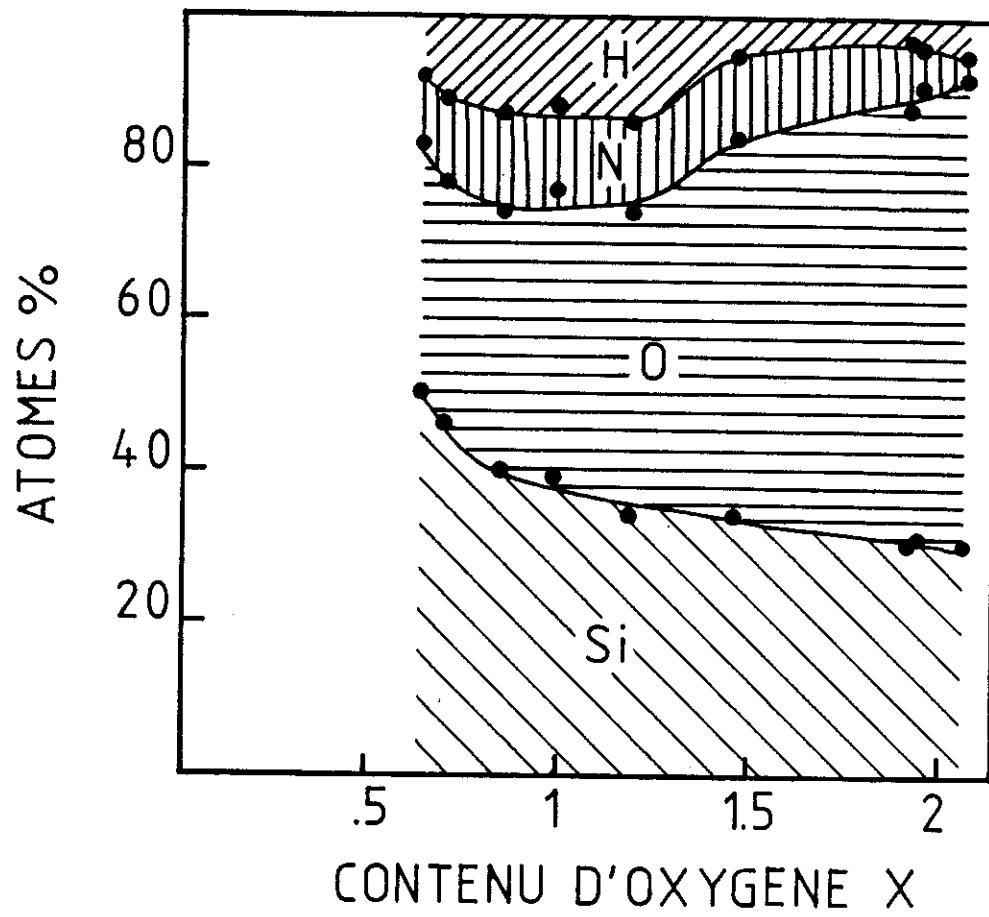


Figure 9 : Diagramme de composition en pourcentages atomiques, en fonction de l'incorporation relative d'oxygène x .

Les résultats complets sont présentés dans le tableau 1. Pour la discussion, il est commode de visualiser les compositions en pourcentage atomique par un diagramme à secteurs (fig. 9).

Nous sommes maintenant en mesure d'affirmer que nos couches minces ne sont pas composées uniquement de silicium et d'oxygène, mais incorporent également de l'azote et de l'hydrogène même pour des matériaux proches de SiO_2 . Seul l'échantillon 8 ne contient pas d'hydrogène (aux limites de détection de l'ERDA près) et très peu d'azote (non visible en IR, $< 0.5 \%$). L'analyse quantitative exacte est impossible pour cet échantillon (trop fin : $290 \text{ \AA}$) mais nous savons qu'il ne contient pratiquement que du silicium et de l'oxygène. En fait cet échantillon est une silice nettement surstoechiométrique ($n = 1.42$). Les mesures de conductivité révèlent des propriétés électriques très médiocres pour cet échantillon.

Dans tous les échantillons profilés, l'analyse montre une incorporation uniforme de chacun des quatre éléments considérés, sur toute l'épaisseur de la couche, avec une résolution inférieure à $100 \text{ \AA}$. Pour des épaisseurs de plusieurs centaines à plusieurs milliers d' $\text{\AA}$, on peut donc raisonnablement parler de composition moyenne de nos échantillons, obtenue en lissant les spectres déconvolués.

En plus de Si O, N, H, on détecte pour certains échantillons la présence de carbone au voisinage de la surface. Nous ne pensons pas qu'il y ait des sources de pollution par le carbone dans notre procédure de préparation (nettoyage de qualité microélectronique, gaz aux normes de pureté les plus sévères, pas de susceptibleur en graphite...). En fait il s'agit sans doute de pollutions accidentelles accumulées au cours du transport et de la manipulation des échantillons.

Sur la figure 9 et le tableau 1, nous constatons que l'incorporation d'azote en fonction de x dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ présente un maximum pour $x \approx 1$ d'environ 14% (échantillons 3,4). L'incorporation d'hydrogène est très similaire avec un maximum de 14% pour l'échantillon 3 ($x = 1.19$). Nous voyons que dans tous les cas, l'incorporation d'azote demeure très modérée : nos matériaux préparés avec 2 gaz SiH_4 et N_2O sont des oxydes faiblement nitrurés. Cela n'est pas étonnant puisque nous avons vu que d'après les études faites sur la chimie des plasma de SiH_4 et N_2O , les précurseurs azotés ont ici un taux de formation faible par rapport aux précurseurs conduisant à l'incorporation de liaisons Si-O (disiloxane) et de liaisons Si-Si et Si-H (radicaux $\text{SiH}_3/\text{SiH}_2$) (réf. 10, 11, 12 du chapitre précédent).

Dans le tableau 1, nous remarquons que la densité massique de nos couches est sensiblement constante d'un échantillon à l'autre et de valeur élevée (2.09 à 2.21 g/cm³) proche de celle de la silice thermique (2.27 g/cm³). Ces couches élaborées par PECVD ont donc une bonne compacité.

De même la densité atomique totale est sensiblement constante pour tous nos échantillons (environ $7 \cdot 10^{22}$ cm⁻³). Il en résulte en particulier que la considération des densités atomiques partielles est pratiquement équivalente à celle des pourcentages atomiques tels qu'ils sont figurés dans la figure 9. Toutefois il n'est pas du tout sûr que cela soit toujours le cas, et la détermination directe des densités atomiques absolues (en cm⁻³) est un des avantages majeurs de l'ERDA par rapport à d'autres techniques d'analyse.

En conclusion, nous avons disposé d'un excellent outil d'analyse chimique des couches minces. Nous avons pu répondre aux questions posées au début du chapitre, et nous avons une confiance suffisante dans nos résultats quantitatifs pour les appliquer sans restriction à l'interprétation des expériences que nous allons à présent mettre en œuvre pour préciser les propriétés physicochimiques de nos matériaux.

RÉFÉRENCES

- [1] P.PAN, L.A. NESBIT, R.W. DOUSE and R.T. GLEASON, J. Electrochem Soc. 132, 2012 (1985).
- [2] G. HOLLINGER, Thèse de Docteur d'Etat, Université Claude Bernard de Lyon I, 1979 (non publié).
- [3] B. BLANCHARD, Techniques de l'Ingénieur P 2618-1 à 21 (1981).
- [4] C. CHAUSSAT, Thèse de Docteur Ingénieur INPG, L.E.P.E.S., 1984 (non publié).
- [5] G. AMSEL, J.P. NADAI, E. D'ARTEMARE, D. DAVID, E. GIRARD and J. MOULIN, Nucl. Instr. and Meth 92, 481 (1971).
- [6] L.C. FELDMAN and S.T. PICRAUX in Ion Beam Handbook for Material Analysis, eds. J.W. Mayer and R. Rimini, Academic Press, New-York (1977).
- [7] W.K. CHU, J.W. MAYER and M.A. NICOLET, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New-York (1978).
- [8] J. L'ECUYER, C. BRASSARD, F. CARDINAL and B. TERREAULT, Nucl. Instr. and Meth. 149, 271 (1978).
- [9] R. GROLEAU, S.C. GUJRATHI and J.P. MARTIN, Nucl. Instr. and Meth. 218, 11 (1983).
- [10] S.C. GUJRATHI, P. AUBRY, L. LEMAY and J.P. MARTIN à paraître.
- [11] Mesures réalisées dans le cadre d'une mission que nous avons effectuée du 21 novembre au 6 décembre 1986 dans le cadre du projet intégré France-Québec 07 020484 FQ. (Enseignement Supérieur et Recherche).

Rapport déposé au Ministère des Relations Extérieures, D.G.R.C.S.T., D.C.S.T. S.T./I., 34, rue La Pérouse 75 775 Paris Cédex 16 (Janvier 1987).
- [12] S.C. GUJRATHI, S. POULAIN, Y. CROS and J.C. ROSTAING à paraître.
- [13] C. JANICKI, Master of Science, Université de Montréal (1982) (non publié).

- [14] T.S. ERIKSSON and C.G. GRANQVIST, J. Appl. Phys. 60, 2081 (1986).
- [15] 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).
- [16] W.A.P. CLAASSEN, H.A.J. Th. van der POL, A.H. GOEMANS and A.E.T. KUIPER, J. Electrochem. Soc. 133, 1458 (1986).
- [17] Y. CROS, J.C. ROSTAING, E-MRS Strasbourg, Ed. GG. Bentini. Les Editions de Physique, Courtabœuf, France, 77 (1986).

CHAPITRE III
MODELES DE STRUCTURE POUR
 $\alpha\text{-SiO}_2/\alpha\text{-SiO}_x$

III - MODELES DE STRUCTURE POUR LA SILICE AMORPHE $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$

III.1 - ASPECTS CONCEPTUELS DE LA STRUCTURE AMORPHE

L'information la plus fondamentale nécessaire pour comprendre les diverses propriétés d'un solide, est l'arrangement structurel des atomes qui le constituent. Dans les solides cristallins, la position de chaque atome dans la maille élémentaire peut être déterminée précisément par diffraction de rayons X, moyennant la connaissance d'un nombre fini de groupes d'espaces associés à la périodicité à longue distance du réseau. Plus particulièrement on connaît très bien la structure des différents allotropes cristallins du nitrure de silicium Si_3N_4 (nitrure α et β) (fig. 1) et de la silice SiO_2 (quartz, cristoballite, tridymite, coésite...) (fig. 2).

Dans un matériau amorphe, par définition, l'ordre à longue distance est perdu et les considérations précédentes ne sont plus applicables. Considérons pour fixer les idées le cas de $\alpha\text{-SiO}_2$. Il est bien établi aujourd'hui que ce solide peut-être décrit par un assemblage de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par des ponts Si-O-Si, conformément au modèle de réseau aléatoire continu (CRN) de Zachariasen⁽¹⁾ (1932). L'expérience montre que les tétraèdres SiO_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, α_2 (fig. 3) 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, induisant la perte de l'ordre à longue distance : les coordonnées de deux atomes du solide, séparés de plus d'une certaine distance l (longueur de corrélation) peuvent être considérées comme stochastiquement indépendantes. La longueur de corrélation est de l'ordre de quelques distances interatomiques (5 à 10 Å).

Comment peut-on décrire concrètement une structure amorphe ? Un cristal est entièrement déterminé formellement par la donnée des coordonnées des atomes dans la maille élémentaire, et de trois vecteurs de translation. Par contre dans l'amorphe aucun site n'est équivalent à un autre, et il faudrait en principe spécifier les coordonnées de tous les atomes constitutants. Ceci est non seulement impossible, mais également inutile, parce que le comportement d'un réseau amorphe peut être décrit en partie par des considérations statistiques du fait de la perte de l'ordre à longue distance. La structure amorphe peut être bien comprise conceptuellement en considérant la hiérarchie des échelles de désordre, telle que proposée par Galeener⁽²⁾.

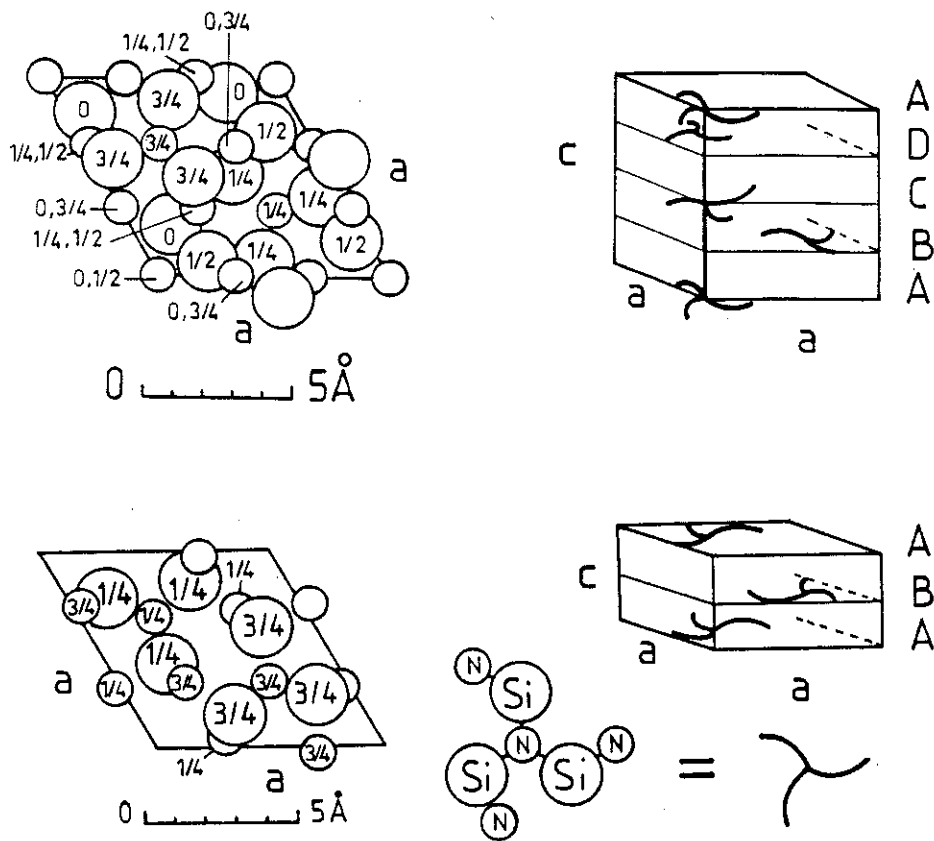


Figure 1 : Structure de Si_3N_4 cristallin : phase α et phase β .

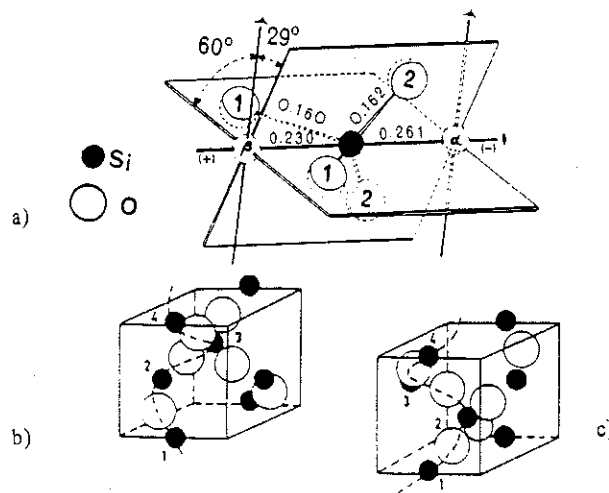


Figure 2 : Structure d'un allotrope cristallin de SiO_2 : le quartz α .

- (a) tétraèdre de base du quartz α avec les valeurs des angles (en degrés) et des longueurs (en nm) de liaisons
- (b) maille élémentaire du quartz α lévogyre
- (c) maille élémentaire du quartz α dextrogyre.

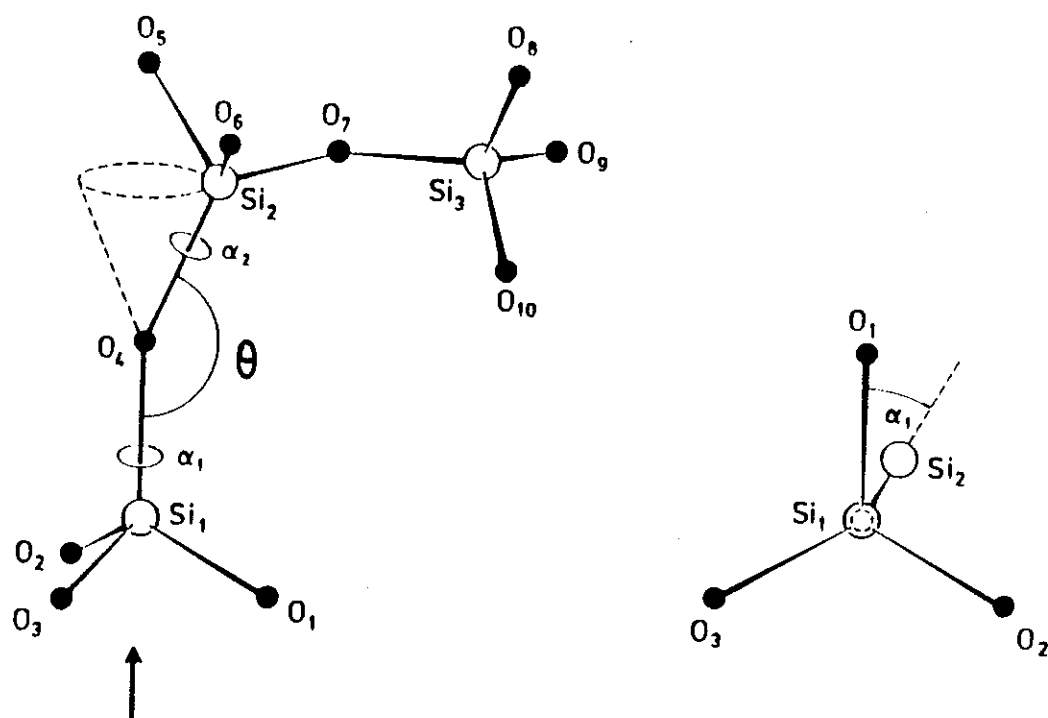


Figure 3 : Unités moléculaires et paramètres de liaison dans SiO_2 .

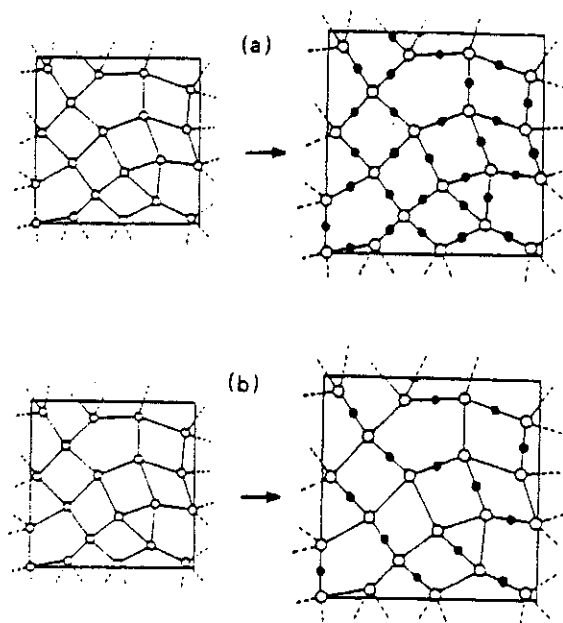


Figure 4 : Construction d'un modèle de structure quasipériodique pour a-SiO_2 (a) et a-SiO_x (b) par décoration d'un réseau QPM de a-Si avec des atomes d'oxygène (réf. 11).

- L'ordre à courte distance (Short Range Order, SRO). Il est spécifié par la valeur moyenne et la fluctuation statistique des angles et des longueurs de liaisons pour un site de type donné (c'est-à-dire un atome et ses premiers voisins). Pour α -SiO₂ par exemple il s'agira de la longueur des liaisons Si-O, de l'angle pontant θ , des angles torsionnels 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 l . Ce désordre est le plus difficile à caractériser et à modéliser, mais il règle pour l'essentiel les propriétés électroniques et vibrationnelles des solides. Par exemple les tétraèdres isolés ne décrivent pas la structure de bande de SiO₂, mais celle-ci n'existerait pas davantage dans un matériau totalement désordonné. Il est habituel de caractériser l'ordre à moyenne distance par la statistique d'anneaux du matériau, c'est-à-dire le nombre de chemins fermés du réseau incluant un nombre donné de paires Si-O.

- L'ordre à longue distance (Long Range Order, LRO).

Son échelle dimensionnelle est donnée par la taille caractéristique des amas ou des cristallites s'il en existe.

- L'ordre à l'échelle globale (Global Range Order, GRO).

Il décrit des structures dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle de l'échantillon (par exemple, structures colonnaires dans une couche mince).

III.2 - MODELISATION DE LA SILICE STOECHIOMETRIQUE α -SiO₂

Pour l'étude de la structure amorphe, les techniques expérimentales de diffraction sont nettement moins puissantes que dans le cas des cristaux. L'information extraite n'a qu'un caractère statistique. D'autre part la reconstitution d'une structure tridimensionnelle à partir d'une fonction de corrélation à une dimension dans l'espace réel n'est pas unique⁽³⁾. Pour préciser la structure d'un matériau amorphe, il est donc très utile de construire des modèles de l'arrangement atomique. Ces modèles serviront en outre de matière première pour le calcul théorique des propriétés du solide. Les premiers modèles de α -SiO₂ ont été construits à la main à l'aide de sphères et de tiges ^(4,5,6). Les critères retenus étaient :

- Respecter l'unité élémentaire tétraédrique SiO_4 .
- Former un réseau continu.
- Admettre de faibles distorsions locales, matérialisées par une certaine flexibilité de la structure.

Les modèles sont à présent construits sur ordinateur, ce qui permet de manier avec souplesse les coordonnées de plusieurs centaines ou même plusieurs milliers d'atomes. Malheureusement en général le procédé de construction fait intervenir des contraintes géométriques trop locales et excessivement simplifiées, de sorte que ces modèles ne rendent compte que très médiocrement de l'ordre à moyenne distance⁽⁷⁾.

Tous ces modèles sont des assemblages finis, et la minimisation des effets de bord nécessite qu'ils aient une taille suffisante, comme le modèle classique de Bell et Dean⁽⁶⁾ (614 atomes). Pour le calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles, il est plus avantageux de considérer des amas plus petits (quelques dizaines d'atomes) et de simuler le milieu extérieur par des conditions aux limites appropriées. Cette démarche est plus simple que la construction d'un modèle quasi périodique (QPM). Ce dernier est obtenu en imposant des conditions aux limites périodiques (PBC) à l'amas de base, c'est-à-dire que celui-ci doit être connectable sans distorsion excessive à ses transformés par périodicité pour pouvoir former un réseau continu infini. Ainsi on peut appliquer en principe toutes les méthodes de calcul puissantes développées pour le cristal, en particulier les calculs standard de structure de bande. En pratique ces calculs sont rendus difficiles par le nombre important d'atomes présents dans la maille, nécessaire pour minimiser le caractère de pseudo cristallinité. D'autre part la construction d'un modèle quasi périodique sans trop de distorsion est une tâche matérielle considérable. Nous connaissons trois modèles QPM pour a-Si^(7,8,9). Le modèle de Ching^(10,11) pour SiO_2 a été obtenu indirectement par "décoration" des précédents avec des atomes d'oxygène (fig. 4). La structure a ensuite subi une dilatation d'échelle pour reproduire la densité expérimentale de SiO_2 . Enfin elle a été relaxée en minimisant son énergie libre de façon autocohérente avec une forme de potentiel interatomique appropriée. Ce modèle ne devrait reproduire que médiocrement l'ordre à moyenne distance. Du fait du procédé de construction, sa statistique d'anneaux doit ressembler davantage à celle de a-Si qu'à celle de a- SiO_2 .

III.3 DÉSORDRE DE COMPOSITION DANS SiO_x , SiN_y ET $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

On peut concevoir des réseaux continus formés de 2, 3 ou 4 types d'atomes chacun en nombre arbitraire et satisfaisant leur valence propre, et vérifiant le critère d'ordre topologique local moyennant des distorsions modérées. Nous savons préparer des matériaux correspondants avec les quatre constituants Si, O, N, H. Dans un tel matériau les différents types d'atomes peuvent se répartir spatialement d'une façon très différente pour une composition globale identique. En particulier il peut exister ou non des zones microscopiques préférentielles pour l'incorporation de telle ou telle espèce chimique. Par exemple le matériau SiO_x déposé à haute température ($> 650^\circ\text{C}$) communément dénommé SIPOS (Semi Insulating Polycrystalline Oxidized Silicon) est composé d'îlots de silicium amorphe ou polycristallin noyés dans une matrice de $\alpha\text{-SiO}_2$ ⁽¹²⁾. A l'inverse le matériau SiO_x PECVD basse température ($< 350^\circ\text{C}$) semble bien décrit par un modèle de liaisons aléatoires (RBM), c'est-à-dire où les différents types d'atomes sont totalement mélangés entre eux⁽¹³⁾.

En présence de désordre chimique, les échelles de désordre telles que définies au III.1 se généralisent de la façon suivante.

Pour l'ordre à courte distance, il y a lieu de considérer les différentes configurations locales de premiers voisins, en plus des valeurs moyennes et des fluctuations des angles et des longueurs de liaisons dans ces configurations. Par exemple dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ il peut exister 35 configurations de premiers voisins autour d'un atome de silicium.

L'ordre intermédiaire est une notion plus complexe lorsque on introduit du désordre chimique. Supposons qu'à partir d'un atome du solide on suive un chemin de liaisons dans le réseau. Nous ne faisons aucune hypothèse sur la nature des liaisons que nous rencontrons successivement (c'est-à-dire sur l'ordre chimique). Lorsque nous nous trouvons en un site atomique donné, de nature A, si son premier voisin est de nature B, nous pouvons connaître avec un certain degré d'incertitude les coordonnées de ce dernier à partir des valeurs moyennes et des fluctuations des paramètres géométriques de la liaison A-B (ordre à courte distance). Par suite de l'accumulation spatiale de ces fluctuations, deux atomes séparés d'une distance supérieure à une dimension caractéristique l ont des positions stochastiquement indépendantes. Nous définissons donc une longueur de corrélation "topologique" de la même manière que dans un matériau sans désordre chimique.

Toutefois il faut bien remarquer que le désordre topologique est étroitement lié au désordre compositionnel. Ce n'est en effet que parce que l'on admet des distorsions locales modérées de la structure que l'on peut former des réseaux aléatoires continus avec 4 constituants atomiques, et la répartition spatiale des distorsions dans l'ensemble du réseau dépend de la composition et de l'ordre chimique. On ne peut pas séparer un désordre topologique "intrinsèque" par référence à un homologue cristallin puisque celui-ci n'existe pas.

Pour ce qui concerne l'ordre chimique, nous nous limiterons aux deux situations extrêmes abordées usuellement :

- Le modèle de liaisons aléatoires, où il n'y a par définition aucun ordre compositionnel à courte et moyenne distance.
- Le modèle à ségrégation de phases. Dans ce cas nous décrirons sous le terme ordre à longue distance (LRO) l'extension et la forme des zones correspondant aux différentes phases. Certaines de ces phases pourront être en partie désordonnées chimiquement et décrites par un modèle de liaisons aléatoires.

Il est à craindre que les techniques expérimentales de diffraction X soient d'une efficacité très limitée pour préciser la structure de nos matériaux amorphes à 4 constituants chimiquement désordonnés. En effet la fonction de distribution radiale est formée de nombreuses contributions qu'il doit être très difficile ou impossible de séparer et d'attribuer aux différentes paires d'atomes.

Au niveau théorique, nous ne connaissons qu'un seul vrai modèle de structure pour le matériau SiO_x , celui de Ching⁽¹⁰⁾, qui est une extension de son modèle quasi périodique pour SiO_2 à des oxydes sous-stoechiométriques avec $x = 0.5, 1, 1.5$. On ne peut savoir à quel point l'ordre topologique à moyenne distance est correctement reproduit par ce modèle. Nous retiendrons surtout que l'on note une augmentation de la fluctuation statistique sur les longueurs et les angles de liaisons par rapport aux composés sans désordre chimique a-Si ($x = 0$) et a- SiO_2 ($x = 2$).

Les autres modèles disponibles pour SiO_x et depuis peu SiN_y sont des constructions "formelles" représentant des hypothèses simplifiées pour le calcul des propriétés électroniques et vibrationnelles, qui seront abordées plus loin. Aucun de ces modèles ne traite de l'ordre topologique à moyenne distance.

Finalement, il n'existe à ce jour aucun modèle de structure concret pour SiO_xN_y ou $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

D'ailleurs, même s'il existait, ce modèle ne constituerait qu'une approche marginale de la réalité. En fait il faudrait construire un modèle différent pour chaque composition, en faisant des hypothèses sur l'ordre chimique, puis calculer les densités d'états électroniques et vibrationnelles et les comparer aux résultats expérimentaux.

Nous adopterons ici une démarche tout à fait différente. Nous effectuerons plusieurs expériences (par exemple spectroscopie d'absorption optique et infrarouge, résonance paramagnétique électronique). Nous essaierons d'aller le plus loin possible dans l'interprétation simultanée de ces expériences, en utilisant nos résultats antérieurs et les connaissances disponibles dans la littérature. Nous obtiendrons ainsi des informations partielles sur les propriétés électroniques et vibrationnelles en même temps que sur la structure de nos matériaux. Nous nous proposons d'examiner notamment les aspects suivants :

- Comment évoluent la structure et les propriétés électroniques et vibrationnelles, de nos matériaux avec la composition ? En particulier quel est l'effet, par rapport au matériau SiO_x pour lequel il existe des résultats théoriques, de l'incorporation supplémentaire de quantités modérées d'azote et d'hydrogène (5 à 15 % atomique) ?

Enfin comment s'incorporent ces atomes d'azote et d'hydrogène, et en particulier existe-t-il des zones microscopiques préférentielles pour cette incorporation ?

CHAPITRE IV
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION
INFRAROUGE
DES OXYNITRURES

IV - SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DES COUCHES MINCES D'OXYNITRURES DE SILICIUM

IV.1 APPAREILLAGE EXPÉRIMENTAL

Tous nos spectres sont enregistrés en incidence normale avec un faisceau non polarisé. L'appareil est un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer 683, à sorties numériques. Il est interfacé à un microordinateur Apple IIe qui assure le pilotage des mesures et l'acquisition des données, lesquelles sont stockées sur disquette en vue de leur traitement ultérieur. Nous utilisons des substrats de silicium monocristallin intrinsèque polis sur les deux faces pour éviter la réflexion diffuse. Un substrat vierge est disposé dans le faisceau de référence du spectromètre. L'appareil est continuellement purgé à l'azote sec pour éviter la présence dans les spectres de bandes d'absorption parasites dues à la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes 200 à 4000 cm^{-1} avec un incrément de 5 cm^{-1} . La largeur de fente et le filtrage sont choisis de manière cohérente vis à vis de l'intervalle d'échantillonnage, compte tenu de fait que les bandes d'absorption d'un matériau amorphe sont très larges. La résolution vraie de l'appareil est nettement inférieure à cet intervalle d'échantillonnage, et le nombre d'ondes moyen des pics peut être interpolé à mieux que 2 cm^{-1} près.

Le traitement des spectres pour obtenir le coefficient d'absorption α est détaillé dans l'annexe I.

IV.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons que nous avons préparés sont présentés fig. 5 a, b, c, d.

Pour x proche de 2, ces spectres ont l'allure bien connue observée pour SiO_2 . On y distingue :

- une raie simple d'intensité moyenne, centrée à 440 cm^{-1} (A)
- une raie simple à 810 cm^{-1} (D)
- une raie très intense (F) à 1045 cm^{-1} environ, flanquée d'un large épaulement du côté des hauts nombres d'ondes (G) à environ 1200 cm^{-1} .

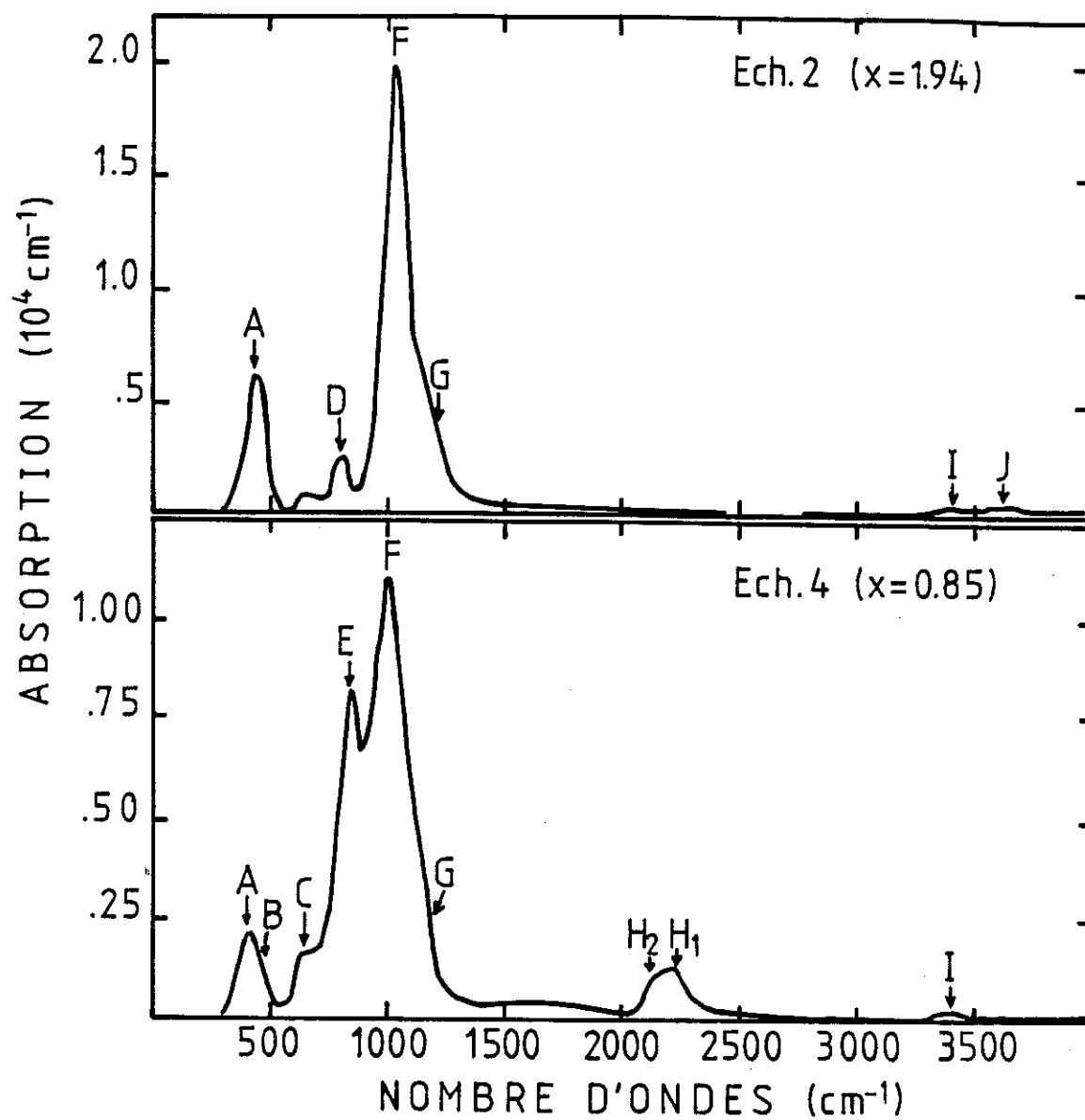


Figure 5a : Allure générale des spectres d'absorption infrarouge dans la gamme spectrale $200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, pour les échantillons représentatifs 2 ($x=1.94$) et 4 ($x=0.85$).

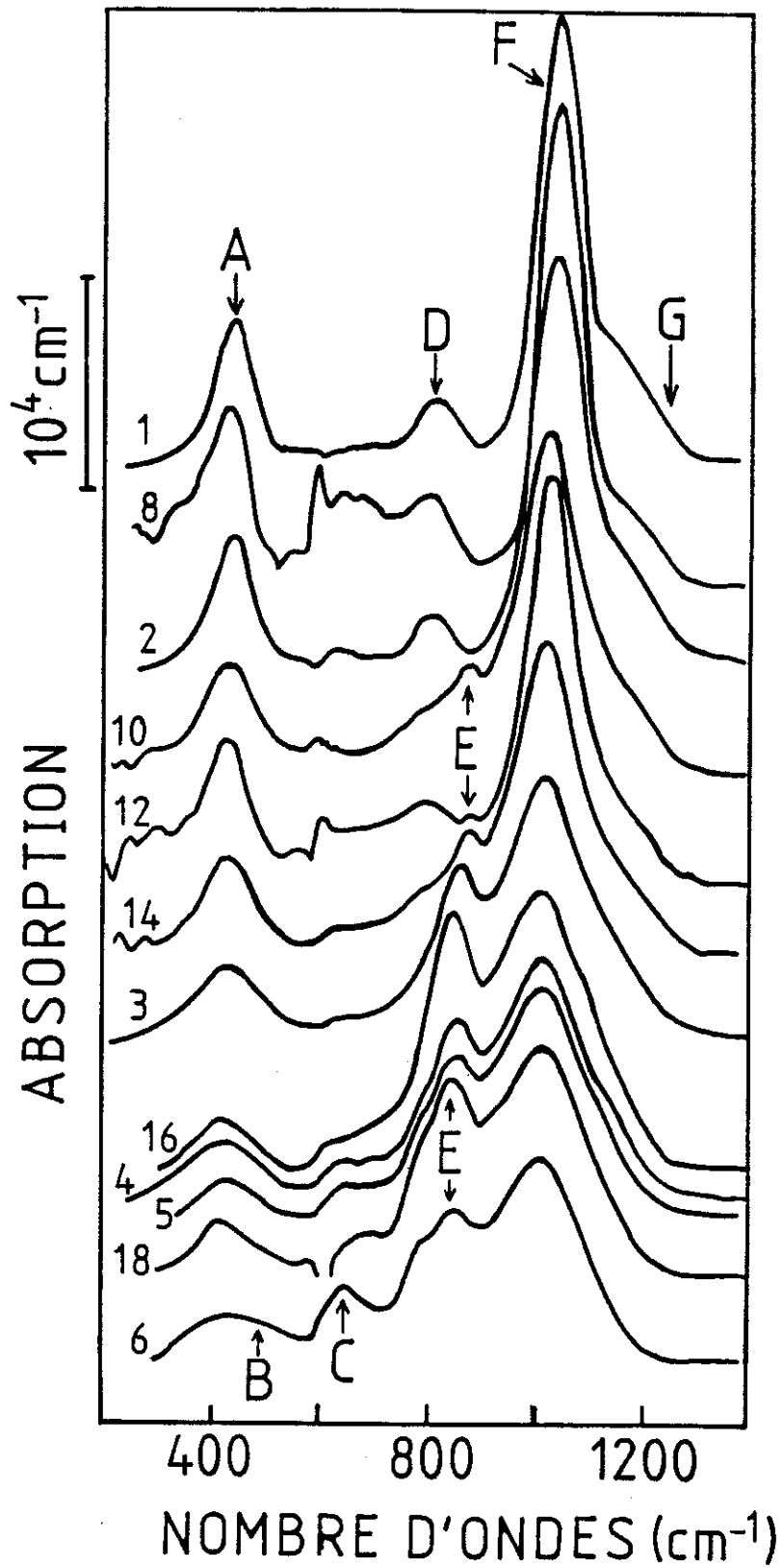


Figure 5b : Synoptique des spectres expérimentaux d'absorption infrarouge : région 200-1400 cm^{-1} .

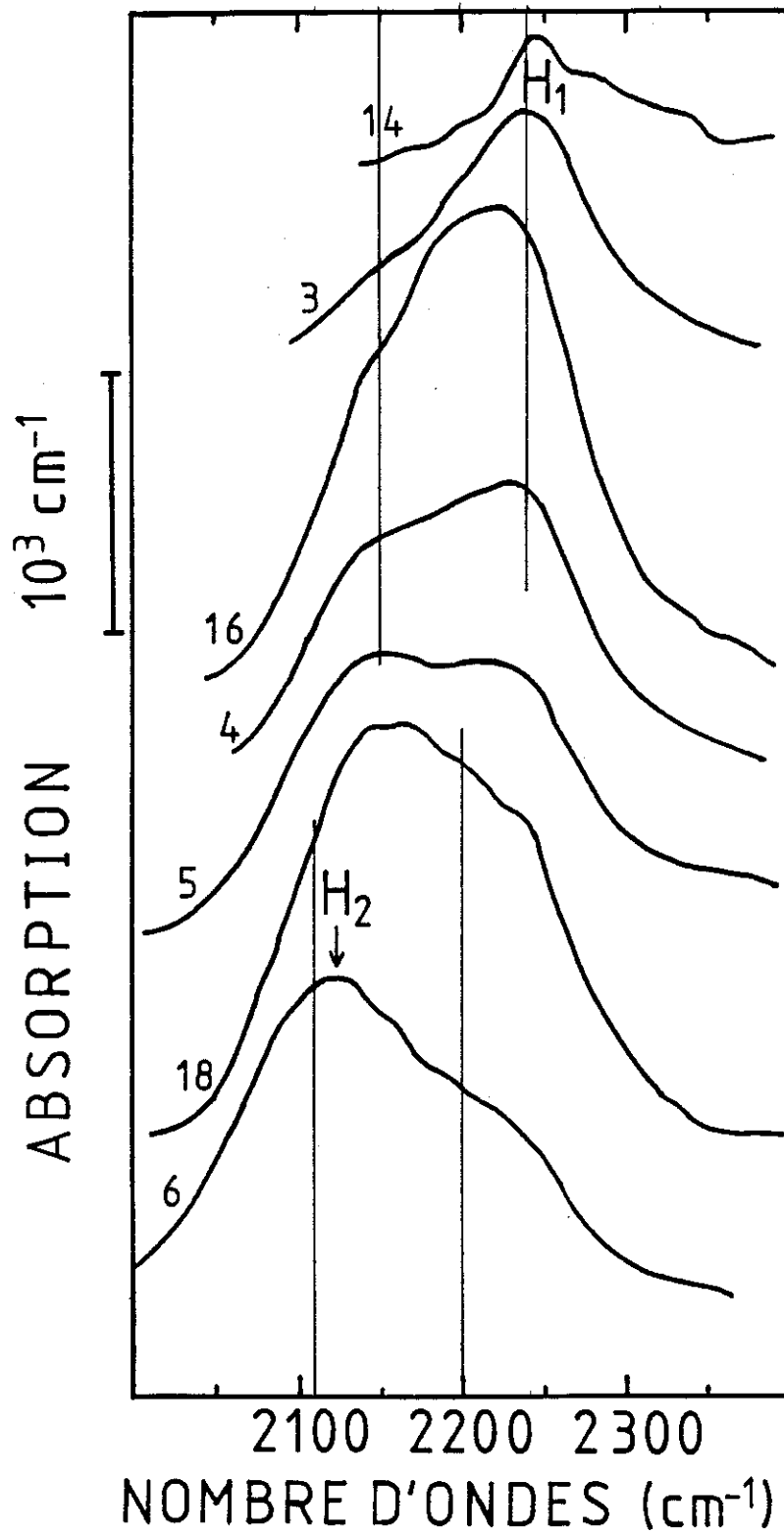


Figure 5c : Synoptique des spectres expérimentaux d'absorption infrarouge : région 2000-2400 cm⁻¹.

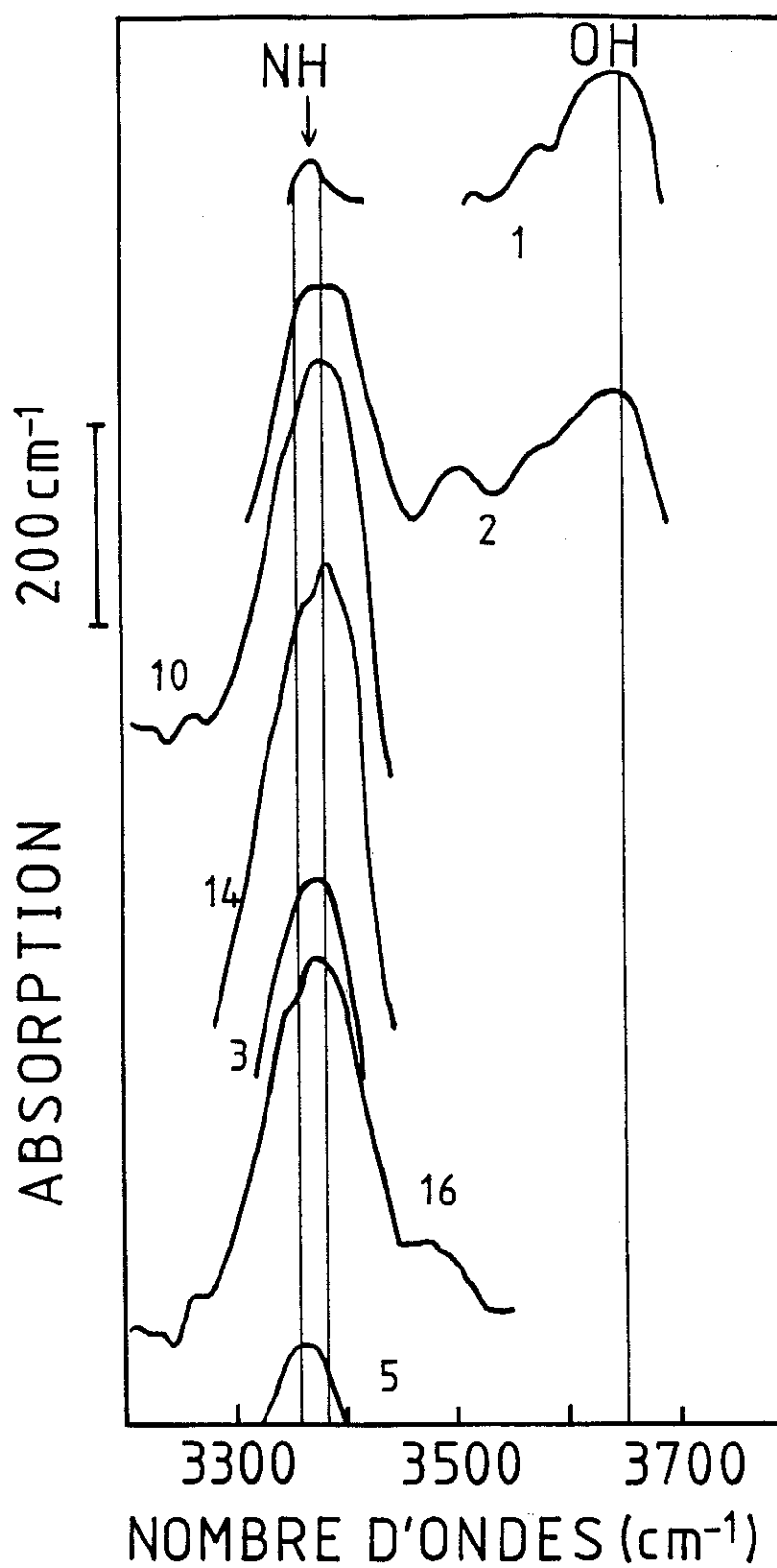


Figure 5d : Synoptique des spectres expérimentaux d'absorption infrarouge :
région 3200-3800 cm⁻¹.

En plus de ces structures, on remarque deux raies de faible intensité centrées vers 3380 cm^{-1} (I) et 3660 cm^{-1} (J).

Pour $x < 1.9$ la raie (J) disparaît et une raie simple (H_1) apparaît à 2245 cm^{-1} .

Pour $x < 1.4$, tandis que la raie (I) diminue d'intensité et se déplace modérément jusqu'à 3360 cm^{-1} , il apparaît une deuxième composante (H_2) qui croît jusqu'à devenir plus importante que (H_1) vers $x \approx 0.7$. Ces raies sont centrées initialement, respectivement, à 2240 et 2150 cm^{-1} , et se déplacent ensuite à mesure que x décroît jusqu'à 2200 et 2110 cm^{-1} .

Parallèlement la raie (F) se déplace jusqu'à 1010 cm^{-1} et l'épaulement (G) se fond progressivement dans la raie principale. La raie (A) décroît en intensité et se déplace jusqu'à 425 cm^{-1} . Une structure de faible intensité apparaît vers 650 cm^{-1} et se dégage du pied des autres pics pour $x \approx 0.5$.

Pour $x < 1.6$ une nouvelle raie (E) apparaît dans le flanc de (F) du côté des bas nombre d'ondes et croît rapidement, recouvrant la raie (D). Le maximum de (E) est parfaitement dégagé du flanc de la raie (F) et se trouve à 850 cm^{-1} environ.

Enfin pour $x < 0.6$ on distingue une nouvelle raie de faible intensité à 490 cm^{-1} (B) qui se superpose à (A).

IV.3 PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES DES SILICES NITRURÉES AMORPHES

IV.3.1 Phonons dans $a\text{-SiO}_2$ et $a\text{-SiO}_x$

Les méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles des solides cristallins mettent à profit l'existence d'une périodicité à longue distance. Les excitations vibrationnelles dans ces solides sont décrites en terme d'ondes planes se propageant d'une maille élémentaire à l'autre.

Dans les solides amorphes l'ordre à longue distance étant perdu, ces considérations ne sont plus applicables et on décrit ces solides comme des assemblages d'unités structurales élémentaires (l'ordre local est conservé) interagissant entre elles. Dans le cas de la silice, il est naturel de considérer des tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les atomes d'oxygène pontants. Sen et Thorpe⁽¹⁴⁾ ont étudié l'évolution du caractère moléculaire des

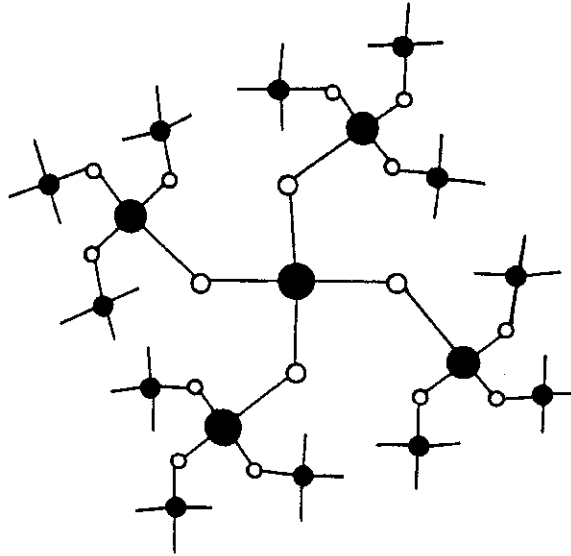


Figure 7 : Représentation schématique d'un réseau de Bethe pour a-SiO₂.

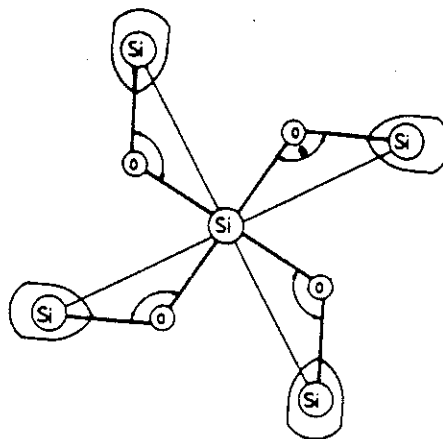


Figure 6 : Amas SiO₄Si₄ plongé dans un milieu effectif.

modes de vibration dans les verres tétraédriques, en fonction de l'angle pontant θ et des masses de l'anion et du cation. Pour SiO_2 , les excitations vibrationnelles sont bien celles d'un réseau solide continu, et non d'un ensemble de molécules SiO_4 faiblement couplées. Laughlin et Joannopoulos⁽¹⁵⁾ ont montré que les modes propres du tétraèdre libre SiO_4 n'expliquent pas la densité d'états calculée pour le solide SiO_2 , mais qu'en revanche on obtient une interprétation relativement cohérente en considérant les modes propres de l'unité moléculaire Si_2O (2 atomes de silicium pontés par un atome d'oxygène). C'est donc cette dernière qui est généralement choisie comme entité élémentaire dans les calculs dynamiques. L'interaction harmonique entre atomes, limitée aux premiers voisins, est décrite par un potentiel de Born, incluant des composantes centrales et non centrales :

$$V_{ij} = \frac{\alpha - \beta}{2} [(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \cdot \vec{r}_{ij}]^2 + \frac{\alpha}{2} (\vec{u}_i - \vec{u}_j)^2 \quad (15)$$

où $\vec{u}_i$ et $\vec{u}_j$ sont les déplacements des atomes premiers voisins i et j , $\vec{r}_{ij}$ un vecteur unitaire joignant les deux sites, α et β des constantes de force décrivant les composantes centrales et non centrales de l'interaction.

Il n'est évidemment pas question en pratique d'écrire les équations du mouvement pour tous les atomes du solide. Pour formuler concrètement le problème, on dispose de plusieurs approches :

- On peut diagonaliser explicitement la matrice dynamique pour un assemblage réel fini, obtenu dans le cadre d'un modèle de structure. Il se pose dans ce cas le problème des conditions aux limites. La solution la plus simple consiste à laisser libre les extrémités des atomes d'oxygène en liaison pendante à la frontière du cluster, ou au contraire à les fixer^(16,17). De façon plus réaliste, on peut introduire des termes diagonaux dans la matrice dynamique pour ces atomes frontière, afin de simuler leur interaction avec le milieu extérieur⁽¹⁸⁾. Ces difficultés seraient levées par un modèle quasi périodique, mais il n'y a pas encore eu de tentative dans ce sens pour calculer la densité d'états de vibration de SiO_2 .

- Il est possible d'obtenir des informations partielles sur la densité d'états vibrationnels de SiO_2 en considérant des assemblages très réduits d'atomes, si l'on introduit des conditions aux limites moins élémentaires que précédemment sur les atomes frontière. Divers auteurs ont considéré un cluster SiO_4Si_4 , c'est-à-dire formé d'un atome central de silicium relié à ses quatre proches voisins de silicium par des atomes d'oxygène pontants (fig. 6). Les atomes de silicium "externes" sont plongés dans un potentiel empirique dont les paramètres sont ajustés de façon autocohérente au cours du calcul dynamique, pour

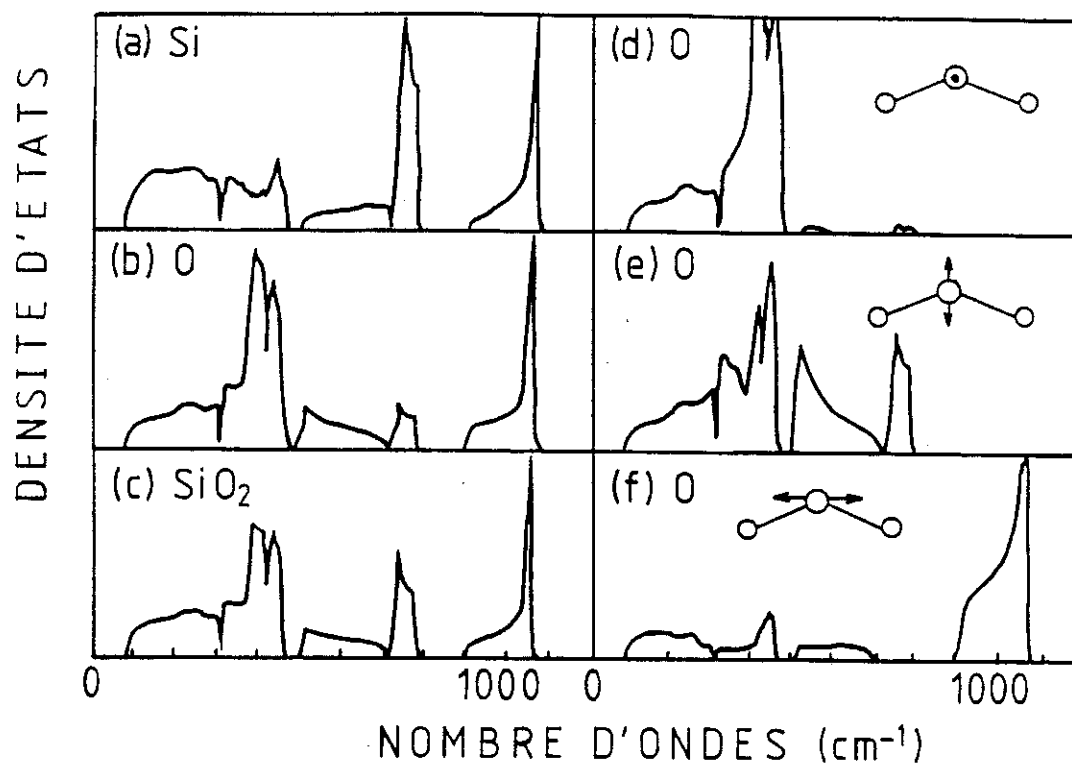


Figure 8 : Densités d'états vibrationnels calculées pour un réseau de Bethe de a-SiO₂ (réf. I5)

- (a) densité locale projetée sur le mouvement du cation silicium
- (b) densité locale projetée sur le mouvement de l'oxygène pontant.
- (c) densité totale d'états vibrationnels
- (d) densité projetée sur le mouvement local de rocking de l'oxygène pontant.
- (e) densité projetée sur le mouvement local de bending de l'oxygène pontant
- (f) densité projetée sur le mouvement local de stretching de l'oxygène pontant.

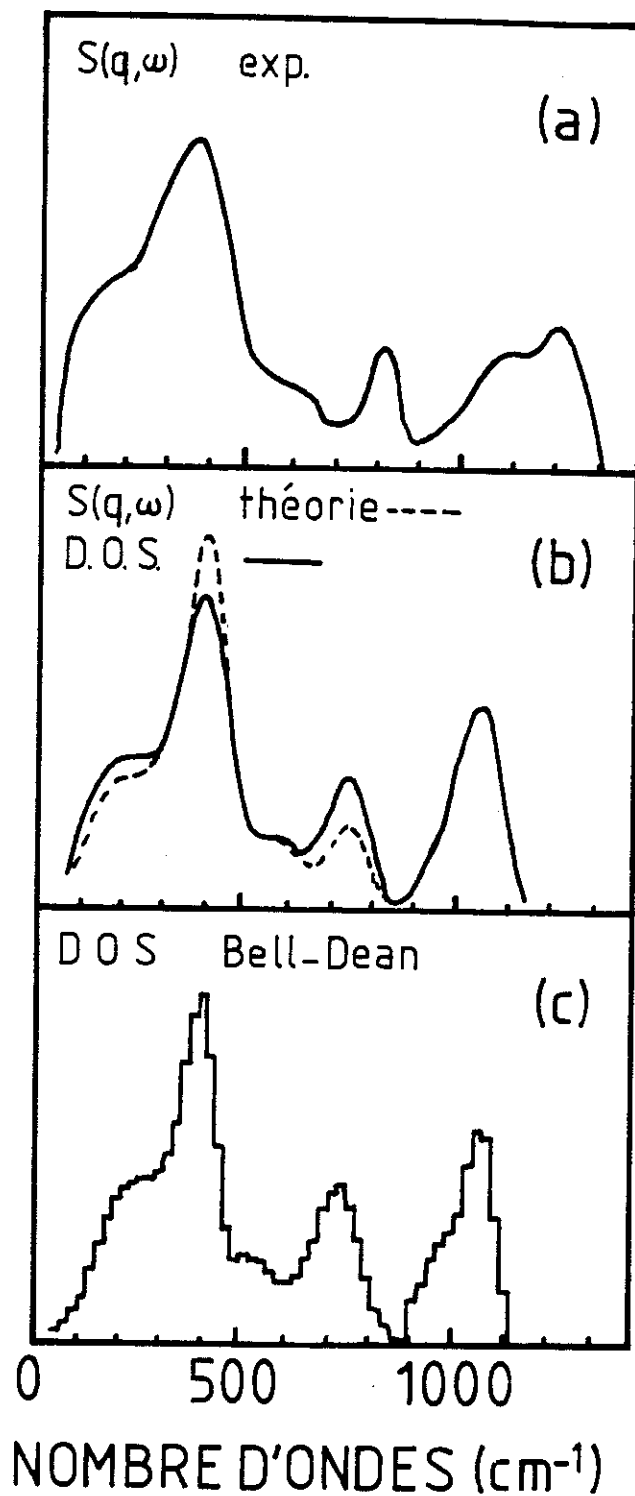


Figure 9 : (a) spectre expérimental de diffusion inélastique de neutrons par $\alpha\text{-SiO}_2$
 (b) densité d'états vibrationnels et spectre de diffusion inélastique de neutrons calculés pour un réseau de Bethe de $\alpha\text{-SiO}_2$ et convolués par un élargissement gaussien de 75 cm^{-1} (réf. 15)
 (c) densité d'états vibrationnels calculée pour le modèle de structure de Bell et Dean (réf. 16).

satisfaire finalement à l'hypothèse suivante : la moyenne quadratique du déplacement des quatre atomes de silicium externes doit être identique à celle du déplacement des autres atomes, à toute fréquence. C'est l'approximation de potentiel cohérent (CPA)^(19,20,21,22). Cette méthode est très puissante et la densité d'états est reproduite de façon réaliste malgré le caractère sommaire de l'assemblage moléculaire considéré ici.

- Le calcul formel est possible sur une structure infinie, si l'on choisit de simuler le réseau continu réel par une forme "axiomatique" qui n'a de valeur que dans le cadre du calcul des propriétés vibrationnelles ou électroniques : le réseau de Bethe⁽¹⁵⁾. Ce dernier est un réseau infini continu totalement arborescent (fig. 7), c'est-à-dire qu'il n'existe qu'un seul chemin dans le réseau pour aller d'un site à un autre. Les longueurs et les angles de liaisons ont des valeurs uniformes dans tout le réseau, et tous les sites de nature donnée sont donc géométriquement équivalents. Il existe donc une transformation simple qui fait passer d'un site donné aux sites voisins de même nature. L'expression de cette transformation et le jeu d'équations dynamiques locales permettent d'obtenir la densité d'états vibrationnels du réseau de Bethe grâce au formalisme des fonctions de Green.

Pour SiO_2 ces densités ont été calculées par Sen et Thorpe⁽¹⁴⁾ et par Laughlin et Joannopoulos⁽¹⁵⁾. Si l'on examine le mouvement local des atomes, on trouve que les structures séparées du spectre de phonons relevées vers 450, 800 et 1100 cm^{-1} font chacune intervenir essentiellement un type de mouvement local de l'atome d'oxygène pontant (fig. 8) à savoir respectivement :

- balancement de l'atome d'oxygène de part et d'autre du plan Si-O-Si (rocking)
- mouvement de l'atome d'oxygène suivant la bissectrice de l'angle pontant Si-O-Si (bending)
- mouvement de l'atome d'oxygène parallèlement à la direction Si-Si (stretching).

Pour cette raison, on parle usuellement, par abus de langage, des modes de rocking, bending et stretching de l'atome d'oxygène pontant. Le modèle CPA et le réseau de Bethe ne contiennent aucun aspect relatif au désordre topologique. L'effet de variations arbitraires de la valeur uniforme de l'angle θ dans un réseau de Bethe est de décaler sensiblement les structures de la densité d'état⁽¹⁵⁾. On suppose généralement que des fluctuations des longueurs et des angles de liaisons résultent en un élargissement gaussien de ces structures. La densité d'états du réseau de Bethe de SiO_2 , une fois convoluée par un profil gaussien de largeur appropriée, apparaît très similaire 1) à la densité d'états

calculée par Bell et Dean à partir de leur modèle de cluster^(6,16) et 2) à la densité d'états expérimentale de SiO_2 déterminée par diffusion inélastique de neutrons (fig. 9).

En particulier, ces derniers ne montrent aucune structure fine due aux anneaux, comme on peut en observer dans le spectre du quartz par exemple. On en conclue que dans la densité d'états vibrationnels de la silice amorphe, l'élargissement des structures dû au désordre topologique global fait disparaître toute manifestation explicite de l'ordre à moyenne distance (normalement caractérisé par la statistique d'anneaux). **Par conséquent la spectrométrie infrarouge ne livre aucune information sur l'ordre à moyenne distance.**

En revanche elle renseigne sur l'ordre local, parce qu'on peut associer les structures principales du spectre à des mouvements locaux d'atomes bien définis. Les fréquences moyennes de ces pics peuvent être reliées quantitativement aux valeurs des paramètres microscopiques : angles de liaisons, constantes de force du potentiel harmonique^(21,22). De plus l'élargissement gaussien des pics, constaté expérimentalement, est une mesure semi quantitative du désordre topologique global. Considérons à présent le cas du matériau chimiquement désordonné SiO_x . On peut appliquer le formalisme du réseau de Bethe, mais avec des restrictions. Pour conserver les propriétés d'invariance géométrique qui autorisent la résolution du problème, il est clair que les atomes d'oxygène ne peuvent être distribués arbitrairement le long d'un chemin du réseau, mais doivent au contraire suivre une périodicité à plus ou moins longue distance qui introduit un pseudo-ordre chimique et limite la gamme des valeurs de x accessibles. Par exemple avec un réseau de Bethe de clusters $\text{SiO}_{2x}\text{Si}_4$ on ne peut reproduire que les stoechiométries $x = 0.5, 1, 1.5, 2$.⁽²²⁾

Pour décrire la densité d'états d'un matériau SiO_x à liaisons aléatoires, il paraît plus approprié de considérer une collection de clusters SiO_ySi_4 avec $1 \leq y \leq 4$ plongés dans un milieu effectif dépendant de y , et déterminé par l'approximation de potentiel cohérent (CPA) (fig. 10). L'occurrence de chaque type de cluster est déterminée en fonction de la stoechiométrie par une loi binominale, conformément à l'hypothèse RBM.⁽²²⁾

IV.3.2 Vibrations polaires dans a- SiO_2 et a- SiO_x

Les spectres de diffusion inélastique de neutrons reproduisent assez fidèlement les densités de phonons, à un facteur lentement variable près (que l'on peut modéliser si besoin est), mais il ne s'agit évidemment pas d'une caractérisation routinière. A l'opposé,

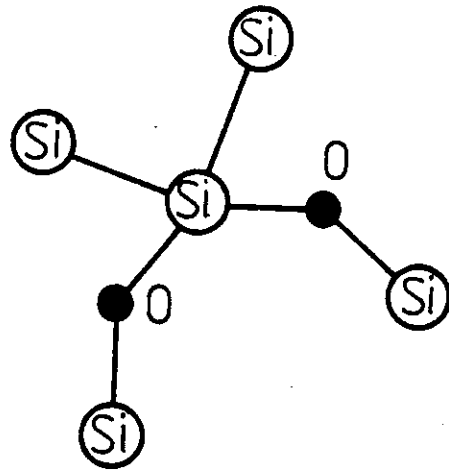


Figure 10 : Amas SiO_ySi_4 pour le calcul des propriétés vibrationnelles de SiO_x (réf. 22)

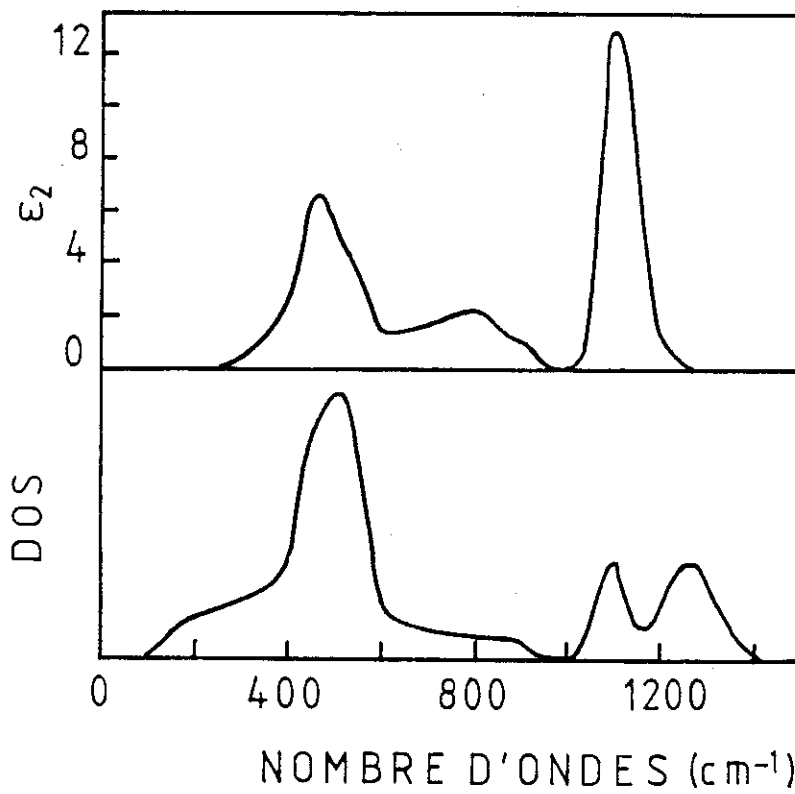


Figure 11 : Densités d'états vibrationnels et fonction de pertes diélectriques $\epsilon_2(\omega)$ (calculées) pour a-SiO_2 (réf. 21).

une technique comme la spectrométrie infrarouge ne nécessite qu'un appareillage peu encombrant, très répandu et facile à mettre en œuvre. Mais la grandeur physique à laquelle elle est sensible, en l'occurrence la polarisation ionique du solide, n'est reliée à la densité d'états que via un élément de matrice dipolaire qui introduit une inconnue supplémentaire dans le problème.

Pour calculer la contribution à la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'un mode propre donné, il faut connaître 1) le mouvement des atomes lorsque ce mode est excité par un champ électromagnétique et 2) les charges effectives des différents dipôles ioniques sollicités par ce champ.

La charge effective inclut deux contributions, dont l'ordre de grandeur est généralement comparable. Le transfert de charge statique d'une part qui est dû à la redistribution à l'équilibre de la densité de charge électronique dans les orbitales moléculaires. Il peut être correctement interprété en termes d'électronégativités relatives des atomes proches voisins. Les effets de charge dynamique d'autre part qui prennent en compte la correction de champ local due à la polarisation induite du milieu entourant le dipôle considéré. Le calcul de cette correction est compliquée par le caractère partiellement ordonné de la structure amorphe.

Considérons un mode propre de fréquence ω , contribuant à l'une des structures isolées du spectre de phonons, et donc associé à un type donné de mouvement des atomes d'oxygène et de silicium dans l'unité moléculaire Si-O-Si. D'après Lehmann, Schumann et Hübner⁽²¹⁾, seuls les atomes premiers voisins doivent être pris en compte dans la correction de champ local. En effet la contribution moyenne au champ local en un site donné, de tous les autres atomes est nulle à cause du désordre. Dans ces conditions la charge effective dynamique ne dépend que des mouvements locaux des atomes, et l'on parle par exemple de charge dynamique effective de l'oxygène dans les "modes" rocking, bending et stretching. Les mêmes auteurs^(21,22) proposent une détermination expérimentale de ces charges à partir du décalage en fréquence entre modes de phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO).

Nous avons vu que lorsqu'un mode propre est excité, les atomes ont des mouvements locaux similaires d'une unité moléculaire Si-O-Si à l'autre (c'est-à-dire suivant une même direction par rapport à l'unité dont ils font partie). Mais la contribution de ce mode à la polarisation est déterminée par le détail des amplitudes et des phases relatives de ces mouvements pour les différentes unités Si-O-Si. Il en résulte que l'élément de matrice dipolaire dépend d'une manière a priori complexe du mode propre considéré, c'est-à-dire

de la fréquence ω . Cependant nous pouvons avoir une idée qualitative de cette variation. Si nous comparons la densité de phonons $g(\omega)$ à la fonction de pertes diélectriques $\epsilon_2(\omega)$ (fig. 11), on voit que les fréquences moyennes des pics sont sensiblement identiques, mais que ces pics ont des formes sensiblement différentes d'un spectre à l'autre. Par conséquent l'élément de matrice dipolaire varie "lentement" avec la fréquence, mais tout de même notablement sur l'extension en fréquence d'une structure individualisée du spectre. Il ne semble donc pas très réaliste de supposer qu'à l'intérieur d'une telle structure, la polarisation du milieu est proportionnelle à la densité d'états de vibration. De façon équivalente, l'absorption intégrée normalisée, définie comme l'intégrale $\int \alpha d\omega/\omega$ étendue à une bande infrarouge n'est pas équivalente au nombre de phonons contribuant à cette bande. Supposons cependant que l'on puisse connaître approximativement ce dernier. Nous savons donc quel est le nombre de modes normaux associés à un type de mouvement atomique local donné. Dans un matériau chimiquement homogène comme SiO_2 , on peut raisonnablement supposer que ce nombre de modes normaux est proportionnel au nombre d'unités moléculaires Si-O-Si impliquées dans ces modes normaux. D'où, en principe, une détermination quantitative par l'infrarouge du nombre de liaisons Si-O-Si.

En pratique, nous avons à déterminer la composition de matériaux chimiquement désordonnés. Considérons par exemple la silice sous-stoechiométrique SiO_x , que nous supposerons décrite par un modèle de liaison aléatoire.

La densité d'états calculée⁽²²⁾ ou expérimentale de ces matériaux montre des similarités avec celle de SiO_2 , mais les différentes structures du spectre se déplacent en fréquence et leurs amplitudes relatives varient avec x . Nous pouvons supposer que ces structures peuvent, comme dans le cas de SiO_2 être attribuées chacune à un type de mouvement atomique local bien déterminé. Mais dans un modèle à liaison aléatoire, la matrice dynamique du système est différente pour chaque composition, et le détail des amplitudes et des phases des mouvements atomiques n'a, a priori, aucune raison d'être comparable d'une valeur de x à l'autre. Autrement dit, l'élément de matrice dipolaire varie avec la stoechiométrie, d'une manière non précisée. D'autre part, ce n'est pas parce qu'on peut préciser la densité de phonons $g(\omega)$ que l'on peut remonter au nombre de liaisons Si-O, car l'hypothèse faite dans le cas de SiO_2 ne tient plus pour un assemblage aléatoire de liaisons Si-Si et Si-O.

Finalement, nous ne nous attendons pas à ce que, expérimentalement, l'absorption intégrée d'une bande infrarouge soit proportionnelle au nombre de liaisons actives dans cette bande.

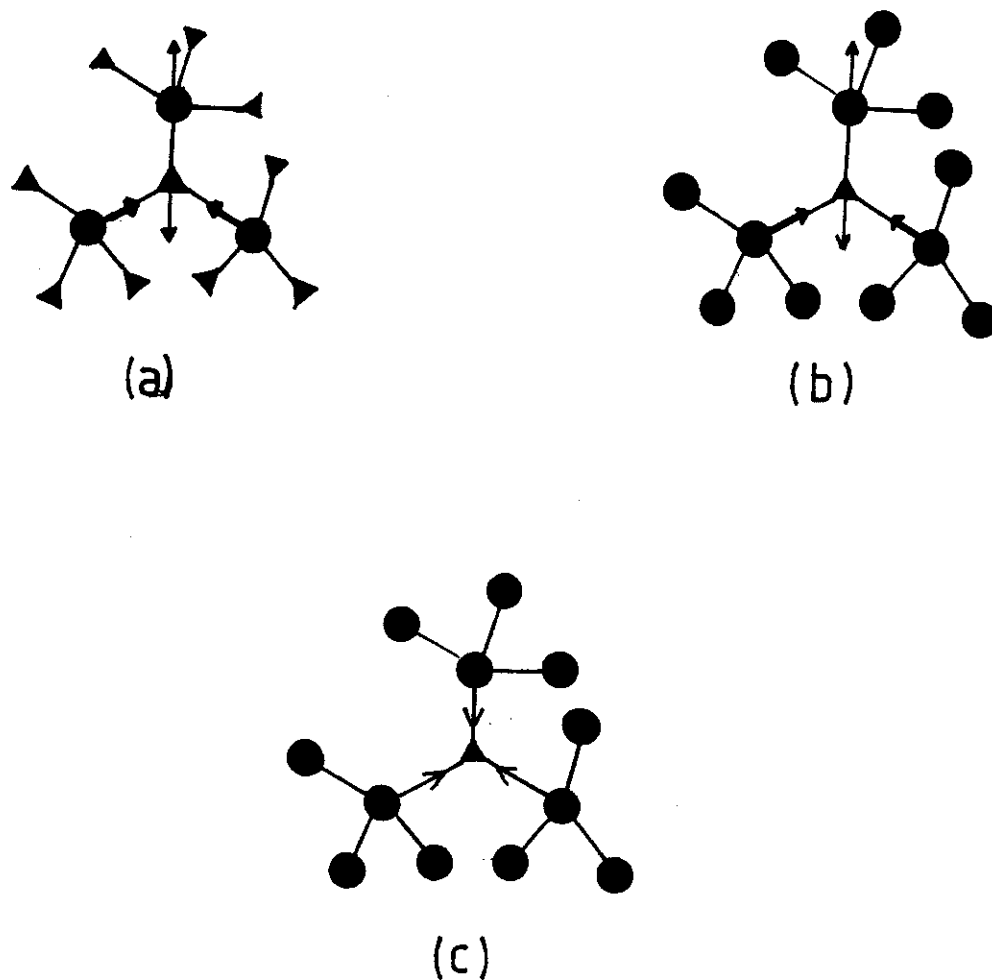


Figure 12 : Modes locaux de vibration de la liaison Si-N :

- (a) stretching asymétrique en configuration NSiN_3 (875 cm^{-1})
- (b) stretching asymétrique en configuration NSiSi_3 (790 cm^{-1})
- (c) breathing symétrique en configuration NSiSi_3 (495 cm^{-1}).

IV.3.3 Modes de vibration de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

IV.3.3.a Les modes associés aux liaisons Si-O et Si-N

Le spectre de vibrations du nitrure de silicium Si_3N_4 a été jusqu'ici beaucoup moins étudié que celui de SiO_2 . Pour les deux variétés cristallines α et β , on a classifié les différentes structures observées dans les spectres infrarouge et Raman en termes de symétries spatiales^(23,24), et l'on sait distinguer sans ambiguïté ces deux variétés cristallines par leur spectre infrarouge⁽²⁵⁾. Mais la densité d'états de vibration n'a jamais été calculée pour le nitrure de silicium cristallin, ni a fortiori pour le nitrure amorphe. La structure de ce dernier est d'ailleurs mal connue malgré des déterminations expérimentales de la fonction de distribution radiale par diffraction x ⁽²⁶⁾ et diffusion de neutrons⁽²⁷⁾. Il est généralement admis que l'atome d'azote et ses trois premiers voisins silicium sont sensiblement dans le même plan. Les vibrations de Si_3N_4 ne peuvent pas être décrites par des modes moléculaires car comme dans le cas de SiO_2 les tétraèdres SiN_4 sont fortement couplés entre eux. Le spectre infrarouge de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, du fait de l'élargissement dû au désordre global, ne montre aucune des structures fines caractéristiques de l'ordre à moyenne distance dans $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. La structure principale de ce spectre est une bande dissymétrique intense centrée à 875 cm^{-1} . Cette vibration a été étudiée théoriquement par Lucovsky en considérant un assemblage fini de taille moyenne. Les mouvements locaux des atomes sont montrés fig. 12a. Cette vibration est usuellement dénommée "stretching asymétrique de la liaison Si-N".

Pour un atome d'azote en valence 3 dans une matrice de silicium amorphe, on trouve une vibration similaire à 790 cm^{-1} , fréquence calculée par Lucovsky et al⁽²⁸⁾ avec un cluster $\text{N}(\text{SiSi}_3)_3$ (fig. 12b). Nous ne disposons d'aucune prévision théorique de la fréquence moyenne de cette vibration pour des compositions chimiques intermédiaires entre $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Expérimentalement, les spectres de SiN_yH_z élaboré par PECVD⁽²⁹⁾ montrent une évolution importante de la forme de la raie de stretching Si-N, mais celle-ci se déplace peu, globalement, avec l'incorporation d'azote. Par contre on observe que la fréquence moyenne est sensible au contenu en hydrogène⁽²⁹⁾. Notons que dans $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, la fréquence de stretching Si-N passe de 790 à 850 cm^{-1} environ lorsqu'un atome d'hydrogène remplace un silicium en second voisin de l'azote⁽²⁸⁾. Comme dans le cas de SiO_x et pour des raisons similaires, nous ne pensons pas qu'il soit possible de dénombrer les liaisons Si-N à partir de l'absorption intégrée du pic "stretching Si-N". Le site NSi_3 donne lieu à une autre vibration dite "breathing symétrique" (fig. 12c). Dans $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ cette vibration est trouvée à 495 cm^{-1} ⁽²⁸⁾. Dans les nitrures PECVD hydrogénés SiN_yH_z on l'observe autour de 480 cm^{-1} ⁽²⁹⁾. La symétrie locale du site interdit théoriquement son

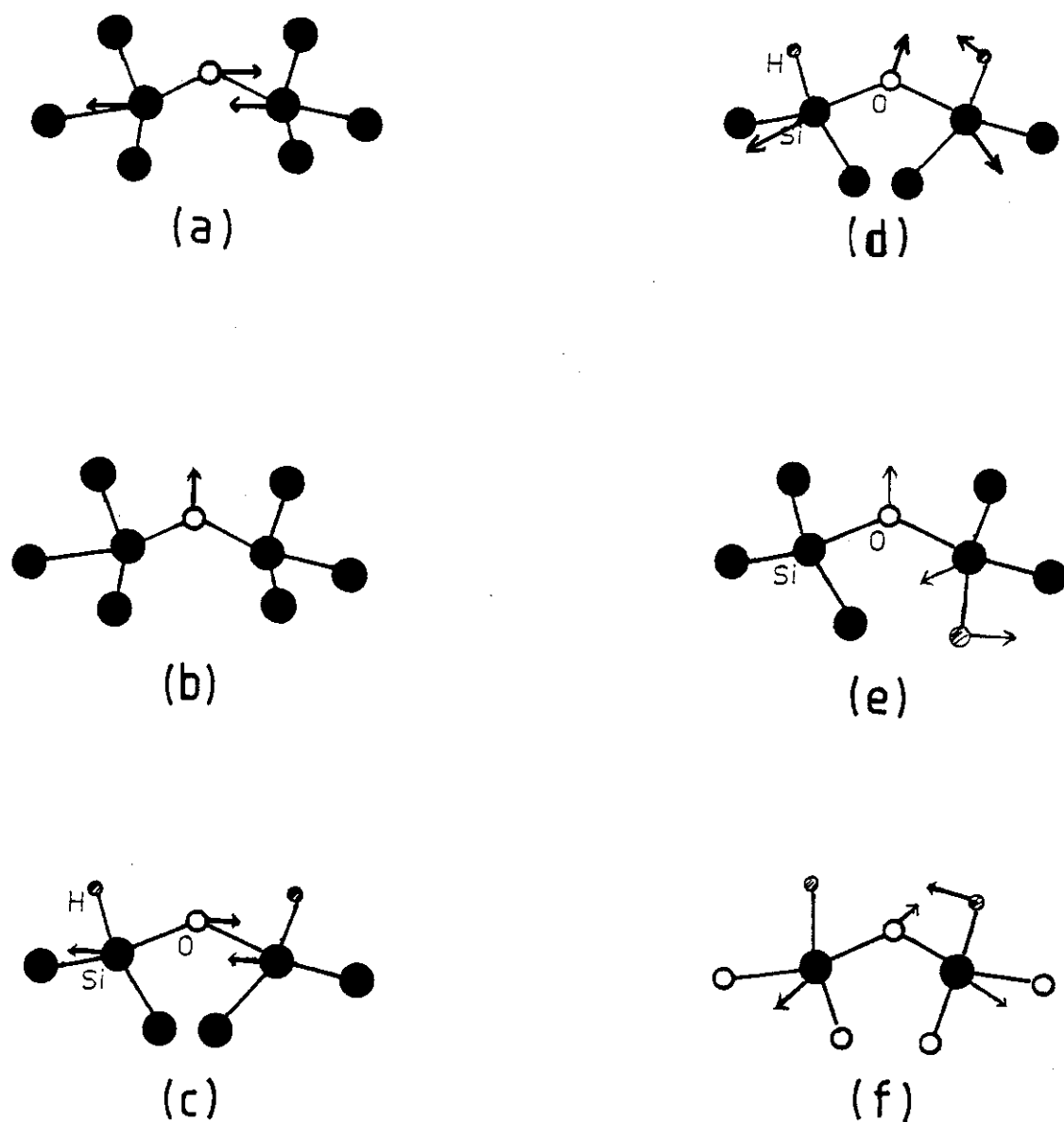


Figure 13 : Modes locaux de vibration de Si-O-Si :

- (a) stretching asymétrique en configuration OSiSi_3 (940 cm^{-1})
- (b) bending symétrique en configuration OSiSi_3 (650 cm^{-1})
- (c) stretching asymétrique en configuration HSiSi_2O (980 cm^{-1})
- (d) mode couplé de bending de Si-O-Si et de bending de Si-H en configuration HSiSi_2O "cis" (750 cm^{-1})
- (e) mode couplé de bending de Si-O-Si et de bending de Si-H en configuration HSiSi_2O "trans" (650 cm^{-1})
- (f) mode couplé de bending de Si-O-Si et de bending de Si-H en configuration HSiO_3 (875 cm^{-1}).

activité infrarouge, mais on observe une contribution modérée de cette raie au spectre IR qui provient de la distorsion locale du site, de l'ordre partiel à moyenne distance, et s'il y a lieu de l'hétérogénéité de l'environnement en seconds voisins de l'azote⁽²⁸⁾.

IV.3.3.b Les modes associés aux liaisons avec l'hydrogène

Nos matériaux contiennent des quantités non négligeables d'hydrogène, et nous devons étudier la contribution des sites hydrogénés à la densité d'états de vibration. Tout d'abord les atomes d'hydrogène en liaison terminale Si-H, N-H et O-H donnent lieu à des modes locaux que nous allons étudier en détail. D'autre part, l'incorporation d'hydrogène dans un réseau continu amorphe modifie la dynamique de ce réseau. Il existe des données expérimentales et théoriques sur a-Si:H,O déposé par PECVD⁽³⁰⁾. Un pont d'oxygène Si-O-Si isolé dans un réseau de silicium amorphe donne lieu à une vibration locale de stretching à 940 cm^{-1} (fig. 13a) et de bending à 650 cm^{-1} (fig. 13b). Lorsqu'un atome d'hydrogène remplace un des seconds voisins silicium de l'atome d'oxygène pontant, la fréquence de la vibration de stretching Si-O-Si passe à 980 cm^{-1} (fig. 13c). Les configurations les plus probables sont celles où l'hydrogène, le silicium et l'oxygène sont dans un même plan. Pour la configuration "cis" (fig. 13d) on trouve un mode couplant le bending Si-O-Si et le bending Si-H dans ce même plan, à 750 cm^{-1} . Pour la configuration "trans", outre un mode de bending "pur" de Si-O-Si, on trouve également un mode couplé au bending Si-H à 650 cm^{-1} (fig. 13e).

D'autre part dans la silice hydrogénée a-SiO₂:H, lorsqu'un atome d'hydrogène est en premier voisin d'un silicium, il existe une vibration qui est essentiellement un bending de Si-O-Si à 875 cm^{-1} ⁽³⁰⁾ (fig. 13f), alors que la vibration "type" dans SiO₂ pur est à 810 cm^{-1} . La fréquence de stretching Si-O-Si dans ce même cas, n'a pas été calculée. D'une manière générale, nous ne savons pas quelle est l'influence de l'incorporation d'hydrogène dans SiO_xH_z lorsque, x étant éloigné des valeurs extrêmes 0 et 2, l'hydrogène est présent à des concentrations notables et non à l'état d'impureté. Les calculs théoriques font également défaut dans le cas des nitrures de silicium. Cependant, l'évolution du spectre infrarouge des matériaux SiN_yH_z avec la composition, a été étudiée expérimentalement⁽³¹⁾.

Un atome d'hydrogène ($M_A = 1$) se trouve toujours en position terminale (valence 1) avec un premier voisin qui peut être, dans notre matériau SiO_xN_yH_z, un atome d'oxygène ($M_A = 16$), d'azote ($M_A = 14$) ou de silicium ($M_A = 28$). Ce premier voisin est lié au réseau par, respectivement, 1, 2 ou 3 liaisons fortes. Il existe donc des modes de



Figure 14 : Modes locaux de vibration de la liaison Si-H dans a-Si:H :
 (a) stretching en configuration HSiSi₃ (2000 cm⁻¹)
 (b) bending (ou wagging) en configuration HSiSi₃ (630 cm⁻¹).

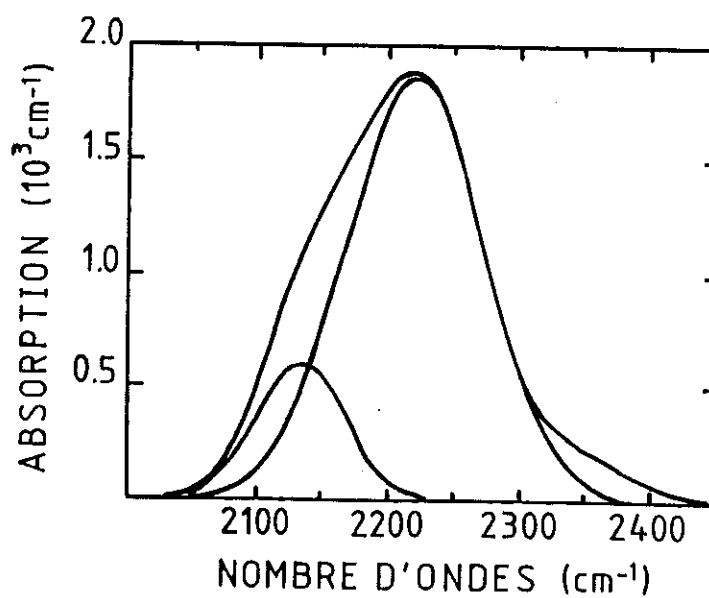


Figure 14bis : Déconvolution de la raie infrarouge de stretching de la liaison Si-H en deux raies gaussiennes.

vibration de la liaison hydrogène qui ne font intervenir qu'une contribution négligeable du mouvement des atomes proches voisins, et qui peuvent donc être décrites en considérant uniquement le mouvement de l'atome d'hydrogène. Les liaisons N-H et O-H donnent lieu à des modes de stretching observés respectivement dans les nitrures et dans la silice. Les modes de la liaison Si-H ont été largement étudiés dans le silicium amorphe hydrogéné. Ils consistent notamment en un mode de stretching vers 2000 cm^{-1} et un mode de bending (appelé aussi wagging) vers 630 cm^{-1} (fig. 14). Dans nos matériaux, ce dernier mode est recouvert par d'autres structures, alors que le mode stretching est bien séparé au milieu d'une zone de transparence. C'est donc ce mode que nous allons étudier en détail.

Nous traitons la liaison Si-H comme un oscillateur élémentaire. La fréquence propre de cet oscillateur est déterminée, en première approximation, par l'environnement en premiers voisins de l'atome de silicium. Si l'incorporation des liaisons Si-H ne présente pas de direction privilégiée dans la couche, les contributions à l'absorption infrarouge des différents dipôles Si-H sont sans corrélation. La région correspondante du spectre se présente donc comme une combinaison de raies de forme sensiblement gaussienne, dont chacune est représentative d'une configuration $\text{H-SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ où les R_j sont les premiers voisins de l'atome de silicium⁽³²⁾. Le nombre de liaisons Si-H en configuration $\text{H-SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est sensiblement proportionnelle à l'absorption intégrée normalisée de la raie gaussienne déconvoluée correspondante. Nous pouvons donc déterminer expérimentalement le nombre par unité de volume de chacune de ces configurations, et nous disposons ainsi d'une méthode d'investigation partielle de l'ordre chimique local.

IV.3.3.c Théorie de l'absorption de la liaison Si-H

Nous utilisons le formalisme développé initialement par Brodsky et al.⁽³³⁾ pour le silicium amorphe hydrogéné. La liaison Si-H est assimilée à un dipôle oscillant amorti sollicité par un champ électrique sinusoïdal. L'équation du mouvement est donnée par :

$$\mu \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = -\mu \omega_0^2 \vec{u} - \mu \gamma \frac{d \vec{u}}{dt} + e_G^* \vec{E} e^{j\omega t} \quad (17)$$

avec $\vec{u}$ déplacement de la charge

μ masse réduite du dipôle

ω_0^2 fréquence propre d'oscillation

γ facteur d'amortissement

e_G^* charge effective statique du dipôle

La solution stationnaire de cette équation est de la forme

$$\vec{u} = \frac{e_G^*}{\mu (\omega_0^2 - \omega^2 - j \gamma \omega)} \vec{E} \quad (18)$$

la polarisation qui résulte de l'application du champ extérieur $\vec{E}$ est :

$$\vec{P} = N e_G^* \vec{E} = \frac{N (e_G^*)^2}{\mu (\omega_0^2 - \omega^2 - j \gamma \omega)} \vec{E} \quad (19)$$

si N est le nombre de dipôles vibrants par unité de volume.

La contribution $\Delta \epsilon_r$ à la fonction diélectrique complexe $\epsilon_r = (n + jk)^2$ est donc :

$$\Delta \epsilon_r = \frac{N (e_G^*)^2}{\mu \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - j \gamma \omega} \quad (20)$$

Dans un solide, le champ local appliqué aux dipôles n'est plus le champ externe $\vec{E}$ et e_G^* doit être remplacée par la charge effective dynamique e_s^* , tandis que la fréquence de résonance ω_T en présence de polarisation du milieu est peu différente de ω_0 .

Pour tenir compte du désordre, on convolue le profil d'absorption lorentzien par un élargissement gaussien. Comme la valeur de γ est généralement modérée, le profil lorentzien est très étroit et la raie expérimentale a une forme quasiment gaussienne.

La règle des sommes appliquée au mode s'écrit :

$$\int_{\omega_T} \omega \operatorname{Im} \epsilon_r d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \frac{1}{2} \pi \frac{N (e_s^*)^2}{\mu \epsilon_0} \quad (21)$$

ω_p est la fréquence de plasma du dipôle.

Par définition $\text{Im } \epsilon_r = 2nk = \frac{n c \alpha}{\omega}$. On peut donc réécrire (21) sous la forme

$$\int_{\omega_T} n c \alpha d\omega = \frac{\pi N (e_S^*)^2}{2 \mu \epsilon_0} \quad (22)$$

bien que n subisse de fortes variations dans une bande d'absorption, il est d'usage de le sortir de l'intégrale :

$$n c \int_{\omega_T} \alpha d\omega = \frac{\pi N (e_S^*)^2}{2 \mu \epsilon_0} \quad (23)$$

Le nombre de liaisons vibrantes par unité de volume est alors donné par :

$$N = \frac{2 \mu \epsilon_0 n c}{\pi (e_S^*)^2} \int_{\omega_T} \alpha d\omega \quad (24)$$

ou encore, pour une bande étroite et symétrique :

$$N = \frac{2 \mu \epsilon_0 n c \omega_T}{\pi (e_S^*)^2} \int_{\omega_T} \alpha \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{\Gamma} \int_{\omega_T} \alpha \frac{d\omega}{\omega} \quad (25)$$

Γ est par définition la force d'oscillateur de la liaison

$$\Gamma = \frac{\pi e_S^{*2}}{2 \mu \epsilon_0 n c \omega_T} \quad (26)$$

Pour évaluer la charge effective dynamique e_s^* , diverses méthodes de calcul du champ local ont été proposées. La correction de Lorenz-Szigeti⁽³⁴⁾ utilise l'hypothèse d'une distribution isotropique de dipôles polarisables, ayant tous la même polarisabilité ionique et électronique, et conduit à l'expression

$$e_s^* = \frac{\epsilon_m + 2}{3} e_G^* \quad (27)$$

où ϵ_m est la constante diélectrique du milieu. Ce point de vue est irréaliste même dans le cas simple du silicium amorphe hydrogéné, qui doit être regardé plutôt comme une collection de dipôles Si-H noyés dans une matrice de a-Si. La correction de type Maxwell-Garnett proposée par Genzel et Martin⁽³⁵⁾ s'applique à des dipôles "sphériques" indépendants dans une matrice de constante diélectrique ϵ_m , et s'écrit :

$$\left(e_s^*\right)^2 = \frac{9 \epsilon_m^2}{(\epsilon_s + 2 \epsilon_m) (\epsilon_\infty + 2 \epsilon_m)} \left(e_G^*\right)^2 \quad (28)$$

où ϵ_s est la constante diélectrique statique et ϵ_∞ la constante diélectrique électronique basse fréquence des liaisons Si-H dans le volume effectif qu'elles occupent. La question qui se pose pour ce type de correction est de savoir s'il est approprié d'employer un traitement macroscopique (forme de la cavité environnant le dipôle) à l'échelle microscopique. En particulier, si l'on choisit d'autres géométries qui paraissent également réalistes pour cette cavité, on peut obtenir d'un cas à un autre des variations pouvant aller jusqu'à un ordre de grandeur pour la charge effective, soit deux ordres de grandeur sur la force d'oscillateur⁽³⁶⁾.

De plus nous ne savons pas ce que deviennent ces expressions dans le cas de matériaux plus complexes comme $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

En conclusion, nous nous en tiendrons à une détermination expérimentale des forces d'oscillateurs via un étalonnage par les mesures de composition absolues. Nous espérons que les effets autres que le transfert de charge statique seront raisonnablement pris en compte par une valeur moyenne.

IV.4 ANALYSE QUANTITATIVE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE⁽³⁷⁾

IV.4.1 Les différentes bandes d'absorption à considérer

Dans un premier temps, nous attribuerons les structures principales du spectre aux modes suivants^(38,54) (c.f. fig. 5) :

- La raie (A) ($\approx 450 \text{ cm}^{-1}$) au rocking Si-O-Si.
- La raie (B) ($\approx 490 \text{ cm}^{-1}$) au breathing symétrique de Si-N ou à un mode de liaisons Si-Si.

- La raie (C) ($\approx 650 \text{ cm}^{-1}$) au bending de la liaison Si-H.
- Les raies H1 et H2 (≈ 2100 et 2200 cm^{-1}) au stretching de la liaison Si-H, que nous supposerons donc décrit par deux composantes seulement.
- La raie I ($\approx 3380 \text{ cm}^{-1}$) au stretching de la liaison N-H.
- La raie J ($\approx 3660 \text{ cm}^{-1}$) au stretching de la liaison O-H.

D'autre part, dans la large structure composite située entre 750 et 1100 cm^{-1} , nous allons extraire 3 raies principales D, E, F que nous attribuons "a priori" respectivement au bending de Si-O-Si (750 à 810 cm^{-1}) au stretching de Si-N ($\approx 850 \text{ cm}^{-1}$) et au stretching de Si-O-Si (1010 à 1050 cm^{-1}). Cette hypothèse sera discutée en détail par la suite.

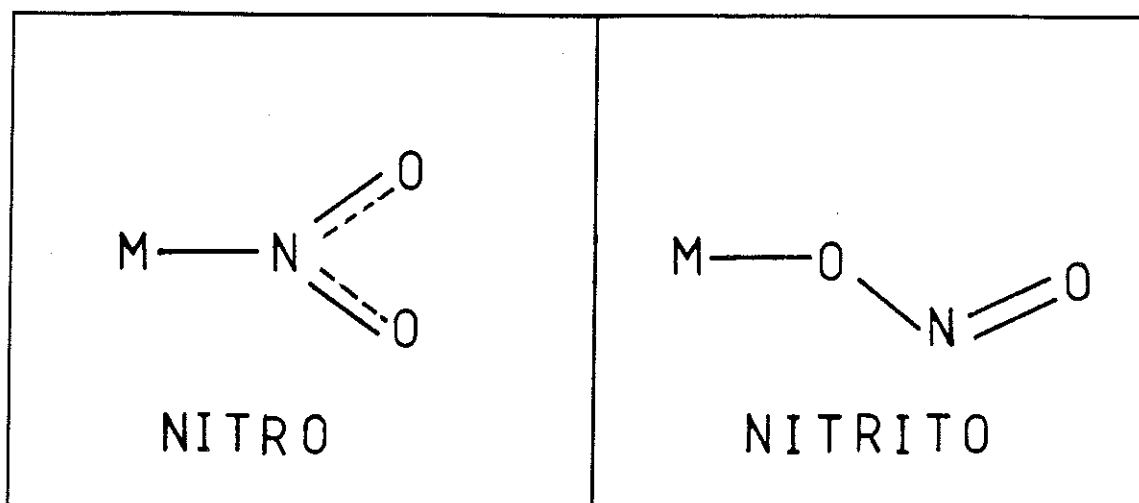
IV.4.2 Hypothèses de base sur la structure locale

Les informations quantitatives livrées par la spectrométrie infrarouge portent sur des nombres de liaisons vibrantes et non sur des nombres d'atomes. Pour relier ces deux collections de grandeurs, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la structure locale du réseau. Le matériau $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ contient a priori des liaisons Si-Si, Si-O, Si-N, Si-H, O-O, N-O, O-H, N-N, N-H, H-H.

L'hydrogène moléculaire dans un réseau solide étant exclu, nous avons à discuter l'existence des liaisons N-O, N-N et O-O.

Il n'existe pas de liaisons O-O dans SiO_2 , à plus forte raison dans un matériau déficitaire en oxygène.

On n'observe pas davantage de liaisons N-N dans les nitrures, nous supposerons qu'il en est de même ici. Le cas des liaisons N-O est plus délicat. Dans⁽³⁹⁾ p. 220 il est mis en évidence la possibilité de la coordination de l'ion NO_2 avec un métal dans différentes configurations (complexes Nitro et Nitrito).

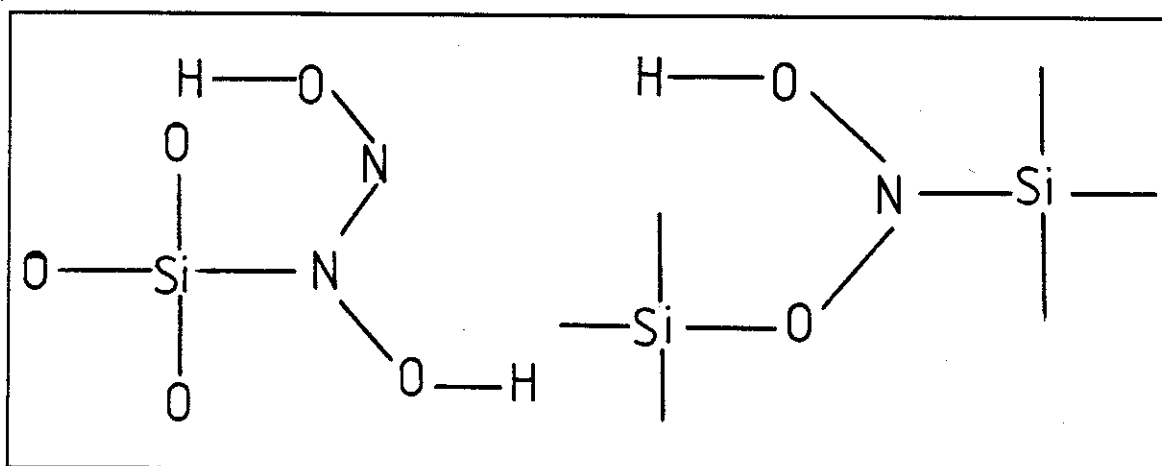


Le premier donne lieu à trois modes de vibration à 1340-1320, 1370-1470 et 300-400 cm^{-1} respectivement. Le complexe nitrito possède des modes de stretching N = O et N-O à 1400-1485 cm^{-1} et 1050-1110 cm^{-1} .

Le stretching NO dans l'acide nitrique⁽³⁹⁾ (p. 111) est entre 1740 et 1888 cm^{-1} .

Le complexe $[\text{ONO}]^+$ en phase solide présente des vibrations à 1396, 570 et 2360 cm^{-1} ⁽³⁹⁾ (p. 112).

Dans nos matériaux nous pouvons envisager des configurations du type



Or nous n'observons aucune raie d'absorption autour des fréquences citées précédemment, bien qu'il n'existe pas d'autre mode identifié susceptible de les recouvrir.

Nous concluerons à l'absence de liaisons N-O.

Les résultats de RPE⁽³⁸⁾ montrent des concentrations faibles de liaisons pendantes de silicium ($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et l'absence de liaisons pendantes d'oxygène (c.f. chapitre suivant V-2-2).

Finalement nous ferons les hypothèses suivantes :

- Chaque atome de silicium satisfait sa valence 4 en étant lié avec 4 voisins.
- Chaque atome d'oxygène satisfait sa valence 2 en étant lié avec 2 voisins. Aucune liaison d'oxygène n'est libre et aucun atome d'oxygène ne se trouve en substitution du silicium avec valence 4.
- Chaque atome d'azote satisfait sa valence 3 en étant lié avec 3 voisins. Il n'y a pas de liaisons N-N et N-O.
- Pour l'hydrogène tous les types de liaison mono-valente sont a priori possibles (sauf H-H).

Dans ces conditions, les concentrations en liaisons et les concentrations atomiques sont liées par :

$$(H) = (O-H) + (N-H) + (Si-H) \quad (29)$$

$$2(O) = (Si-O) + (O-H) \quad (30)$$

$$3(N) = (Si-N) + (N-H) \quad (31)$$

$$4(Si) = 2(Si-Si) + (Si-O) + (Si-N) + (Si-H) \quad (32)$$

Nous allons maintenant voir de quelle manière les données quantitatives peuvent être extraites des spectres.

IV.4.3 Traitement quantitatif de l'hydrogène

Nous avons vu que la notion de force d'oscillateur s'applique sans ambiguïté aux modes locaux des liaisons Si-H et aussi N-H et O-H, mais que son calcul théorique donne lieu à des dispersions très importantes. Expérimentalement la situation n'est guère meilleure et les calibrations proposées peuvent différer, d'un auteur à l'autre de près d'un ordre de grandeur suivant la composition et les conditions de préparation. Nous calibrons nos forces d'oscillateur à partir des résultats d'ERDA, mais il s'avère que ces forces

Référence Nature de la matrice		Type de liaison		
		OH	NH	SiH
Adams ⁽⁴⁰⁾ (1983)	SiO ₂	5.1 10 ¹⁹		
Lanford et Rand ⁽⁴¹⁾ (1978)	Si ₃ N ₄		6.4 10 ²⁰	
Bustarret et al. ⁽³¹⁾ (1987)	Si ₃ N ₄		1.7 10 ²⁰	
Adams ⁽⁴⁰⁾ (1983)	Si ₃ N ₄		2.7 10 ²⁰	
Stein et Wegener ⁽⁴¹⁾ (1977)	Si ₃ N ₄		1.2 10 ¹⁹	
Rostaing et al. ⁽³⁷⁾ (1987)	SiO _x N _y H _z	3.2 10 ²⁰	9 10 ¹⁹	
Beckman et Harrick ⁽⁴⁷⁾ (1971)	SiO ₂			2.3 10 ²⁰
Adams ⁽⁴⁶⁾ (1977)	SiO ₂			1.9 10 ²⁰
Adams ⁽⁴⁰⁾ (1983)	SiO ₂			1.6 10 ²⁰
Watanabe et al. ⁽⁴⁵⁾ (1983)	Si ₃ N ₄			1.4 10 ²⁰
Lanford et Rand ⁽⁴²⁾ (1978)	Si ₃ N ₄			2.8 10 ²⁰
Cardona ⁽⁴³⁾ (1983)	a-Si:H			2.2 10 ¹⁹
Lucovsky et al. ⁽³⁰⁾ (1983)	a-Si:H			9.5 10 ¹⁹
Jousse ⁽⁴⁴⁾ (1986)	a-Si:H			1.4 10 ²⁰
Rostaing et al. ⁽³⁷⁾ (1987)	SiO _x N _y H _z		SiH ₁	7. 10 ¹⁹
			SiH ₂	8 10 ¹⁹

Tableau 1 - Valeurs des coefficients A_{X-H} (cm⁻²) trouvées dans la littérature et valeurs adaptées dans notre procédure d'analyse quantitative par IR.

Tableau 2 Catalogue des raies IR déconvoluées

n° échantillon - Ts	Si-O-Si rocking	Si-O-Si bending	Si-N stretching	Si-O-Si stretching	Si-H ₁	Si-H ₂	N-H	Si-O-H
1 430°C position (cm ⁻¹) $\int \alpha d\omega / \alpha_{\max}$ (cm ⁻¹)	445 1204	si O _{2.06} N _{0.09} H _{0.18} 817 247		1045 2102 20780	2280 		3375 1.6	3660 11
8 320°C	435 1780	non connu 		1047 2109 22500	290 Å 			
2 430°C	445 1450	si O _{1.94} N _{0.17} H _{0.12} 812 203		1043 2234 19090	3300 Å 		3380 7.4	3660 7.6
10 320°C	435 1393	si O _{1.91} N _{0.29} H _{0.10} 796 185 1995	875 416 4145	1026 1958 15675	1100 Å 	2245 17	3380 10.7	
12 320°C	430 1330	non connu 806 252 2009	887 64 1082	1033 1883 18140	530 Å 			
14 320°C	425 1083	si O _{1.46} N _{0.32} H _{0.15} 791 193 2115	872 491 4760	1021 1963 14400	980 Å 	2245 20	3385 13.4	
3 430°C	440 767	si O _{1.19} N _{0.37} H _{0.41} 770 176	855 835 7143	1020 2151 12146	2148 6.1	3100 Å 2237 45	3375 7.9	
16 320°C	420 686	si O _{0.99} N _{0.28} H _{0.31} 752 224 2100	846 1233 10130	1018 2273 12080	2134 23.7	2500 Å 2219 109	3375 12.3	
4 430°C	430 614	si O _{0.85} N _{0.32} H _{0.32} 775 180	847 833 7206	1015 2235 12225	2139 24.7	3100 Å 2227 55.8	3370 5.0	
5 430°C	430 391	si O _{0.7} N _{0.24} H _{0.25} 775 138	844 738 6030	1012 2170 10586	2133 42	2450 Å 2227 43.2	3370 3.5	
18 320°C	420 585	si O _{0.64} N _{0.18} H _{0.16} 781 74 1366	840 1065 8100	1015 2021 10550	2145 83.5	1050 Å 2246 46.0	3360 5.0	
6 430°C	420 446	non connu 780 305	850 572 4718	1011 1823 9032	2110 53.8	1750 Å 2207 40.1		

d'oscillateur varient assez fortement d'un échantillon à l'autre. En fin de compte, les valeurs choisies résultent d'un compromis.

La concentration d'hydrogène est reliée aux absorptions intégrées normalisées des modes de stretching des liaisons O-H, N-H et Si-H par :

$$(H) = A_{OH} I_{OH} + A_{NH} I_{NH} + A_{SiH}^{(1)} I_{SiH}^{(1)} + A_{SiH}^{(2)} I_{SiH}^{(2)} \quad (33)$$

où $I_{XH} = \int \alpha \frac{d\omega}{\omega}$ sur la bande d'absorption considérée.

$A_{XH} = \frac{1}{\Gamma_{XH}}$ avec Γ_{XH} force d'oscillateur telle que définie en (26) du chapitre précédent.

Comme la bande d'absorption du mode stretching Si-H est très bien reproduite par la combinaison de deux gaussiennes (fig.14bis) nous supposons en première approximation que deux configurations (Si-H)₁ et (Si-H)₂ contribuent effectivement à ce mode.

Comme point de départ nous disposons des valeurs des coefficients A données dans la littérature. Certains auteurs utilisent une convention différente de la notre, travaillant sur l'absorption maximale α_{MAX} ou l'absorption intégrée $\int \alpha d\omega$. Nous effectuons les conversions nécessaires pour aboutir à un jeu de valeurs comparables entre elles (tableau 1).

A partir de nos résultats expérimentaux, concentration absolue d'hydrogène d'une part, aires normalisées des raies Si-H_{1/2}, N-H, O-H d'autre part, le meilleur ajustement de (33) est obtenu pour le jeu de valeurs suivant :

$$A_{OH} = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$$

$$A_{NH} = 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$$

$$A_{SiH}^{(1)} = 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} (\omega_T \approx 2140 \text{ cm}^{-1})$$

$$A_{SiH}^{(2)} = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} (\omega_T \approx 2240 \text{ cm}^{-1})$$

Avec ces valeurs nous pouvons prévoir à partir du seul spectre infrarouge la concentration d'hydrogène mesurée par ailleurs en ERDA, avec une précision de $\pm 50 \%$.

IV.4.4 Traitement quantitatif des autres éléments

Dans les échantillons proches de SiO_2 , les raies bending et stretching Si-O-Si (abstraction faite de l'épaulement aux hautes fréquences de cette dernière, sur lequel nous allons revenir) sont très bien reproduites par des formes gaussiennes. C'est aussi le cas de la raie stretching Si-N dans les nitrures, bien que celle-ci soit légèrement dissymétrique (on peut introduire des corrections pour en tenir compte). Nous allons supposer que la large raie composite apparaissant pour $x < 1.6$ entre 750 et 1100 cm^{-1} est une combinaison de ces modes avec les mêmes attributions. Nous entreprenons donc a priori la déconvolution de cette structure en trois gaussiennes, en procédant de la manière suivante.

Tout d'abord nous ajustons par une fonction gaussienne la partie restreinte du pic stretching Si-O-Si, située entre son maximum et le début de l'épaulement, c'est-à-dire sans contribution de la raie Si-N (fig. 15). Nous retranchons cette gaussienne du spectre puis nous ajustons à nouveau avec une gaussienne le flanc droit de la raie Si-N plus quelques points de l'autre côté du maximum, en coupant avant le début de la raie bending Si-O-Si. Enfin, toujours par le même procédé cette dernière est dégagée des structures situées à plus basse fréquence, dont la décomposition ne sera pas envisagée ici. A partir de cette première conjecture, l'ajustement est repris globalement en libérant simultanément tous les paramètres, et converge rapidement sans que ces derniers évoluent beaucoup. Cependant, il subsiste des écarts systématiques entre 900 et 1000 cm^{-1} environ. Si l'on visualise ces écarts on trouve une forme bien approximée par deux raies gaussiennes de faible intensité, situées à 930 et 960 cm^{-1} environ. L'ajustement est donc finalement repris en en tenant compte. L'allure très satisfaisante des reconstitutions est montrée fig. 15 et les résultats détaillés sont consignés dans le tableau 2. Les deux petites raies additionnelles ont des fréquences bien définies et variant peu d'un échantillon à l'autre. Nous ne savons pas si nous devons les attribuer à des modes individuels, ou bien si elles reproduisent artificiellement la forme plus complexe qu'une simple gaussienne de la raie Si-N, telle qu'on l'observe dans les nitrures^(29,31).

Pour estimer le contenu en oxygène de nos échantillons, nous considérons la raie séparée attribuée au stretching asymétrique de la liaison Si-O-Si. Comme nous l'avions prévu dans la partie théorique (III.3.2), nous ne trouvons pas de relation expérimentale simple entre l'absorption intégrée normalisée de cette raie, et la concentration absolue de liaisons Si-O déduites des mesures d'ERDA via (30). En revanche nous observons que cette

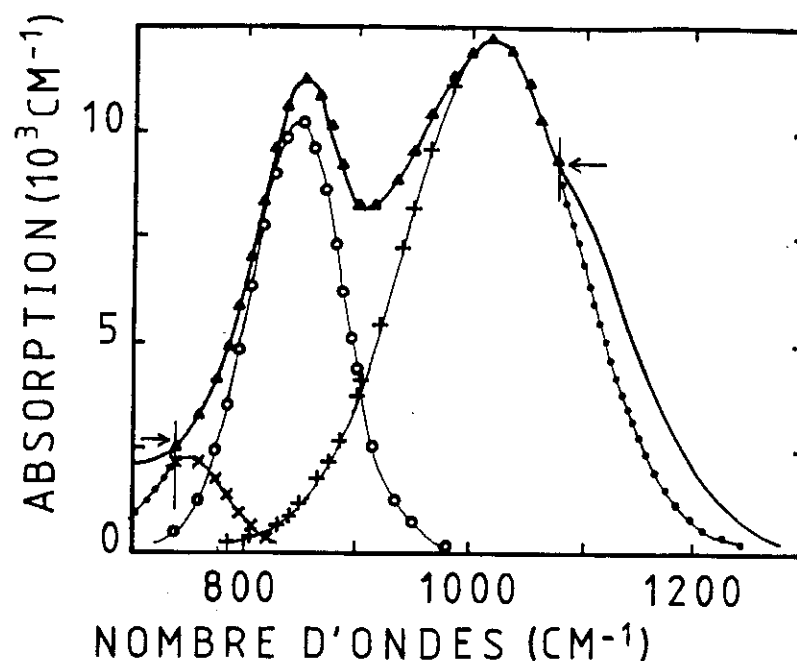


Figure 15 : Déconvolution "a priori" de la raie infrarouge composite apparaissant entre 750 et 1100 cm^{-1} en trois raies gaussiennes principales et deux raies secondaires de très faible intensité (ces dernières non représentées). pour l'échantillon 16. Ces trois raies sont trouvées, respectivement, à 752 cm^{-1} (bending de Si-O-Si), 846 cm^{-1} (stretching de Si-N) et 1018 cm^{-1} (stretching de Si-O-Si).

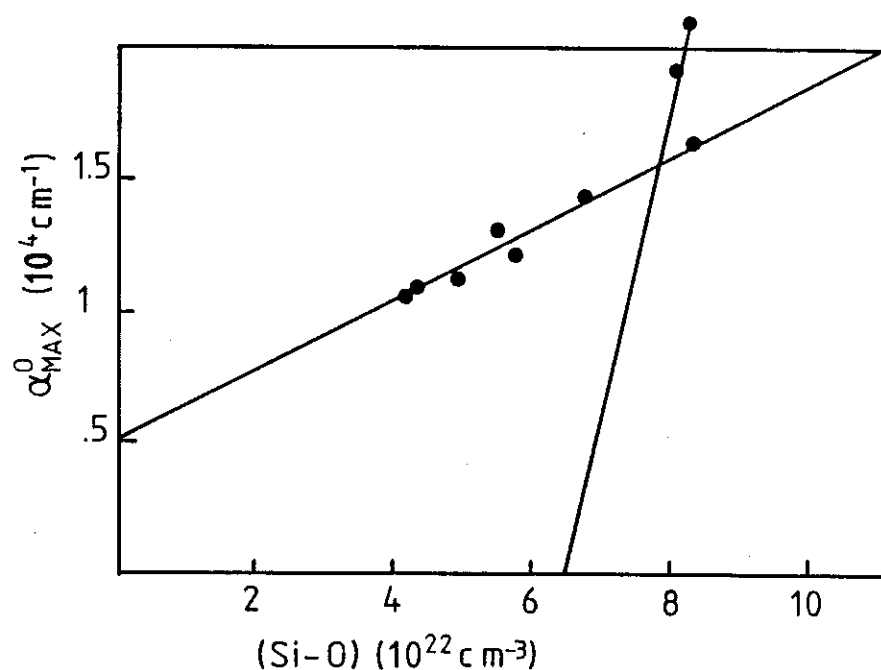


Figure 16 : Relation empirique entre l'absorption maximale $\alpha_{\text{MAX}}^{\text{O}}$ de la raie de stretching de Si-O-Si déconvoluée, et la concentration de liaisons Si-O.

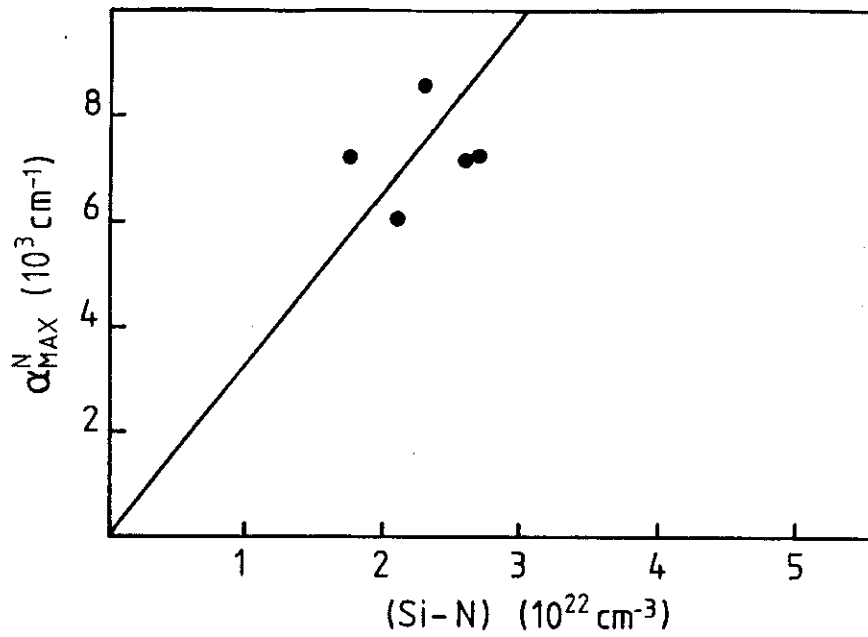


Figure 17 : Relation empirique entre l'absorption maximale α_{MAX}^N de la raie de stretching de Si-N déconvoluée, et la concentration de liaisons Si-N.

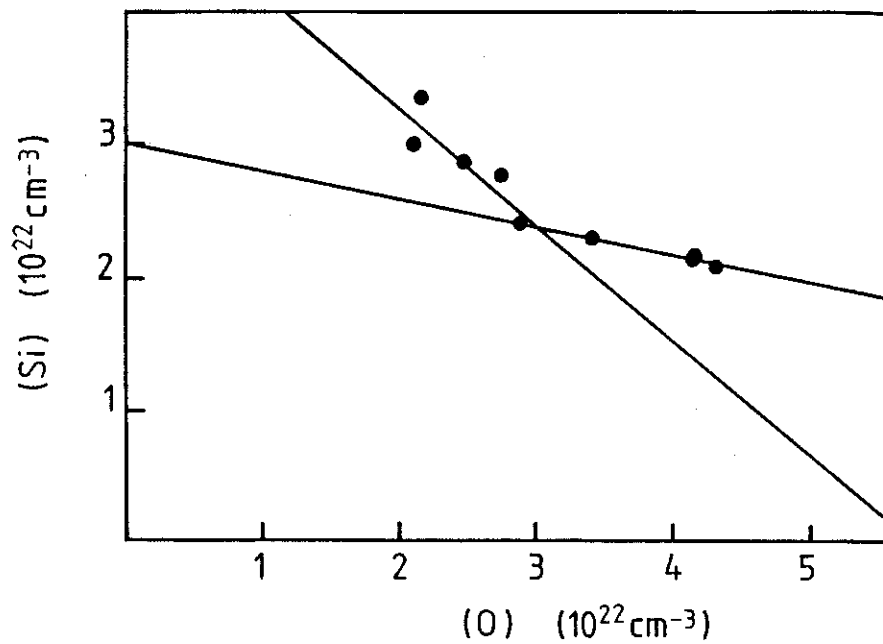


Figure 18 : Relation empirique entre les concentrations (Si) de silicium et (O) d'oxygène.

concentration est reliée assez précisément à l'absorption maximale α_{MAX}^O de cette même raie par les relations empiriques suivantes (fig. 16) :

$$(Si-O) = 7.41 \cdot 10^{18} (\alpha_{MAX}^O - 5100) \text{ pour } \alpha_{MAX}^O < 15600 \text{ cm}^{-1} \quad (34)$$

$$(Si-O) = 8.8 \cdot 10^{17} (\alpha_{MAX}^O + 73600) \text{ pour } \alpha_{MAX}^O > 15600 \text{ cm}^{-1} \quad (35)$$

où (Si-O) est exprimé en cm^{-3} et α_{MAX}^O en cm^{-1} .

Avec les relations (34) ou (35) et (30) la concentration absolue d'oxygène (O) est obtenue avec une précision de $\pm 9 \%$.

Similairement, il n'y a pas de relation simple entre l'absorption intégrée normalisée de la raie de stretching Si-N et la concentration de liaisons Si-N déduite des mesures d'ERDA via (31). Nous trouvons la relation empirique suivante entre (Si-N) et l'absorption maximale α_{MAX}^N de cette raie (fig. 17) :

$$(Si-N) = 3.06 \cdot 10^{18} \alpha_{MAX}^N \quad (36)$$

Avec (36) et (31), on obtient la concentration d'azote (N) à $\pm 25 \%$.

Dans les échantillons où la raie de stretching Si-N n'est pas observée, on trouve que la relation

$$(N) = 8 (N-H) \quad (37)$$

donne (N) avec une précision de $\pm 50 \%$.

Dans les spectres infrarouge de nos échantillons, il n'y a pas de structure utilisable directement reliée aux liaisons Si-Si, et nous ne pouvons donc pas obtenir la concentration de silicium (Si) à partir de (32). Nous venons de voir que la concentration d'oxygène est celle qui peut être prévue avec le plus de précision à partir des spectres infrarouge. D'autre part, nous trouvons que les concentrations de silicium et d'oxygène obtenues par ERDA sont assez bien reliées par (fig. 18) :

$$(Si) = 3 \cdot 10^{22} - 0.203(O) \text{ pour } (O) > 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (38)$$

$$(Si) = 5 \cdot 10^{22} - 0.868(O) \text{ pour } (O) > 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (39)$$

TABLEAU 3

Echantillon n°	1	2	10	14	3	16	4	5	18
T préparation °C	430	430	320	320	430	320	430	430	320
(Si) (ERDA) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	2.09	2.14	2.18	2.31	2.41	2.78	2.87	2.99	3.35
(Si) (calculé) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	2.1	2.15	2.2	2.3	2.73	2.75	3.03	3.23	3.13
x (ERDA)	2.06	1.94	1.91	1.46	1.19	0.99	0.85	0.70	0.64
x (calculé)	2.04	1.96	1.78	1.50	0.95	0.94	0.75	0.63	0.69
y (ERDA)	0.09	0.17	0.29	0.32	0.37	0.28	0.32	0.24	0.18
y (calculé)	0.06	0.25	0.21	0.23	0.28	0.39	0.25	0.19	0.24
z (ERDA)	0.18	0.12	0.10	0.15	0.41	0.31	0.32	0.25	0.16
z (calculé)	0.17	0.14	0.12	0.14	0.20	0.49	0.25	0.22	0.32
(Si-O) d'après (30) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	8.25	8.08	8.32	6.76	5.74	5.48	4.9	4.16	4.28
(Si-O) (statistique) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	7.8	7.6	7	6.75	5.8	5.5	4.9	4.2	4.3
(Si-N) d'après (31) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	0.56	1.01	1.79	2.1	2.6	2.26	2.71	2.1	1.76
(Si-N) (statistique) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	0.53	0.98	1.6	2.2	2.7	2.3	2.8	2.1	1.8
(Si-H) d'après (29) $\times 10^{21}/\text{cm}^3$	0.15	0	1.2	2.2	9.1	7.5	8.9	7.2	5
(Si-H) (statistique) $\times 10^{21}/\text{cm}^3$	0.13	0	1	2.2	8.9	7.4	8.7	7.1	4.9
(Si-Si) d'après (32) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	0	0	0	0.08	0.2	1.32	1.49	2.5	3.43
(Si-Si) (statistique) $\times 10^{22}/\text{cm}^3$	0	0	0	0.03	0.16	1.27	1.5	2.5	3.4

avec (34) ou (35) puis (30) et enfin (38) ou (39), (Si) est obtenue avec une précision de $\pm 13 \%$.

Finalement la procédure que nous venons d'exposer permet d'obtenir, à partir des spectres infrarouge, des valeurs de $x = (O)/(Si)$, $y = (N)/(Si)$, $z = (H)/(Si)$ qui sont comparées dans le tableau 3 ou valeurs réelles mesurées directement par ERDA. La concordance n'est pas toujours parfaite, mais elle va tout de même très au delà du simple ordre de grandeur même dans le pire des cas. Nous disposons donc en définitive d'une procédure d'analyse chimique rapide, d'une précision assez moyenne mais matériellement peu coûteuse et très simple à mettre en œuvre par rapport à l'énormité des moyens techniques et calculatoires mis en œuvre par l'ERDA. Il est clair que cette dernière demeure irremplaçable pour obtenir des valeurs précises et fiables de la composition, absolument nécessaire pour une discussion quantitative des propriétés de nos matériaux. A ce propos, nous contestons la démarche de certains auteurs qui s'appuient uniquement sur la composition déduite des spectres infrarouge. En fait l'utilité de notre procédure d'analyse quantitative rapide est la suivante : au cours d'un cycle de dépôts, nous pourrions connaître très rapidement la composition approximative d'un échantillon sortant du réacteur, et donc agir en conséquence sur les paramètres de préparation pour les dépôts suivants afin de faire évoluer l'incorporation des différents constituants dans le sens désiré.

CHAPITRE V
ORDRE CHIMIQUE DANS
 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

V - ORDRE CHIMIQUE DANS NOS MATÉRIAUX

V.1 SÉGRÉGATION DE PHASES OU MODELE À LIAISONS ALÉATOIRES

L'ordre chimique, en toute généralité, est une propriété très difficile à décrire et en pratique, on considère en premier lieu les cas simples de la ségrégation de phases d'une part et du modèle à liaisons aléatoires d'autre part. Dans le premier cas, le matériau est bien caractérisé par la composition de chaque phase et leurs volumes relatifs. Dans le modèle à liaisons aléatoires, le désordre de composition est décrit par des considérations statistiques simples, par exemple la probabilité de trouver une composition donnée en atomes proches voisins autour d'un site.

Parmi les moyens expérimentaux utilisés pour l'étude de l'ordre chimique, on peut citer la diffraction de rayons X, la spectroscopie Auger, la photoémission (UPS, XPS), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge.

Suivant les conditions de préparation, les matériaux SiO_x peuvent être décrits par l'un ou l'autre des modèles d'ordre chimique introduits précédemment. Par exemple, la silice préparée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir des gaz SiH_4 et N_2O (SIPOS) à 700°C ⁽⁴⁸⁾ ou à 650°C ⁽⁵¹⁾, ou par CVD à basse pression (LPCVD) à 650°C ⁽⁵⁰⁾ est constitué d'îlots de silicium amorphe ou polycristallin noyés dans une matrice de $\alpha\text{-SiO}_2$. La silice préparée par dépôt PECVD à basse température ($< 350^\circ\text{C}$) avec les gaz SiH_4 et N_2O , éventuellement dilués dans He ⁽¹³⁾ est généralement décrite par un modèle à liaisons aléatoires, de même que le matériau SiO_x préparé par pulvérisation^(22,49), mais la silice déposée par PECVD à basse température à partir de SiH_4 et O_2 présente une ségrégation de phase entre Si et SiO_x ⁽⁵²⁾. Enfin, concernant l'oxynitride de silicium obtenu par PECVD à partir des 3 gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 , les avis sont partagés entre les tenants d'une ségrégation de phases oxynitride de silicium/oxyde de silicium⁽⁵³⁾ ou de phases $\text{SiO}_2/\text{SiN}_y\text{H}_z$ ⁽⁵⁵⁾ et les partisans du modèle de liaisons aléatoires^(56,58) sans parler de ceux qui ne se prononcent pas⁽⁵⁷⁾. Nos oxynitrides de silicium à faible incorporation d'azote parce que préparés avec 2 gaz seulement doivent être en priorité comparés aux matériaux préparés par PECVD avec ces même gaz par d'autres auteurs^(46,59-64) qui en règle générale n'ont pas mesuré le pourcentage d'azote incorporé, en ont donc négligé les effets, et n'ont de ce fait pas discuté de l'ordre chimique local.

V.2 LES SPECTRES INFRAROUGE : DES ARGUMENTS DÉCISIFS EN FAVEUR D'UN MODELE À SÉGRÉGATION DE PHASE DANS NOS MATÉRIAUX

Dans notre procédure d'analyse chimique par spectrométrie infrarouge (IV.4), nous avons été amenés à déconvoluer la raie composite située entre 750 et 1100 cm^{-1} en cinq gaussiennes dont trois principales que nous avons arbitrairement attribuées aux modes de vibrations bien connus dans les oxydes et les nitrures de silicium, à savoir (tableau 2 et fig. 15) :

- stretching asymétrique de la liaison Si-O-Si (1010 à 1050 cm^{-1})
- bending de Si-O-Si dans son propre plan (770 à 810 cm^{-1})
- stretching asymétrique de la liaison Si-N (850 cm^{-1} environ).

De plus, nous avons constaté qu'il était possible d'établir une relation quantitative entre l'absorption maximum de chacune des deux raies principales de stretching Si-O et Si-N avec respectivement les densités de liaisons Si-O et Si-N, ce qui constitue un résultat majeur.

Le problème est maintenant de savoir si la densité d'états vibrationnels d'un oxynitrure décrit par un modèle de liaison aléatoire peut avoir une telle forme, avec une raie "nitrure" bien distincte de la raie "oxyde".

Cette densité d'états n'a pas été calculée théoriquement. Par contre, il existe dans la littérature des données spectroscopiques expérimentales relatives aux oxynitrures^(55,58) préparés par PECVD avec les trois gaz $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ ce qui permet de faire varier très largement l'incorporation relative d'oxygène et d'azote. Les spectres de ces oxynitrures, extraits des références^(55,58) sont reproduits fig. 19. Dans la région 600-1400 cm^{-1} , on observe une seule raie large et dissymétrique. Cette raie évolue continûment lorsque la composition passe de Si_3N_4 pur à SiO_2 pur, son maximum se déplaçant de 850 cm^{-1} à 1070 cm^{-1} environ. Il est impossible d'isoler dans cette raie une contribution "nitrure" et une contribution "oxyde". Il existe donc des cas où la densité d'états de vibration d'un oxynitrure n'est pas une superposition des structures observées respectivement dans le nitrure et dans l'oxyde, et ces cas correspondent nécessairement à des matériaux non biphasés. **Par conséquent, seuls des matériaux présentant une ségrégation de phases nitrure/oxyde peuvent donner des spectres infrarouge avec deux**

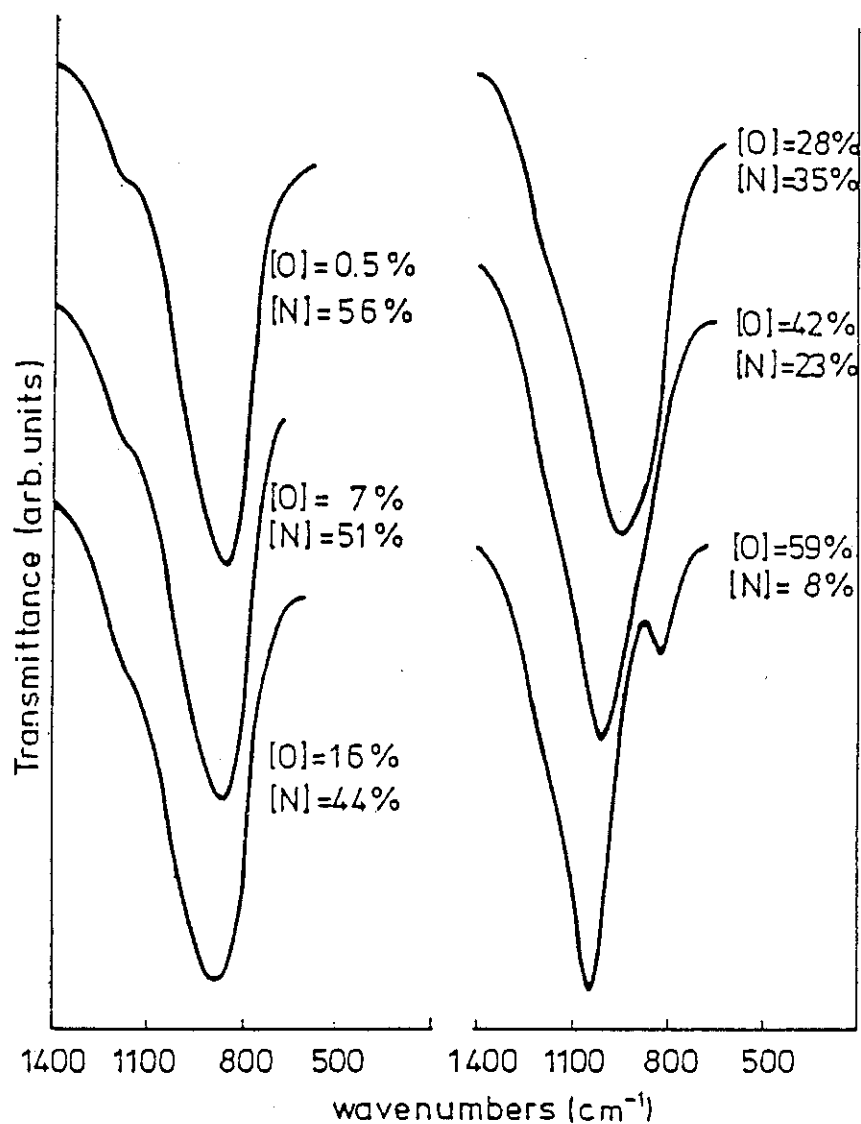


Figure 19 : Spectres de transmission infrarouge dans la gamme 600-1400 cm^{-1} d'oxynitrures de silicium préparés par PECVD avec les trois gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 (réf. 55). Pour cette série de matériaux l'incorporation relative d'azote et d'oxygène varie régulièrement entre, respectivement, un nitrure et un oxyde quasiment stoechiométriques.

raies distinctes et parfaitement définies sur toute une gamme de compositions, comme nous l'observons dans nos oxynitrures.

V.3 LES PRÉVISIONS EXPÉRIMENTALES DU MODELE STATISTIQUE DE LIAISONS ALÉATOIRES (RANDOM BOND MODEL, RBM)

V.3.1 Modèle de liaisons aléatoires pour $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ⁽³⁷⁾

Nous supposons comme en (IV.4.2) que nos oxynitrures ne contiennent pas de liaisons N-O, N-N et O-O et nous négligeons les liaisons pendantes. Autour d'un atome de silicium, 35 configurations de premiers voisins peuvent être construites avec des atomes de silicium, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène. Compte tenu des conditions de préparation, il nous semble irréaliste de retenir les configurations où il y a plus de deux atomes d'hydrogène liés à un silicium. Il nous reste donc 31 possibilités.

Le nombre de liaisons Si-H peut être tiré de (29) selon $(\text{Si-H}) = (\text{H}) - (\text{O-H}) - (\text{N-H})$ où (H) est obtenu par ERDA, (O-H) et (N-H) par l'infrarouge. Nous définissons $z_1 = (\text{Si-H})/(\text{Si})$ proportion de liaisons Si-H autour du silicium. Considérons un volume unité de matériau, il contient (Si) atomes de silicium, $x(\text{Si})$ atomes d'oxygène, $y(\text{Si})$ atomes d'azote et $z_1(\text{Si})$ atomes d'hydrogène liés à du silicium. Compte tenu des valences respectives des atomes, il y a $4(\text{Si})$ liaisons à répartir autour des atomes de silicium, dont $2x(\text{Si})$ liaisons Si-O, $3y(\text{Si})$ liaisons Si-N et $z_1(\text{Si})$ liaisons Si-H. La probabilité de former, autour d'un atome de silicium, une liaison Si-O, Si-N ou Si-H est respectivement $x/2$, $3y/4$ et $z_1/4$. La probabilité de former une configuration comportant respectivement n_1, n_2, n_3, n_4 atomes de O, N, H, Si est donnée par la loi multinominale :

$$P(n_1, n_2, n_3, n_4) = \frac{4!}{n_1! n_2! n_3! n_4!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n_1} \left(\frac{3y}{4}\right)^{n_2} \left(\frac{z_1}{4}\right)^{n_3} \left(1 - \frac{x}{2} - \frac{3y}{4} - \frac{z_1}{4}\right)^{n_4} \quad (40)$$

où n_1, n_2, n_4 peuvent valoir 0, 1, 2, 3 ou 4

n_3 peut valoir 0, 1 ou 2 et $\sum_{i=1}^4 n_i = 4$.

Les concentrations de liaisons Si-O, Si-N et Si-H sont obtenues par les relations :

$$(\text{Si-O}) = (\text{Si}) \sum_{n_1=1}^4 n_1 \sum_{n_2=0}^4 \sum_{n_3=0}^2 \sum_{n_4=0}^4 P(n_1, n_2, n_3, n_4) \quad (41)$$

$$(\text{Si-N}) = (\text{Si}) \sum_{n_2=1}^4 n_2 \sum_{n_1=0}^4 \sum_{n_3=0}^2 \sum_{n_4=0}^4 P(n_1, n_2, n_3, n_4) \quad (42)$$

$$(\text{Si-H}) = (\text{Si}) \sum_{n_3=1}^2 n_3 \sum_{n_1=0}^4 \sum_{n_2=0}^4 \sum_{n_4=0}^4 P(n_1, n_2, n_3, n_4) \quad (43)$$

Pour les liaisons Si-Si il faut tenir compte du fait que la même liaison est décomptée une fois dans des configurations centrées sur l'un des deux atomes de silicium et une fois dans des configurations centrées sur l'autre. Par conséquent :

$$(\text{Si-Si}) = \frac{(\text{Si})}{2} \sum_{n_4=1}^4 n_4 \sum_{n_1=0}^4 \sum_{n_2=0}^4 \sum_{n_3=0}^2 P(n_1, n_2, n_3, n_4) \quad (44)$$

Nous pouvons d'autre part calculer directement les concentrations en liaisons à partir des résultats de l'ERDA, par les équations issues de (29) à (32) :

$$(\text{Si-H}) = (\text{H}) - (\text{O-H}) - (\text{N-H}) \quad (45)$$

$$(\text{Si-O}) = 2(\text{O}) - (\text{O-H}) \quad (46)$$

$$(\text{Si-N}) = 3(\text{N}) - (\text{N-H}) \quad (47)$$

$$(\text{Si-Si}) = 2(\text{Si}) - \frac{(\text{Si-O})}{2} - \frac{(\text{Si-N})}{2} - \frac{(\text{Si-H})}{2} \quad (48)$$

$$\text{avec, à partir de l'infrarouge : } (\text{O-H}) = A_{\text{OH}} I_{\text{OH}} \quad (49)$$

$$\text{et } (\text{N-H}) = A_{\text{NH}} I_{\text{NH}} \quad (50)$$

Les concentrations de liaisons obtenues par les deux méthodes sont comparées dans le tableau 3. Il est clair que l'accord est très satisfaisant.

Nous vérifions donc que le jeu d'équations (45) à (48) est compatible avec le modèle à liaison aléatoire. Cela était prévisible dans la mesure où l'écriture des équations (45) à (48) se fonde uniquement sur les hypothèses faites au début sur les valences des atomes et les différents types de liaisons présents, et ne fait aucune référence à l'ordre compositionnel.

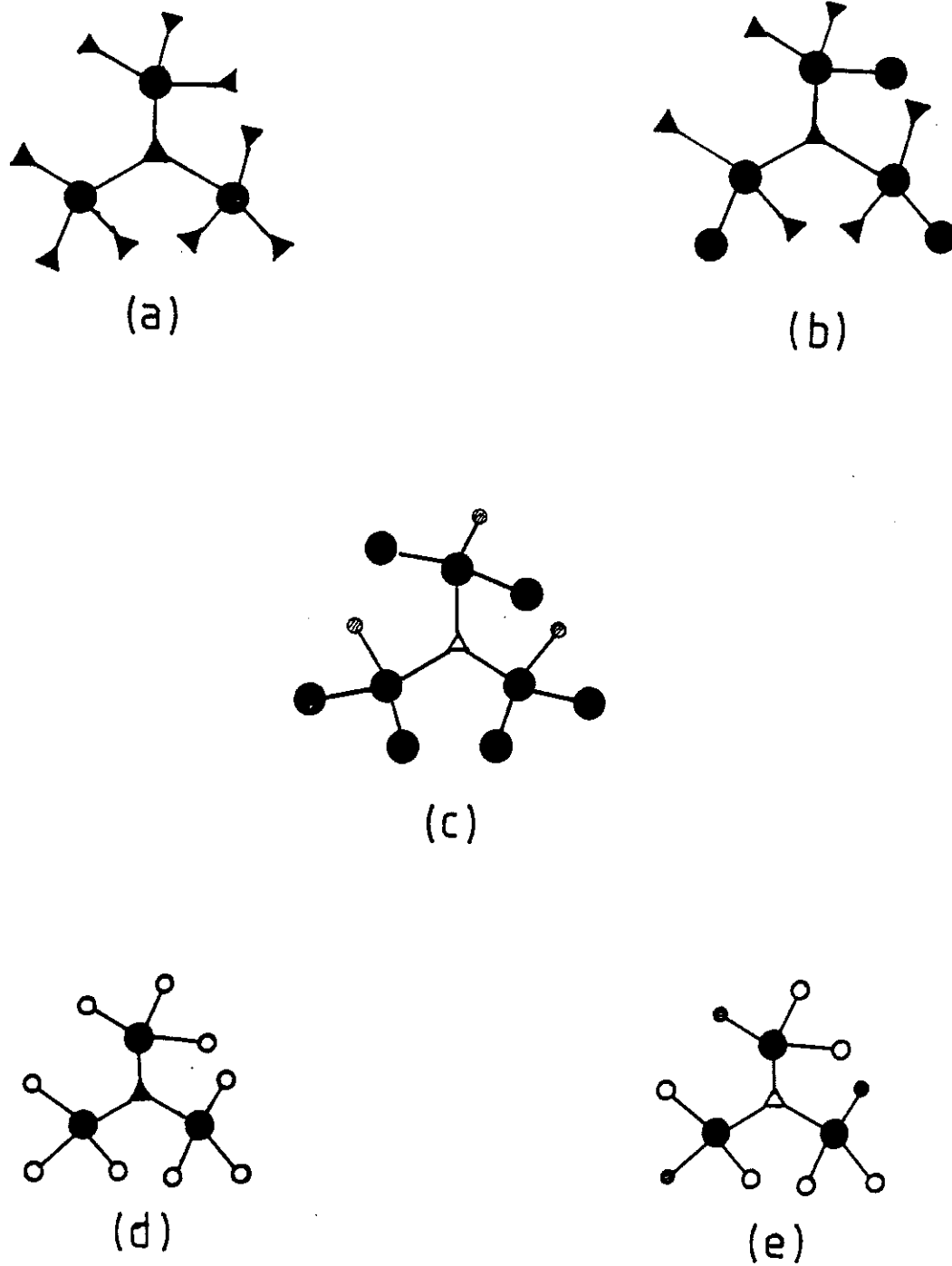


Figure 20 : Configurations locales autour de l'azote dans $\alpha\text{-SiN}_y\text{H}_z$ et $\alpha\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$:
 - configurations "nitrure" NSiN_3 (a), NSiSiN_2 (b) et HSiSi_2N (c)
 - configurations "mixtes" NSiO_3 (d) et NSiO_2H (e).

V.3.2 Les prévisions du modèle de liaisons aléatoires comparées aux densités expérimentales d'états vibrationnels du réseau.

Considérons dans le cadre du modèle à liaison aléatoire l'échantillon 16 pour fixer les idées. Son spectre infrarouge présente une raie bien définie à 845 cm^{-1} que nous attribuons au stretching asymétrique de la liaison Si-N (fig. 15 et tableau 2). Les calculs de dynamique effectués sur des clusters de taille intermédiaire ou des réseaux de Bethe de configurations "azotées" comme NSiN_3 , NSiN_2Si et HSiNSi_2 (fig. 20) donnent des fréquences propres de stretching Si-N autour de 860 cm^{-1} . Mais le modèle de liaisons aléatoires assigne une occurrence de 2 % seulement à des configurations, alors que les configurations mixtes oxygène/azote telles que NSiO_3 , HNSiO_2 , etc (fig. 20) représentent 55 % du total des configurations (tableau 4). Bien que les fréquences de ces configurations mixtes (dans un cluster ou dans un réseau de Bethe de configurations identiques) n'aient pas été calculées, ces mêmes configurations devraient contribuer à la densité d'états de vibration d'un réseau aléatoire d'oxynitride à des fréquences intermédiaires entre celles du stretching Si-N dans les configurations "azotées" et du stretching Si-O-Si dans les configurations "oxygénées", c'est-à-dire, en tout cas, nettement supérieures à 860 cm^{-1} . De telles contributions ne sont pas observées expérimentalement dans le spectre (fig. 15).

Un autre argument en faveur du modèle à phases séparées est fourni par l'évolution de la fréquence du maximum de la raie stretching Si-O-Si, en fonction de l'incorporation d'oxygène. Cette évolution est montrée sur la figure 21 (courbes 1a : $T_s = 430^\circ\text{C}$ courbe 1b : $T_s = 320^\circ\text{C}$) avec les résultats d'autres auteurs pour les matériaux précisés ci-après :

- SiO_x préparé par PECVD à 350°C avec SiH_4 et N_2O dilués dans He (courbe 2). Il a été montré par d'autres techniques expérimentales que ce matériau est à liaisons aléatoires⁽¹³⁾.
- SiO_x préparé par évaporation de monoxyde de silicium sous différentes pressions résiduelles (courbe 2)⁽⁵¹⁾.
- SiO_x préparé par PECVD à 320°C avec SiH_4 et O_2 (courbe 3). Il a été montré que ce matériau est biphasé a-Si:H/a-SiO_x⁽⁵²⁾.
- SiO_x préparé par pulvérisation réactive (courbe 4). Ce matériau est bien décrit par un modèle de liaisons aléatoires⁽²²⁾.

Nous constatons que le comportement de nos échantillons est plutôt similaire à ceux des matériaux reconnus comme biphasés (courbe 3) et non à ceux décrits par un mélange

Tableau 4 - Probabilité (en %) des principales configurations autour du silicium prévues par le modèle RBM à partir des compositions mesurées par ERDA

Configuration	1	2	3	4	5	10	14	16	18
SiO ₄	76.3	61.4	12.6	3.3	1.5	42	28.4	6	1
SiO ₃ N	20.8	31.8	23.5	7.5	3	38.2	37.3	10.2	1.8
SiO ₂ N ₂	2.1	6.2	16.3	6.4	2.3	13.1	18.4	6.5	1.1
SiON ₃			5.1	2.4		2	4	1.8	
SiO ₃ H			8	2.4	1	2.5	3.7	3.3	
SiO ₂ NH			11.1	4.1	1.6	1.7	3.6	4.2	
SiON ₂ H			5.2	2.3			1.2	1.8	
SiO ₂ H ₂			1.9						
SiONH ₂			1.8						
SiO ₃ Si			2.8	8	7			11	6.7
SiO ₂ NSi			3.9	13.5	10.7			14.1	8.4
SiON ₂ Si			1.8	7.6	5.5			6	3.5
SiN ₃ Si				1.4					
SiO ₂ SiH			1.3	4.3	3.6			4.5	2.3
SiONSiH			1.2	4.9	3.7			3.8	1.9
SiN ₂ SiH				1.4					
SiO ₂ Si ₂				7.1	12.5			7.6	15.9
SiONSi ₂				8	12.7			6.5	13.4
SiN ₂ Si ₂				2.3	3.3			1.4	2.8
SiOSi ₂ H				2.6	4.3			2.1	3.7
SiNSi ₂ H				1.5	2.2				1.5
SiOSi ₃				2.8	9.9			2.3	16.9
SiNSi ₃				1.6	5.1				7.1
SiSi ₃ H					1.7				1.9
SiSi ₄					2.9				6.7

statistique de liaisons (courbes 2 et 4). En particulier nos échantillons ne contiennent certainement pas de configurations du type OSiOSi_2 , OSiSi_3 ou HSiSi_2O (fig. 22) qui donnent lieu à des vibrations de stretching asymétrique de Si-O-Si à, respectivement, 980, 940 et 980 cm^{-1} . Or le modèle de liaisons aléatoires assigne une occurrence non négligeable à de telles configurations (tableau 4).

Nous proposons donc le modèle d'ordre chimique suivant pour nos matériaux : pour $x < 1.6$, nos oxynitrures de silicium hydrogénés $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ sont décrits par une ségrégation en deux phases "oxyde" $\text{SiO}_{x_1}\text{H}_{z_1}$ et "nitrure" $\text{SiO}_{y_1}\text{H}_{z_2}$. Des précisions restent à apporter sur la forme et l'extension de ces phases, le désordre chimique à l'intérieur de chacune d'elles et la répartition de l'hydrogène entre ces phases. Cependant il reste un fait expérimental qui semblerait à première vue en contradiction avec notre interprétation. Dans les spectres infrarouge de nos matériaux, nous remarquons que l'épaule aux hautes fréquences (G) de la raie stretching Si-O-Si (F) se fond graduellement dans la raie principale à mesure que x diminue (fig. 5 et 15). Cet effet est à distinguer formellement du dédoublement de fréquence entre phonons optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO) décrit dans⁽²²⁾ car il concerne ici des spectres en incidence normale uniquement. Pai, Lucovsky et al.⁽¹³⁾ proposent l'explication suivante pour un modèle à liaisons aléatoires. Au niveau des densités locales d'états vibrationnels (LDOVS), on peut distinguer dans SiO_2 deux contributions au mode identifié comme stretching Si-O-Si. La première de ces contributions met en jeu un fort couplage entre les mouvements atomiques de l'oxygène et du silicium. Tous les atomes d'oxygène autour d'un atome de silicium donné vibrent en phase tandis que l'atome de silicium vibre avec la phase opposée. Ce mouvement local est associé au pic principal à 1075 cm^{-1} environ dans la silice (fig. 23a). Il existe un autre type de mouvement local où l'atome de silicium est pratiquement immobile et les atomes d'oxygène vibrent hors de phase entre eux (fig. 23b). La fréquence correspondante a été calculée à 1150 cm^{-1} environ.

Cette distinction entre mouvements "en phase" et "hors de phase" n'a de sens que pour des configurations à quatre atomes d'oxygène autour d'un atome de silicium. Dans un matériau à liaisons aléatoires, de telles configurations deviennent de moins en moins probables au fur et à mesure que x décroît. Au niveau de la densité totale d'états, la distinction entre les contributions "en phase" et "hors de phase" tend donc à s'atténuer pour finalement disparaître. Cela ne devrait pas être le cas dans des matériaux présentant une ségrégation de phases strictement stoechiométriques $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ et le fait que cet effet soit observé dans nos échantillons signifie que lorsque la composition relative moyenne x (mesurée par ERDA) de nos matériaux diminue, la composition de la phase "oxyde" ne reste pas SiO_2 mais est du type $\text{SiO}_{x_1}\text{H}_{z_1}$ avec x_1 décroissant en même temps que x .

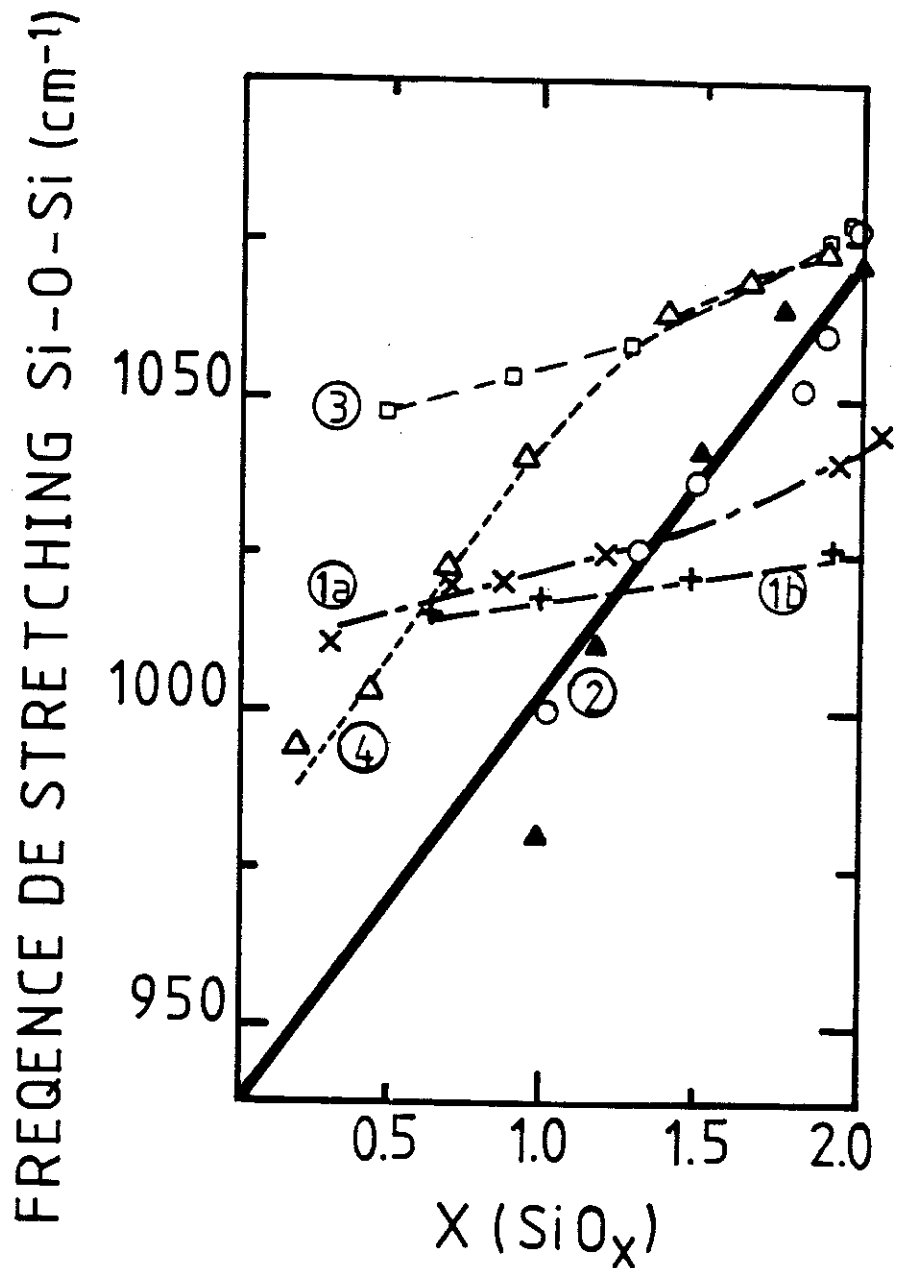


Figure 21 : Evolution de la fréquence du maximum de la raie infrarouge de stretching de Si-O-Si en fonction de l'incorporation relative d'oxygène x , pour nos oxydes faiblement nitrurés et pour des matériaux SiO_x obtenus par différentes techniques de préparation.

- × nos échantillons, série 1, $T_s=430^\circ\text{C}$ (courbe 1a)
- + nos échantillons, série 2, $T_s=320^\circ\text{C}$ (courbe 1b)
- ▲ SiO_x évaporé (réf. 51, courbe 2)
- SiO_x préparé par PECVD à 350°C avec SiH_4 et N_2O dilués dans He (réf. 13, courbe 2)
- SiO_x préparé par PECVD à 320°C avec SiH_4 et O_2 (réf. 52, courbe 3)
- △ SiO_x pulvérisé (réf. 22, courbe 4)

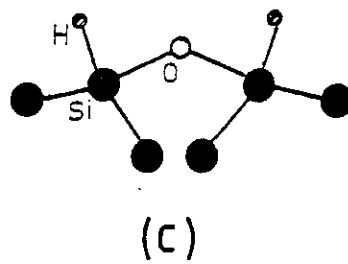
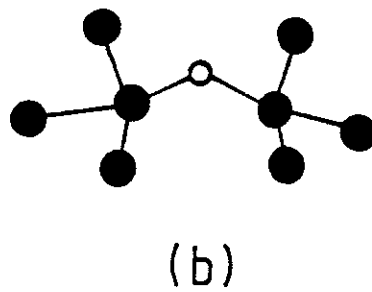
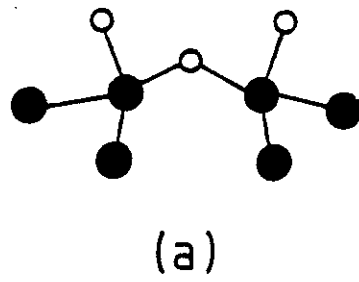
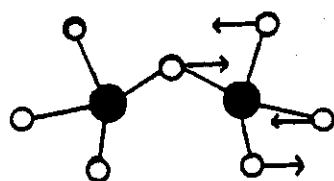
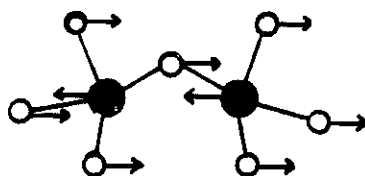


Figure 22 : Configurations "oxyde" OSiOSi_2 (a), OSiSi_3 (b) et HSiSi_2O (c) dans $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$.



(a)



(b)

Figure 23 : Les deux vibrations locales de stretching de Si-O-Si en configuration OSiO₃ :

(a) vibration "in phase" (raie principale à 1075 cm⁻¹)

(b) vibration "out of phase" (épaulement à 1190 cm⁻¹).

V.3.3 L'étude des modes locaux de vibration des liaisons Si-H permet-elle de choisir entre les deux modèles ?

Nous rappelons que selon Lucovsky⁽³²⁾ la fréquence du mode local de stretching Si-H dans une configuration $\text{HSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est bien approximée par la relation empirique :

$$\nu_{\text{SiH}} = 1740.7 + 34.7 \sum_{j=1}^3 \text{SR}(\text{R}_j) \quad (51)$$

où les $\text{SR}(\text{R}_j)$ sont les électronégativités au sens de Sanderson⁽⁶⁵⁾ des seconds voisins R_j , soit respectivement 2.62 pour Si, 5.21 pour O, 4.4 pour N et 3.55 pour H.

De même la fréquence de vibration des groupes SiH_2 en configuration $\text{H}_2\text{SiR}_1\text{R}_2$ est donnée par :

$$\nu_{\text{SiH}_2} = 1956.3 + 25.4 \sum_{j=1}^2 \text{SR}(\text{R}_j) \quad (52)$$

Pour les configurations $\text{HSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ et $\text{H}_2\text{SiR}_1\text{R}_2$ dont la probabilité d'existence n'est pas négligeable dans nos échantillons, les fréquences de stretching calculées avec (51) et (52) sont données dans le tableau 5. Nous décidons en première approximation d'affecter les configurations de la première ligne à la raie infrarouge déconvoluée $(\text{SiH})_1$ trouvée expérimentalement autour de 2140 cm^{-1} et celles de la seconde ligne à la raie $(\text{SiH})_2$ trouvée autour de 2230 cm^{-1} . Nous calculons la fréquence de chacune de ces raies comme combinaison linéaire des fréquences des différentes configurations impliquées, pondérée par leurs occurrences respectives telles que prévues par le modèle statistique. Les résultats sont en assez bon accord avec les fréquences expérimentales, comme on peut le voir dans le tableau 6.

Le fait d'effectuer une combinaison linéaire des fréquences suppose évidemment que nous prenons la même force d'oscillateur pour les liaisons Si-H dans toutes les configurations contribuant à une raie donnée. Il s'agit d'une approximation très grossière. En effet, le coefficient A_{SiH} expérimental prend suivant les auteurs les valeurs très différentes données dans le tableau 1. Comme la raie infrarouge $(\text{SiH})_1$ est un mélange de 6 configurations (tableau 5) et la raie $(\text{SiH})_2$ un mélange de 4 configurations, il n'est pas surprenant que les forces d'oscillateur moyennes trouvées expérimentalement, soit $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ et $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, soient plus faibles que celles prises pour SiO_2 et Si_3N_4 et plus élevées que celles adoptées pour a-Si:H. Les deux maxima bien marqués correspondent à

Tableau 5 - Fréquences de stretching SiH/SiH₂ pour différentes configurations de seconds voisins, calculées par les formules de Lucovsky (51) et (52).

Configuration	HSiO ₃	HSiO ₂ N	HSiON ₂	H ₂ SiO ₂	H ₂ SiON	HSiO ₂ Si	} attribuées à (SiH) ₁
VSih	2283	2258	2233	2220	2203	2193	
Configuration	HSiONSi	HSiN ₂ Si	HSiOSi ₂	HSiNSi ₂	} attribuées à (SiH) ₂		HSiSi ₃
VSih	2168	2143	2103	2078			2013

Tableau 6 Comparaison entre les fréquences des raies expérimentales (SiH)₁ et (SiH)₂ avec les fréquences calculées par la méthode exposée dans le texte

Échantillon n°	3	4	5	10	14	16	18
Position du maximum de la raie (SiH) ₁ (cm ⁻¹)	2237	2227	2227	2245	2245	2219	2235
Position calculée	2257	2237	2224	2272	2265	2239	2193
Position du maximum de la raie (SiH) ₂	2148	2139	2133			2134	2145
Position calculée	2168	2136	2121			2145	2115

des configurations statistiques prépondérantes révélées par le calcul, et la position de ces deux raies est prévue, sauf pour l'échantillon 18, avec une bonne précision.

Ainsi il est tout à fait possible dans le cadre d'un modèle de liaisons aléatoires d'expliquer la raie double du stretching Si-H. Celle-ci ne constitue donc pas un argument en faveur du modèle à ségrégation de phases.

Cependant, remarquons que la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote dans une configuration donnée (par exemple $\text{HSiO}_2\text{N} \rightarrow \text{HSiON}_2$) ne change pas beaucoup la fréquence de stretching Si-H (2258 à 2233 cm^{-1}). Par contre la substitution de O ou N par Si (par exemple $\text{HSiO}_2\text{N} \rightarrow \text{HSiONSi}$ ou HSiO_2Si) affecte très fortement la fréquence de stretching (2258 cm^{-1} à respectivement 2168 ou 2193 cm^{-1}). Ces résultats sont évidemment la conséquence directe des électronégativités comparables de O et N (5.21 et 4.4) alors que celle de Si est sensiblement plus faible (2.62). Le paramètre prépondérant est donc le nombre de seconds voisins silicium de l'atome d'hydrogène engagé dans une liaison Si-H. Il apparaît donc plus judicieux de distinguer 4 groupes de configurations, avec aucun silicium second voisin (2283 à 2208 cm^{-1}), un silicium second voisin (2193 à 2143 cm^{-1}) deux (2103 à 2078 cm^{-1}) ou trois (2013 cm^{-1}).

Finalement, compte tenu des électronégativités comparables de O et N, on comprend qu'il soit très difficile de faire expérimentalement la différence entre un premier voisin oxygène ou azote en examinant seulement la position en nombre d'onde du stretching Si-H. L'examen des évolutions des raies locales Si-H ne permet pas d'argumenter en faveur d'un des 2 modèles d'ordre chimique local en présence.

V.4 RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE DANS NOS MATÉRIAUX

V.4.1 Présentation de l'expérience RPE

Nos mesures ont été effectuées au Département de Recherche fondamentale du CENG sur un spectromètre Varian E12.

V.4.1.a Résumé sur les fondements théoriques de la mesure

La RPE est classiquement utilisée dans les semiconducteurs et les isolants pour obtenir la structure locale et la densité d'un défaut paramagnétique. Sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , il y a levée de dégénérescence pour le niveau d'énergie associé au

spin par suite de l'interaction magnétique de Zeeman agissant au 1^{er} ordre. Il s'établit deux niveaux d'énergie possibles, pour l'électron isolé : spin $\uparrow$ et spin $\downarrow$. En faisant agir un petit champ magnétique alternatif sur le système on peut induire un phénomène de résonance entre ces 2 niveaux par passage de l'un à l'autre avec retournement de spin (spin flip). Dans les isolants ou semiconducteurs cristallins, l'orientation des axes principaux du site paramagnétique peut être déterminée en faisant varier la direction du champ magnétique H_0 . Dans les matériaux amorphes, nous obtenons un spectre de poudre (66), indépendant de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

Pour les expériences classiques de RPE, sur SiO_2 par exemple, l'Hamiltonien à considérer comporte trois termes :

$$H = H_Z + H_{SHF} + H_{SF} \quad (53)$$

dont le premier, le terme de Zeeman est de loin le plus important pour les signaux que nous avons regardés. Il s'écrit :

$$H_Z = \beta S g H_0 \quad (54)$$

où β est le magnéton de Bohr ($= e\hbar/2m_e c$), S est l'opérateur de spin électronique et g le tenseur gyromagnétique. Dans un modèle de liaisons fortes et d'électron localisé, la théorie de perturbation au deuxième ordre donne l'expression suivante de g :

$$g = g_e + 2\lambda \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_i | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (55)$$

avec : $g_e = 2.0023$ valeur de l'électron libre

λ = constante de couplage spin-orbite qui dépend de l'atome d'attache du spin

ψ_0 et ψ_n sont les orbitales moléculaires de l'état fondamental et des états excités

$L_i = i^{\text{ème}}$ composante de l'opérateur de moment angulaire orbital

E_0 et E_n = valeurs propres d'énergie des états fondamental et excité.

On notera que g est caractéristique de l'atome sur lequel le spin réside et va donc dépendre de l'environnement proche de ces atomes, c'est-à-dire de ses premiers ou seconds voisins. De ce point de vue, la RPE est une expérience mettant en jeu des propriétés

d'ordre à courte distance dans les amorphes. Dans notre discussion sur l'ordre chimique dans les oxynitrures de silicium, le parallèle avec la spectroscopie infrarouge pourra plutôt être fait avec les vibrations locales de type SiH mais certainement pas avec les résonances collectives de type stretching des liaisons Si-O ou Si-N.

Le deuxième terme de (53), H_{SHF} est l'interaction hyperfine de couplage du spin électronique avec les spins nucléaires environnants et le troisième H_{SF} est l'interaction de structure fine qui apparaît lorsque le spin du centre paramagnétique est supérieur à 1/2.

Dans nos matériaux, H_z sera le terme du 1^{er} ordre et comme le moment nucléaire de ^{28}Si ou de ^{16}O est nul le terme hyperfin H_{SHF} sera nul si le spin est porté par un atome de Si ou de O ; par contre, compte tenu du moment nucléaire de ^{14}N , qui vaut 1, si le spin est porté par l'atome d'azote on devrait observer à base température une structure hyperfine constituée de 3 raies ($2I + 1$ raies).

Enfin dans notre cas H_{SF} sera nul.

V.4.1.b La réalisation de la mesure de RPE

Raisonnons dans le cas simple à deux niveaux Zeeman. Dans l'approximation d'un tenseur g ramené à un scalaire pour le spectre de poudre, les deux niveaux sont séparés de l'énergie :

$$h\nu_L = g\beta H_0 \quad (56)$$

Cette énergie est du domaine hyperfréquence typiquement 9.5 GHz (bande X) pour un champ magnétique appliqué H_0 de 3.5 kG.

Le schéma de principe de la mesure est donné sur la fig. 24. L'échantillon est placé dans une cavité hyperfréquence. Lorsque les conditions de résonance définies par la relation (56) sont remplies, l'absorption par l'échantillon modifie la puissance hyperfréquence réfléchie que l'on mesure à l'aide d'un détecteur. Pratiquement tous les spectromètres classiques travaillent de la manière suivante : la fréquence hyper est fixée par un klystron et des dimensions de guides appropriés (3 cm en bande X), on balaye le champ de part et d'autre du champ de résonance H_0 . Comme le rapport signal sur bruit est en général faible, un champ modulé H_{mod} est superposé au champ continu et le signal est obtenu par détection synchrone sous la forme de la dérivée d'une absorption. Un spectre typique d'absorption pour la liaison pendante dans $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ est donné fig. 25.

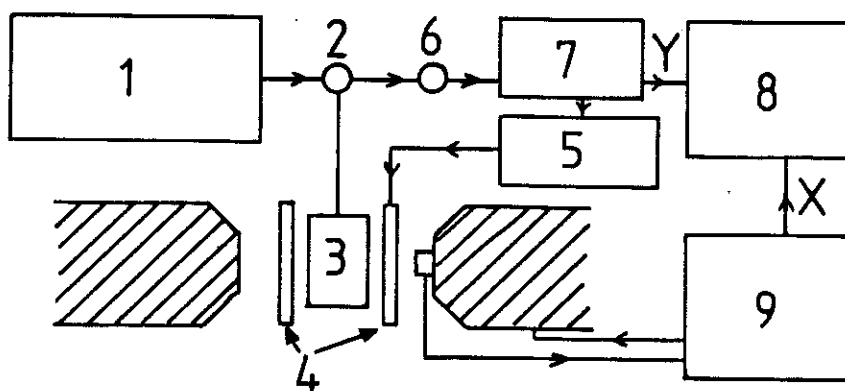


Figure 24 : Schéma de principe de la mesure de RPE :

- 1 - générateur microonde (Klystron)
- 2 - circulateur
- 3 - cavité résonante
- 4 - bobines de modulation
- 5 - alimentation de la modulation
- 6 - détecteur
- 7 - amplificateur
- 8 - enregistreur X-Y
- 9 - alimentation des bobines.

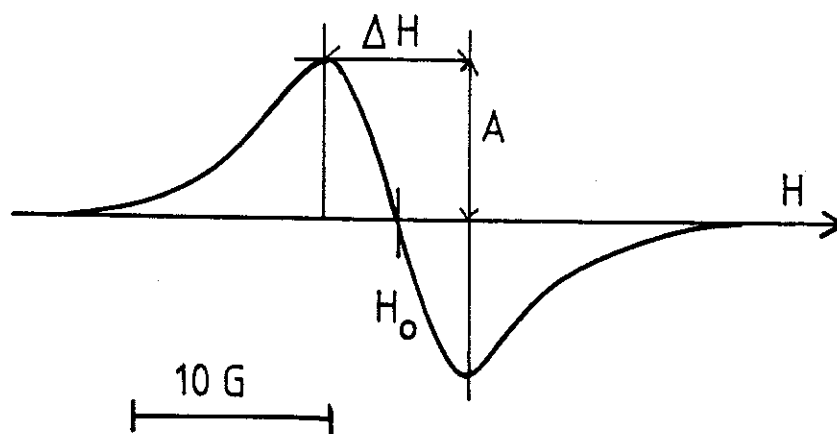


Figure 25 : Dérivée de l'absorption RPE et paramètres de raie pour la liaison pendante de silicium dans $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Si le signal mesuré est la dérivée d'une gaussienne et en conditions de non-saturation, le nombre total de spins N_S^T présents dans l'échantillon est donné par :

$$N_S^T = K \times \frac{A \times \Delta H^2 \times H_0}{G_E \times H_{\text{mod}} \times P^{1/2}} \quad (57)$$

où K est une constante, A l'amplitude du signal, ΔH la largeur crête à crête du signal (fig. 25), P la puissance hyperfréquence délivrée par le klystron et G_E le gain de l'électronique de mesure (détecteur + amplification synchrone).

Chaque signal est caractérisé par trois grandeurs :

- l'intensité que l'on pourra relier au nombre de spins total si l'on est capable de faire des mesures quantitatives
- la largeur crête à crête ΔH . Dans les solides amorphes, la largeur de raie provient essentiellement d'une distribution des valeurs de g due au désordre qui entraîne également une asymétrie du signal. L'interaction hyperfine et l'interaction dipolaire contribuent également à la largeur des raies observées dans a-Si:H
- la valeur de g qui, d'après (56), est reliée à la position centrale de la raie H_0 par :

$$g = 0.71448331 \times 10^{-6} \times \nu_L / H_0 \quad (58)$$

avec ν_L en Hz et H_0 en Gauss.

V.4.1.c Problèmes posés par les mesures quantitatives

Nous recensons ici les principales difficultés rencontrées dans la mesure d'une densité de spins absolue.

Calibration : un étalon est nécessaire pour déterminer la constante K de la relation (57). Le National Bureau of Standards recommande $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$. Nous avons utilisé pour notre part un autre étalon très fiable, c'est-à-dire n'évoluant pas dans le temps. Il s'agit de Si cristallin dopé au phosphore, réduit en poudre et noyé dans le polyéthylène. Le signal mesuré correspond à l'électron localisé sur les atomes donneurs neutres à basse température et nous disposons de la courbe donnant N_S et ΔH en fonction de la température. Pour le spectromètre Varian E-12 que nous avons utilisé, K était compris

entre 4 et 9×10^{12} suivant le pont hyperfréquence utilisé (A en cm, champs en Gauss, P en mW).

Non-saturation : la saturation intervient lorsque les populations sur les deux niveaux deviennent équivalentes. Le paramètre important, T_1 , temps de relaxation, dépend du centre analysé, de la température et de la densité de spins du système. L'analyse d'un nouveau signal RPE comporte toujours l'étude de la saturation. Pour les mesures quantitatives, on choisira une valeur de puissance dans la gamme où l'intensité croît comme $P^{1/2}$. En ce qui concerne les effets de température, la susceptibilité magnétique suit en général une loi de Curie ($\sim 1/T$). On choisira donc la température pour se placer à T_1 minimum ou bien on fera des corrections de température.

Faibles signaux : nous avons effectué nos dépôts sur des substrats de $4 \times 15 \text{ mm}^2$ de silice très pure (Pursil K, puis Spectrosil). Pour les échantillons 1 à 5 de la 1^{ère} série, l'épaisseur des couches pour la mesure de RPE est la même que celle des couches destinées aux autres mesures. Pour les échantillons suivants, nous avons chaque fois réalisé, en conservant les mêmes paramètres de dépôt, un échantillon fin (autour de $1000 \text{ \AA}$) et un échantillon épais (autour de 2μ). Dans ce cas les mesures de RPE ont été réalisées sur les échantillons épais.

Le nombre total de spins à mesurer est de l'ordre de 10^{12} et correspond, pour les échantillons épais, à une densité de spins de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} .

Pour obtenir le signal de l'échantillon, il faut retrancher une ligne de base obtenue avec un support identique et, pour améliorer le rapport signal sur bruit, effectuer plusieurs enregistrements. Nos spectres ont été obtenus avec 2 passages.

V.4.2 Résultats expérimentaux⁽³⁸⁾

Les spectres de résonance paramagnétique de spin obtenus sur les échantillons 2, 4 et 6 sont présentés fig. 26. Une raie simple et fine de largeur ΔH_{pp} égale à 2.8 Gauss et centrée en $g = 2.0006$ caractérise l'échantillon 2. Un signal très différent, constitué par le mélange de 2 raies, est observé dans l'échantillon n° 6, avec une raie dominante large ($\Delta H_{pp} = 8.5 \text{ G}$) centrée en $g = 2.004$ sur laquelle se superpose une raie du même type que celle observée pour le n° 2 avec $g = 2.001$ et $\Delta H_{pp} = 3 \text{ G}$. La fig. 27 représente les spectres obtenus pour nos 2 séries d'échantillons préparées à 430°C et 320°C . Les figures 28 et 29 présentent respectivement pour ces 2 séries, les variations de g et ΔH_{pp} en

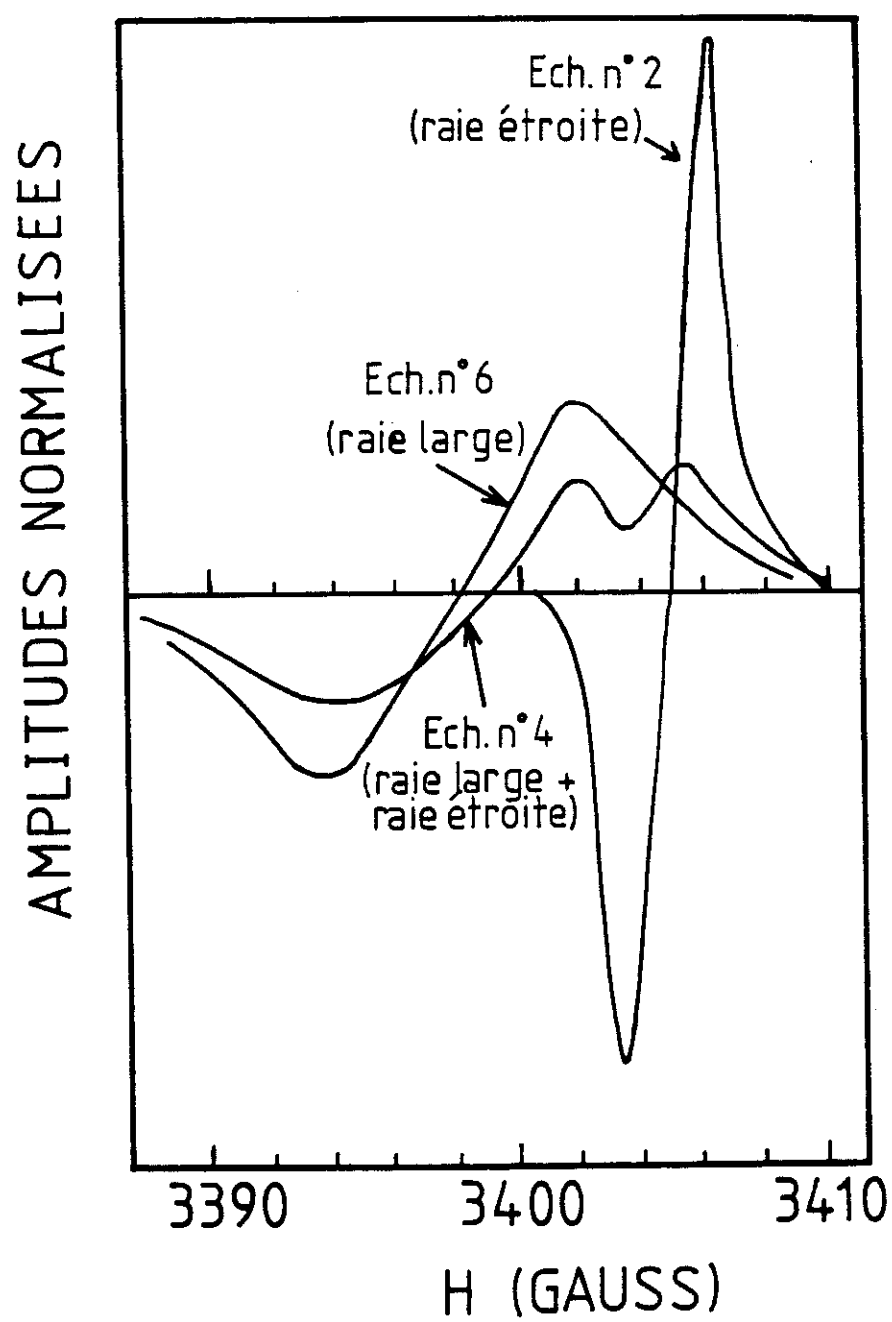


Figure 26 : Spectres RPE comparés des échantillons 2,4 et 6.

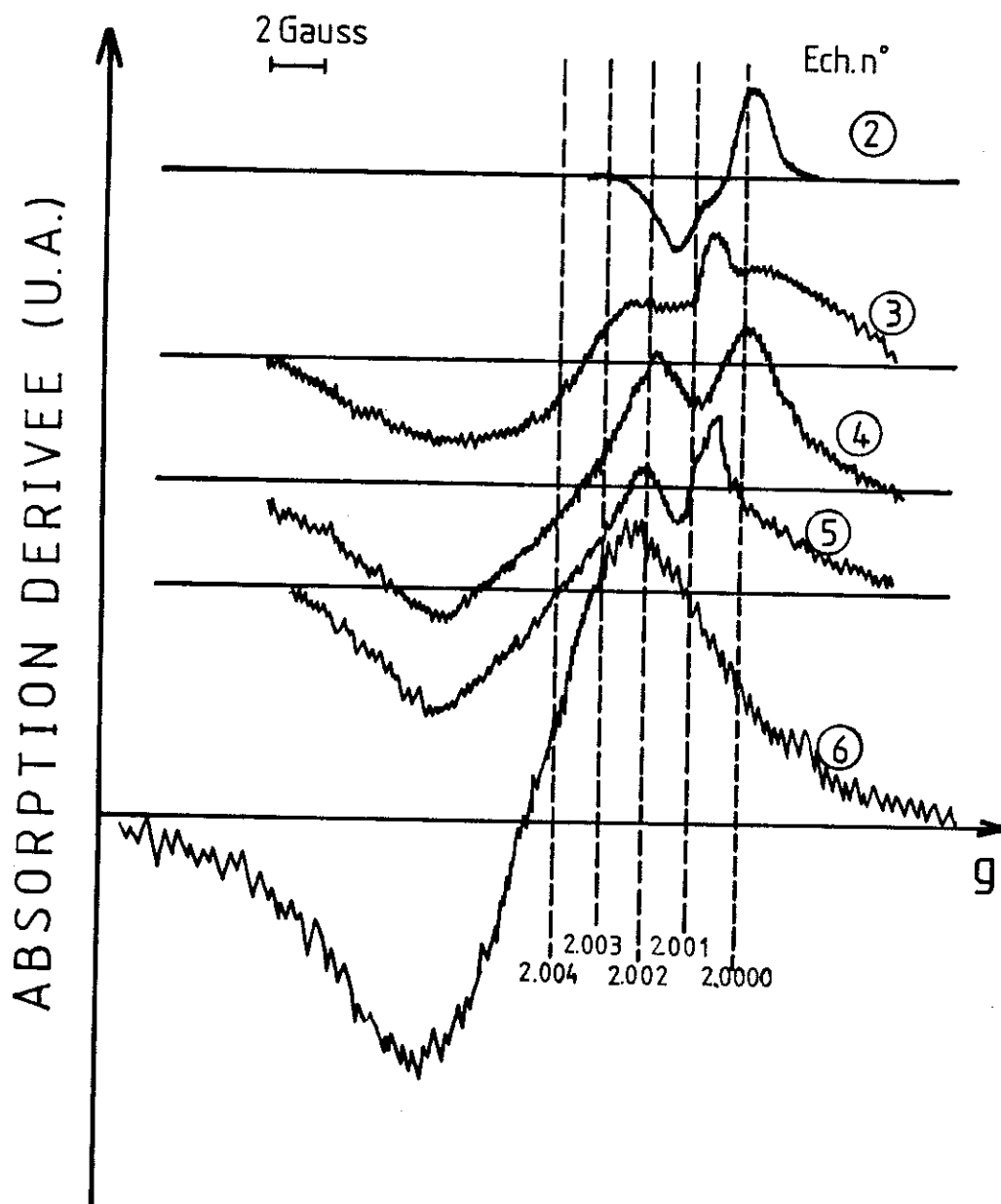


Figure 27a : Evolution des spectres de RPE pour notre première série d'échantillons ($T_s = 430\text{ °C}$).

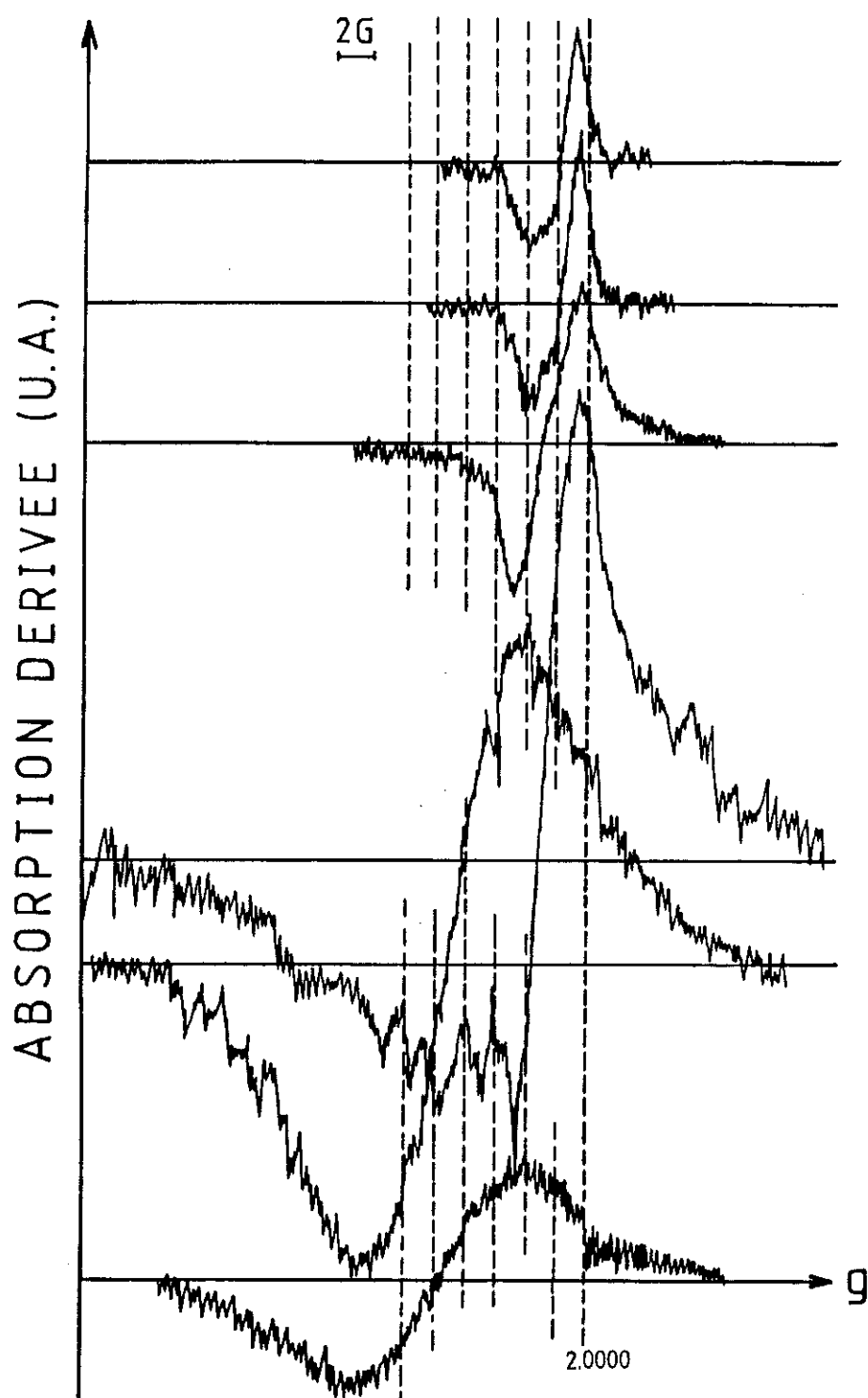


Figure 27b : Evolution des spectres de RPE pour notre deuxième série d'échantillons ($T_s = 320^\circ\text{C}$).

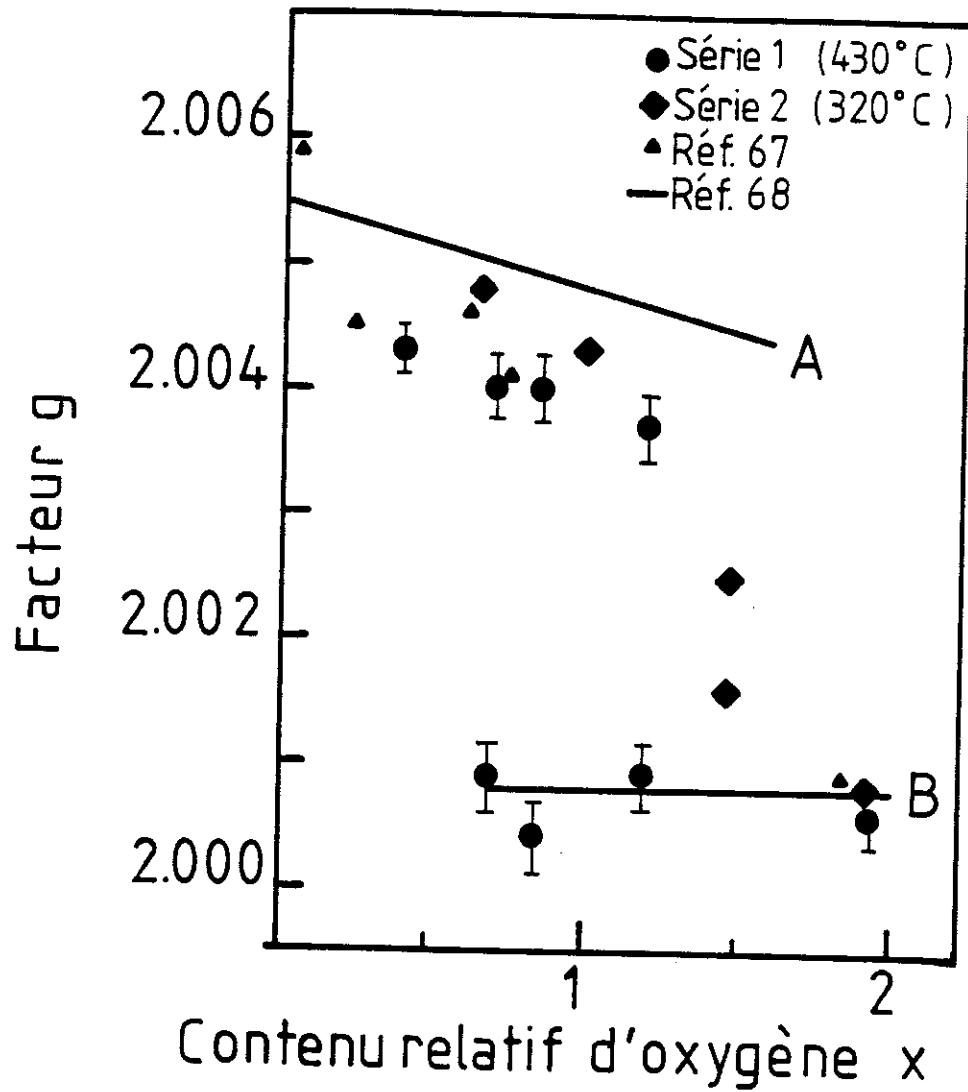


Figure 28 : Variation du facteur g en fonction de l'incorporation relative d'oxygène x :
 série 1 ($T_s=430^{\circ}\text{C}$)
 série 2 ($T_s=320^{\circ}\text{C}$)
 a-SiO_xN_y préparé par évaporation au canon à électrons sous NO₂ (réf. 67)
 a-SiO_x préparé par évaporation de Si sous O₂ (réf. 68).

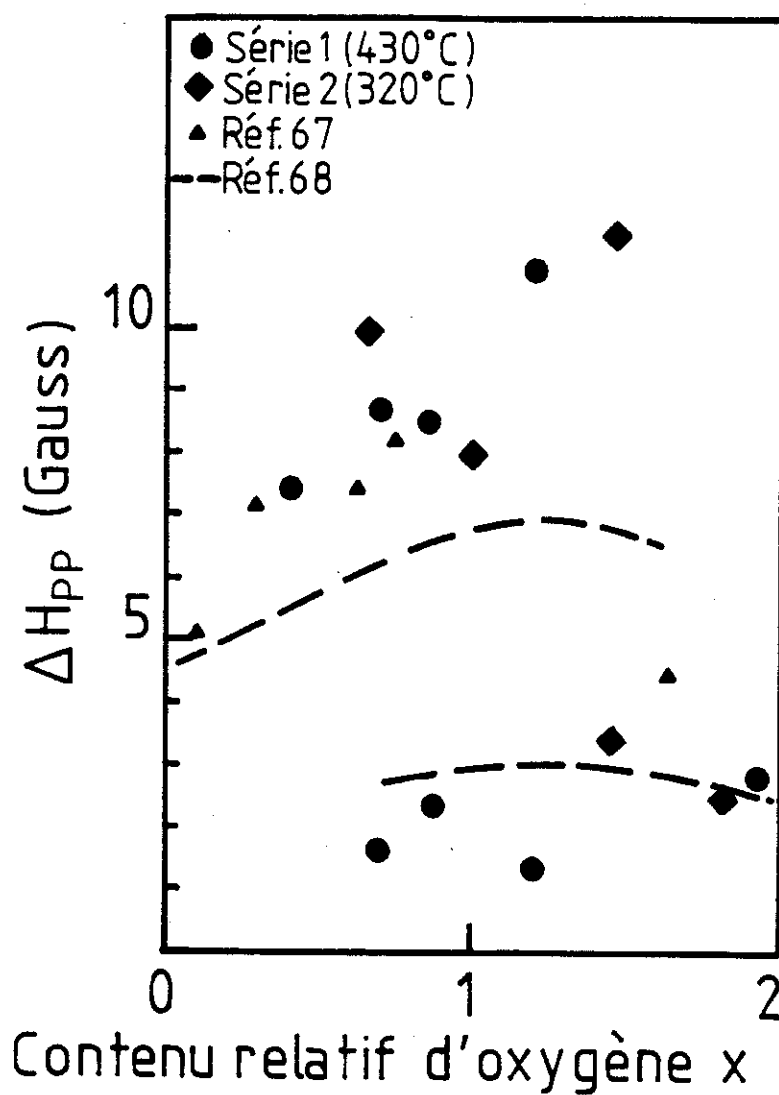


Figure 29 : Variation de la largeur crête à crête ΔH_{pp} des raies RPE en fonction de l'incorporation relative d'oxygène x :

série 1 ($T_s = 430^\circ\text{C}$)

série 2 ($T_s = 320^\circ\text{C}$)

a-SiO_xN_y préparé par évaporation au canon à électrons sous NO₂ (réf. 67)

a-SiO_x préparé par évaporation de Si sous O₂ (réf. 68)

Tableau 7

Echantillon	Composition	g	ΔH Gauss	N_S^T	Epaisseur Å	Volume cm ⁻³	Densité de N_S spins-cm ⁻³
Série préparée à 430°C							
1	SiO _{2.06} N _{0.09} H _{0.18}	pas de signal R.P.E.					
2	SiO _{1.94} N _{0.17} H _{0.12}	2.0006	2.8	$8 \cdot 10^{12}$	3 300	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{17}$
3	SiO _{1.19} N _{0.37} H _{0.41}	2.0009	1.2	$1.3 \cdot 10^{11}$	3 100	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{15}$
		2.0037	11	$1.9 \cdot 10^{13}$			$8.7 \cdot 10^{17}$
4	SiO _{0.85} N _{0.32} H _{0.33}	2.0004	2.3	$4.5 \cdot 10^{11}$	3100	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{16}$
		2.004	8.5	$1.8 \cdot 10^{13}$			$8.2 \cdot 10^{17}$
5	SiO _{0.7} N _{0.24} H _{0.25}	2.0009	1.6	$2.9 \cdot 10^{11}$	2400	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{16}$
		2.004	8.6	$1.7 \cdot 10^{13}$			10^{18}
7	SiO _{0.39} N _{0.13} H _{0.19}	2.0043	7.4	$2.2 \cdot 10^{13}$	33 000	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{17}$
Série préparée à 320°C							
9	non mesurée	2.001	2.3	10^{13}	6 000	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{17}$
11	SiO _{1.91} N _{0.29} H _{0.1}	2.0008	2.5	$1.3 \cdot 10^{13}$	15 000	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{17}$
13	non mesurée	2.0015	3.3	$9.4 \cdot 10^{13}$	16 000	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{17}$
15	SiO _{1.46} N _{0.32} H _{0.15}	2.0016	3.4	$2.9 \cdot 10^{13}$	13 000	$9 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{17}$
		2.0025	11.6	$2.3 \cdot 10^{14}$			$2.5 \cdot 10^{18}$
17	SiO _{0.99} N _{0.28} H _{0.31}	2.0043	7.8	$1.7 \cdot 10^{14}$	28 000	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{18}$
19	SiO _{0.64} N _{0.18} H _{0.16}	2.0048	10	$3.2 \cdot 10^{13}$	20 000	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{17}$

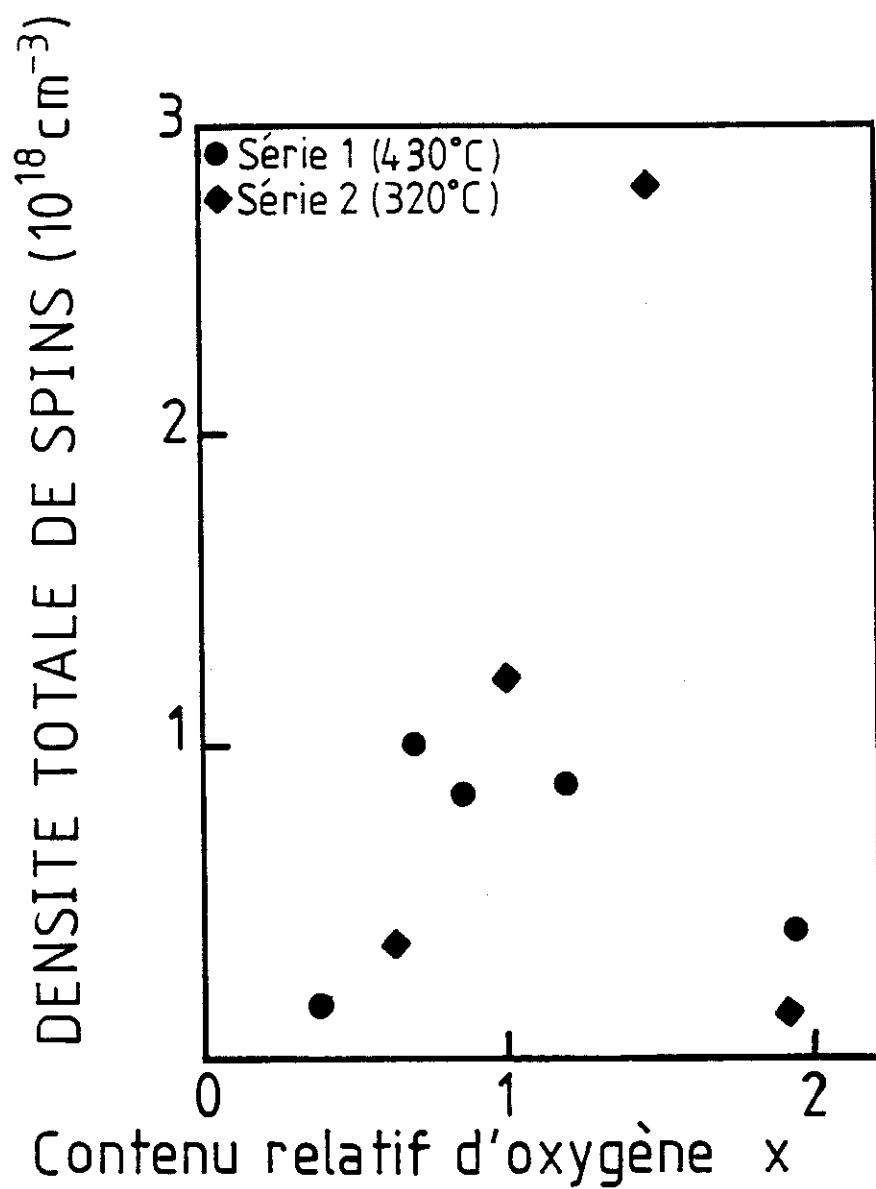


Figure 30 : Densité totale de spins en fonction de l'incorporation relative d'oxygène x :
série 1 ($T_s = 430^\circ\text{C}$)
série 2 ($T_s = 320^\circ\text{C}$).

fonction de la composition relative en oxygène. A l'aide des épaisseurs des couches obtenues à partir de l'ellipsométrie ou des mesures de transmission dans l'UV, le volume de la couche est obtenu avec une précision de $\pm 10\%$. Si nous supposons que les spins sont répartis de façon uniforme dans la couche, sans accumulation ni à la surface ni à l'interface avec le substrat de silice, la densité de spins $N_s(\text{cm}^{-3})$ pour chaque type de raie est obtenue en divisant le nombre total de spins N_s^T mesurés dans la couche par le volume.

Le tableau 7 présente la synthèse de ces résultats avec, pour chaque échantillon, le rappel de la composition chimique mesurée par ERDA, les valeurs de g et ΔH_{pp} , N_s^T , le volume et N_s . La fig. 30 indique l'évolution de N_s en fonction de x pour les 2 séries d'échantillons.

Pour la série préparée à 430°C , nous notons la persistance de la raie fine centrée autour de $g = 2.0008$ jusqu'à une valeur de $x = 0.7$, la largeur de raie restant de l'ordre de 3 G (fig. 28 et 29).

Dans le tableau 7, nous constatons que la densité de spins associée à cette raie fine chute de la valeur $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ pour x de l'ordre de 2 à une valeur de l'ordre de $2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ pour $x < 1.2$. Simultanément, dès $x < 1.2$, apparaît la raie large dominante, avec un N_s de l'ordre de 10^{18}cm^{-3} avec, pour x décroissant, une valeur de g , croissant légèrement (fig. 28, tab. 7) et une valeur de ΔH_{pp} décroissante (fig. 29, tabl. 7). Sur ces fig. 28 et 29 figurent également les résultats obtenus sur les oxynitrures de silicium obtenus par pulvérisation réactive de Si en présence de NO_2 ⁽⁶⁷⁾ et ceux correspondant à SiO_x obtenu par évaporation de Silicium sous basse pression d'oxygène⁽⁶⁸⁾. Une raie double du même type que celles que nous avons observées n'est pas signalée dans les oxynitrures pulvérisés⁽⁶⁷⁾, cependant les valeurs de g et de ΔH_{pp} des raies simples mesurées correspondent bien, pour la même valeur de x , aux valeurs obtenues pour nos raies dominantes. Pour les échantillons sans azote SiO_x ⁽⁶⁸⁾, une raie complexe est obtenue sur une large gamme de valeurs de x (fig. 28). Nous notons cependant que pour une même valeur de x , les valeurs de g et ΔH_{pp} pour SiO_x sont respectivement plus grandes et plus petites que pour nos oxynitrures (fig. 28, 29).

Pour la série préparée à 320°C , l'observation de la raie double se réduit à l'échantillon n° 15 avec $x = 1.54$. De plus cette raie double ne comporte plus de raie à $g = 2.0008$, elle est composée de 2 raies de valeurs de g proches mais de largeurs très différentes (tabl. 7). Cependant, mis à part ce comportement différent concernant la plage de compositions pour l'existence de la raie double, tant les valeurs de g que les valeurs de ΔH_{pp} peuvent,

avec une certaine dispersion, se situer sur les mêmes courbes indiquant par là, qu'à 430°C et 320°C, il s'agit bien des mêmes types de centres paramagnétiques.

Nous sommes les seuls à avoir effectué des mesures de RPE sur les oxynitrides de Si obtenus par PECVD avec SiH_4 et N_2O ; sur les oxynitrides de Si préparés par PECVD avec SiH_4 , N_2O et NH_3 , seules 2 publications existent^(56,57). Nguyen et al.⁽⁵⁶⁾ observent 2 raies avec respectivement $g = 2.00005$ et $\Delta H_{pp} = 3$ G et $g = 2.0059$ et $\Delta H_{pp} = 3$ G, sans préciser leurs importances relatives et leurs variations avec la composition. Ils indiquent simplement que la plus faible densité totale de spins est obtenue lorsque les couches ont un indice de 1.75 ce qui correspond à un oxynitride de composition intermédiaire avec $\text{O}/(\text{O} + \text{N}) = 0.5$. Denisse et al.⁽⁵⁷⁾ observent sur leurs échantillons, avant tout traitement ("as deposited"), une raie simple avec g compris entre 2.0048 et 2.0055, ΔH_{pp} de 4 à 8 G une densité de spins de 1 à $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et aucune variation significative avec la composition. Même pour les échantillons de composition comparables aux nôtres (échantillons 05 et 06 de réf.57 comparés à nos échantillons 2 et 1) aucun signal centré sur $g = 2.0008$ n'est observé. Dans ces échantillons, ce n'est qu'après une irradiation sous un flux de rayon γ à 1.3MeV qu'apparaissent des raies fines ($\Delta H = 2.5$ G) centrées sur $g = 2.001$.

V.4.3 Discussion des résultats

V.4.3.1 Calculs théoriques et modélisation

Il est possible de calculer le tenseur g pour un spin seul en utilisant un amas d'atomes reproduisant l'environnement existant dans le matériau jusqu'au 3^{ème} voisin de l'atome porteur du spin (dangling bond). Ce genre de calcul a été effectué par Ishii et al. pour a-C, a-Si et a-Ge⁽⁶⁹⁾, pour a-Si_{1-x}C_x, a-Si_{1-x}Ge_x et a-Ge_{1-x}C_x⁽⁷⁰⁾ et pour a-Si_{1-x}N_x⁽⁷¹⁾. A notre connaissance aucun calcul théorique n'a été fait ni pour SiO_x ni pour SiO_xN_yH_z.

Pour les nitrures de silicium a-Si_{1-x}N_x⁽⁷¹⁾, il est confirmé que les valeurs de g sont principalement déterminées par le nombre d'atomes d'azote premier voisin de l'atome de Si porteur du spin. On peut calculer 4 valeurs de g correspondant respectivement à 0, 1, 2 ou 3 premiers voisins azote (tabl. 8). Pour un échantillon de composition quelconque a-Si_{1-x}N_x la valeur de g est obtenue par un calcul statistique, autour du silicium porteur du spin, avec les 4 types de configuration de base possibles. Les largeurs de raies ont également été calculées (tabl. 8). Jousse et al.^(72,73) viennent d'observer dans les nitrures préparés par PECVD à basse température une raie, avec g compris entre 2.0029 et

2.0019, de 12 G de largeur, c'est-à-dire moins large que les 19.8 G prévus par les calculs pour la configuration $^*\text{SiN}_3$ (tabl. 8).

L'approche pour SiO_x dans la réf. 68 est plus expérimentale. A partir de 4 raies, de valeurs de g indiquées tabl. 8 et correspondant respectivement à 0, 1, 2 et 3 atomes d'oxygène premiers voisins du Si porteurs de spin, les auteurs ont essayé de reproduire la raie mélangée expérimentale par une combinaison entre elles (gaussiennes ou lorentziennes) en laissant libres leurs largeurs. Ils ont trouvé que pour reproduire leurs résultats expérimentaux mettant en évidence un mélange de raies, il fallait utiliser une largeur de raie ΔH_{pp} croissante en prenant successivement $^*\text{SiSi}_3$, $^*\text{SiOSi}_2$ et $^*\text{SiO}_2\text{Si}$ c'est-à-dire un comportement du même type que pour $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$. Par contre le cas de la configuration $^*\text{SiO}_3$ bien connue, appelée centre E' dans la silice amorphe thermique et qui est une raie fine de 3 G est très différent du signal RPE observé dans $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (raie très large).

V.4.3.2 RPE et ordre chimique local

Peut-on se servir des résultats de RPE pour argumenter en faveur du modèle de phases séparées ou du modèle de liaisons aléatoires ? Dans une publication de 1986⁽³⁸⁾ nous avons répondu oui en faisant un parallèle entre les résultats de RPE et de spectroscopie infrarouge. Actuellement et avec de nouveaux résultats, nous sommes conduits à plus de prudence.

Pour les deux séries à 430°C et à 320°C, toute raie trouvée avec g compris entre 2.0037 et 2.0048 est associée à une largeur ΔH_{pp} comprise entre 7.5 et 11G (tabl. 8). Les valeurs de g peuvent être expliquées par des configurations $^*\text{SiNSi}_2$, $^*\text{SiN}_2\text{Si}$ et $^*\text{SiOSi}_2$ mais cette dernière doit être écartée à cause d'une largeur ΔH_{pp} trop faible de 6 G (tabl. 8). D'autre part nous proposons des valeurs de g comprises entre 2.0008 et 2.0034 pour toutes les configurations croisées (tabl. 8), or dans les échantillons 3, 4, 5, 7, 17 et 18 nous n'avons pas de raie dont la valeur de g sont inférieure à 2.0037. Nous pourrions conclure que l'absence de raie autour de $g = 2.0025$ est la preuve de l'absence de configurations croisées de type $^*\text{SiONSi}$, $^*\text{SiO}_2\text{N}$ ou $^*\text{SiON}_2$ dans nos échantillons **donc** la preuve d'une ségrégation de phases $\text{SiO}_{x1}\text{H}_{z1}$ et $\text{SiN}_{y1}\text{H}_{z2}$ car le calcul statistique, valable dans le modèle de liaisons aléatoires, prévoit des poids statistiques importants pour ces configurations croisées (tabl. 4).

Tableau 8

Type de configuration	*SiSi ₃	*SiNSi ₂	*SiN ₂ Si	*SiN ₃
g calculé ⁽⁷¹⁾	2.006	2.0043	2.0034	2.0022
g expérimental	2.0055	-	-	de 2.0019 à 2.0029
ΔH_{pp} calculé ⁽⁷¹⁾ en Gauss	5	8.2	10.6	15.8
ΔH_{pp} mesuré en Gauss	4 à 7 selon densité de spins	9.3	11.3	12 à 19.8
Type de configuration		*SiOSi ₂	*SiO ₂ Si	*SiO ₃
g utilisé ⁽⁶⁸⁾		2.0037	2.0014	2.0008
ΔH utilisé ⁽⁶⁸⁾	5	6	7	3
Type de configuration	*SiONSi		*SiO ₂ N	*SiON ₂
Valeur de g que nous prévoyons	2.0014 < g < 2.0034		2.0008 < g < 2.0022	

Cela reviendrait à supposer que les spins sont créés de façon aléatoire sur les atomes de silicium, c'est-à-dire qu'on retrouve une densité de spins proportionnelle au poids statistique de chaque configuration. Nous pensons que cette hypothèse est inexacte car elle fait l'impasse sur toute considération énergétique pour la formation des liaisons ballantes.

Holzenkämpfer et al.⁽⁶⁸⁾ ont d'ailleurs montré que pour reproduire leurs résultats expérimentaux sur SiO_x avec le jeu de 4 raies du tableau 8 il était impossible d'attribuer à chacune d'entre elles le poids statistique correspondant aux configurations qu'elles impliquaient. En général, la raie SiO_3 , correspondant au centre E' de SiO_2 , doit être largement minimisée par rapport à son poids statistique et dans une moindre mesure SiO_2Si par rapport aux raies SiOSi_2 et SiSi_3 . Dans ces conditions, le fait de ne pas trouver de spins correspondant à une configuration **ne signifie pas** que cette configuration est absente du matériau mais signifie simplement qu'il est plus difficile de casser une liaison sur un atome de Si dans cette configuration comparativement à une liaison de Si disposée dans une autre configuration. De la même façon il est hasardeux de conclure que dans un matériau où domine un signal à $g = 2.0055$ (configuration SiSi_3) il se produit une ségrégation de phase avec du a-Si:H. Pour une raison que nous n'avons pas encore élucidée, dans nos matériaux, les liaisons libres sont situées préférentiellement dans des configurations SiNSi_2 et SiN_2Si pour la série préparée à 320°C , dans ces mêmes configurations et dans SiO_3 pour la série préparée à 430°C .

De la même façon que pour les vibrations infrarouge locales associées à SiH, l'étude des raies RPE ne permet pas d'argumenter en faveur d'un des 2 modèles d'ordre chimique en présence.

RÉFÉRENCES COMMUNES AUX CHAPITRES 3, 4 ET 5

- [1] W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932)
J. Chem. Phys. 3, 162 (1935).
- [2] F.L. GALEENER, Proc. "The Physics and Technology of Amorphous SiO₂"
Les Arcs, France, Juillet 1987, Plenum Publishing Company (à paraître).
- [3] A.C. WRIGHT, J. Non. Cryst. Sol 75, 15 (1985).
- [4] F. ORDWAY, Science 143, 800 (1964).
- [5] D.L. EVANS and S.V. KING, Nature, Lond. 212, 1353 (1966).
- [6] R.J. BELL and P. DEAN, Philos. Mag. 25, 1381 (1972).
- [7] D. HENDERSON, J. Non-Cryst. Sol. 16, 317 (1974).
D. HENDERSON and F. HERMANN, *ibid* 8-10, 359 (1972).
- [8] L. GUTTMAN, Bull Am. Phys. Soc. 22, 64 (1977).
- [9] P. STEINHARDT, R. ALBEN and D. WEAIRE, J. Non-Cryst. Sol. 15, 199 (1974).
- [10] W.Y. CHING in The Physics of MOS Insulators, eds. G. LUCOVSKY,
S.T. PANTELIDES and F.L. GALEENER, Pergamon, New-York, 63 (1980).
- [11] W.Y. CHING, Phys. Rev. B26, 6610 (1982).
- [12] M. NAKAMURA, Y. MOCHIZUKI, K. USAMI, Y. ITOH and T. NOZAKI,
J. Electrochem. Soc. 132, 482 (1985).
- [13] P.G. PAI, S.S. CHAO, Y. TAKAGI and G. LUCOVSKY, Proc. 32nd American Vacuum
Society Symposium, 1985, J. Vac. Sci. Tech. A4, 689 (1986)
- [14] P.N. SEN and M.F. THORPE, Phys. Rev. B15, 4030 (1977).
- [15] R.B. LAUGHLIN and J.D. JOANNOPOULOS, Phys. Rev. B16, 2942 (1977).
- [16] R.J. BELL, N.F. BIRD and P. DEAN, J. Phys. C1, 299 (1968).
- [17] R.J. BELL, J. Phys. C7, L265 (1974).
- [18] J.R. BANAVAR and J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. B28, 4716 (1983).
- [19] K. KULAS and M.F. THORPE, AIP Conf. Proc. No. 31, 251 (1976).
- [20] K. HÜBNER, A. LEHMANN, L. SCHUMANN in The Physics of MOS Insulators
eds. G. LUCOVSKY, S.T. PANTELIDES and F.L. GALEENER, Pergamon, New-York,
82 (1980).
- [21] A. LEHMANN, L. SCHUMANN and K. HÜBNER, Phys. stat. sol. (b) 117, 689
(1983).

- [22] A. LEHMANN, L. SCHUMANN and K. HÜBNER, Phys. stat. sol. (b) 121, 505 (1984).
- [23] YU. N. VOLGIN, G.P. DUBROVSKII and YU. I. UKHANOV, Sov. Phys. Solid State 17, 1089 (1975).
- [24] N. WADA, S.A. SOLIN, J. WONG and S. PROCHAZKA, J. Non-Cryst. Sol. 43, 7 (1981).
- [25] J.P. LUONGO, J. Electrochem. Soc. 130, 1560 (1983).
- [26] T. AIYAMA, T. FUKUNAGA, K. NIIHARA and K. SUZUKI, J. Non-Cryst. Sol. 33, 131 (1979).
- [27] M. MISAWA, T. FUKUNAGA, K. NIIHARA, T. HIRAI and K. SUZUKI, J. Non-Cryst. Sol. 34, 313 (1979).
- [28] G. LUCOVSKY, J. YANG, S.S. CHAO, J.E. TYLER and W. CZUBATYJ, Phys. Rev. B28, 3234 (1983).
- [29] C. CHAUSSAT, E. BUSTARRET and A. DENEUVILLE, proc. 11th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semic, Rome, septembre 1986. J. Non-Cryst. Sol. 77-78, 917 (1985).
- [30] G. LUCOVSKY, J. YANG, S.S. CHAO, J.E. TYLER and W. CZUBATYI, Phys. Rev. B28, 3225 (1983).
- [31] E. BUSTARRET, M. BENSOUDA, M.C. HABRARD, J.C. BRUYERE, S. POULAIN and S.C. GUJRATHI, à paraître.
- [32] G. LUCOVSKY, Solid-State Com. 29, 571 (1979).
- [33] M.H. BRODSKY, M. CARDONA and J.J. CUOMO, Phys. Rev. B16, 3556 (1977).
- [34] G.A.N. CONNELL and J.R. PAWLIK, Phys. Rev. B13, 787 (1976).
- [35] L. GENZEL and T.P. MARTIN, Surface Science 34, 33 (1973).
- [36] H. SHANKS, C.J. FANG, L. LEY, M. CARDONA, F.J. DEMOND and S. KALBITZER, Phys. Stat. sol. (b) 100, 43 (1980).
- [37] J.C. ROSTAING, Y. CROS, S.C. GUJRATHI and S. POULAIN, proc. 12th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Prague, Août 1987. A paraître dans J. Non-Cryst. Sol.
- [38] Y. CROS, D. JOUSSE, J. LIU and J.C. ROSTAING, Proc. 8th Int. Conf. on Non-Cryst. Semiconductors, Balatonzeplak, Hungary. J. Non-Cryst. Sol. 90, 287 (1987).
- [39] K. NAKAMOTO, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinated Compounds, John Wiley, 1978.
- [40] A.C. ADAMS, Sol. State Tech. 135 (1983).
- [41] STEIN and WEGENER, J. Electrochem. Soc. 124, 908 (1977).

- [42] W.A. LANFORD and M.J. RAND, J. Appl. Phys. 49, 2473 (1978).
- [43] M. CARDONA, Phys. Stat. Sol. (b) 118, 463 (1983).
- [44] D. JOUSSE, Thèse de Doctorat d'Etat USTMG, L.E.P.E.S., 1986 (non publié).
- [45] H. WATANABE, K. KATOH and M. YASUI, Jap. J. Appl. Phys. 21, L341 (1983).
- [46] A.C. ADAMS, F.B. ALEXANDER, C.D. CAPIO and T.E. SMITH, J. Electrochem. Soc. 128, 1545 (1981).
- [47] K.H. BECKMAN and N.J. HARRICK, J. Electrochem. Soc. 125, 819 (1978).
- [48] D. DONG, E.A. IRENE and D.K. YOUNG, J. Electrochem. Soc. 125, 819 (1978).
- [49] T.W. BARBEE, D.L. KEITH, L. NAGEL and W.A. TILLER, J. Electrochem. Soc. 131, 434 (1984).
- [50] A.M. GOODMAN in Physics of Semiconductors (1978). Int. Phys. Conf. Ser. N° 43, chapter 23, 805 (1979).
- [51] M. NAKAMURA, Y. MOCHIZUKI and K. USAMI, Solid State Com. 50, 1079 (1984).
- [52] P. PAN, L.A. NESBIT, R.W. DOUSE and R.T. GLEASON, J. Electrochem. Soc. 132, 2012 (1985).
- [53] W.G.M. van den HOEK, MRS Symposium on Plasma Processing, Palo-Alto, Cal. U.S.A., 1986, MRS Symp. Proc. Vol. 68, 335 (1986).
- [54] Y. CROS and J.C. ROSTAING, proc. E-MRS conference meeting, Strasbourg, 1986, Ed. G.G. Bentini, Les Editions de Physique, 77 (1986).
- [55] W.A.P. CLAASSEN, H.A.J.TH. van de POL, A.H. GOEMANS and A.E.T. KUIPER, J. Electrochem. Soc. 133, 1458 (1986).
- [56] 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, 832 (1987).
- [57] V.S. NGUYEN, W.A. LANFORD and A.L. RIEGER, J. Electrochem. Soc. 133, 970 (1986).
- [58] C.M.M. DENISSE, K.Z. TROOST, J.B. OUDE-ELFERINK, F.H.P.M. HABRAKEN and W.F. van der WEG, J. Appl. Phys. 60, 2536 (1986).
- [59] E.B. PRIESTLEY and P.J. CALL, Thin Solid Films 69, 39 (1980).
- [60] E.P.G.T. van de VEN, Solid State Tech. (avril 1981) 167.
- [61] A. HARTSTEIN and D.R. YOUNG, Appl. Phys. Lett. 38, 631 (1981).
- [62] R.S. ROSLER and G.M. ENGLE, Solid State Tech. (avril 1981), 172.
- [63] 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).
- [64] D.J. EAGLE and W.I. MILNE, Thin Solid Films 147, 259 (1987).

- [65] R.T. SANDERSON in Chemical Periodicity (Reinhold Publishing Corp., New-York, p. 16-56 (1960).
- [66] P.C. TAYLOR, J.F. BAUGHER and H.M. KRIZ, Chem. Rev. 75, 203 (1975).
- [67] L. KUBLER, R. HAUG, F. RINGEISEN and J.A. JAEGLE, J. Non-Cryst. Sol. 54, 27 (1983).
- [68] E. HOLZENKÄMPFER, F.W. RICHTER, J. STUKE and U. VOGET-GROTE, J. Non-Cryst. Sol. 32, 327 (1979).
- [69] N. ISHII, M. KUMEDA and T. SHIMIZU, Jap. J. Appl. Phys. 20, L673 (1981).
- [70] N. ISHII, M. KUMEDA and T. SHIMIZU, Solid State Com. 41, 143 (1982).
- [71] N. ISHII, S. OZORA, M. KUMEDA and T. SHIMIZU, Phys. Stat. Sol. (b) 114, K111 (1982).
- [72] D. JOUSSE, J. KANICKI, D.T. KRICK and P.M. LENAHAN, soumis à Appl. Phys. Lett.
- [73] D. JOUSSE, J. KANICKI, J. BATEY and Y. CROS, soumis à la Conférence SPIE "Spectroscopy Characterization Techniques for Semiconductor Technology III".

CHAPITRE VI
ABSORPTION OPTIQUE

VI. ABSORPTION OPTIQUE

VI.1 FORME DE LA DENSITÉ D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES ET DU COEFFICIENT D'ABSORPTION OPTIQUE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ET LES ISOLANTS AMORPHES

Dans les semiconducteurs et les isolants amorphes, c'est la persistance d'un ordre partiel qui est à l'origine de l'existence d'une structure de bandes. La forme de cette dernière est réglée par l'ordre topologique et compositionnel à moyenne distance.

La théorie montre que lorsque l'on introduit des fluctuations aléatoires d'amplitude suffisante dans un potentiel initialement périodique, des queues d'états localisés apparaissent au bord des bandes de conduction et de valence. La densité d'états a alors l'allure de la figure 1. La notion de bande interdite doit ici être précisée. Par exemple, les états localisés introduits dans le gap contribuent peu ou pas du tout à la mobilité des porteurs. On introduit, à $T = 0$ K, le concept de seuils de mobilité E_C^m et E_V^m séparant les

états "étendus" (porteurs quasi-libres) des bandes de conduction et de valence et les états localisés en bord de bandes. Les travaux théoriques menés ces dernières années ont porté surtout sur le matériau a-Si:H et ont cherché à modéliser l'allure de la densité d'états électroniques en présence de désordre pour rendre compte de la forme expérimentale du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie du photon^(15,16). La courbe $\alpha(h\nu)$ montre classiquement trois régions A, B, C (fig. 2). La région de basse énergie (A) met en jeu des transitions impliquant des niveaux profonds de la bande interdite. L'absorption est trop faible pour être accessible expérimentalement par des mesures de transmission/réflexion, mais peut être en partie mesurée par photodéflexion thermique (PDS : Photothermal Deflection Spectroscopy). La région de haute énergie (C) est associée à des transitions entre états étendus de bande à bande. Supposant que les bandes ont une forme parabolique en énergie, on peut calculer l'expression du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon. Avec l'hypothèse de transitions conservant le moment dipolaire, Cody⁽¹⁵⁾ propose la loi :

$$\left(\frac{\alpha}{h\nu}\right)^{\frac{1}{2}} = C' (h\nu - E_G(T)) \quad (59)$$

où C' est une constante

E_G est le pseudo gap optique, défini par référence à la forme parabolique des densités d'états étendus comme $E_G = E_C - E_V$ (fig. 1).

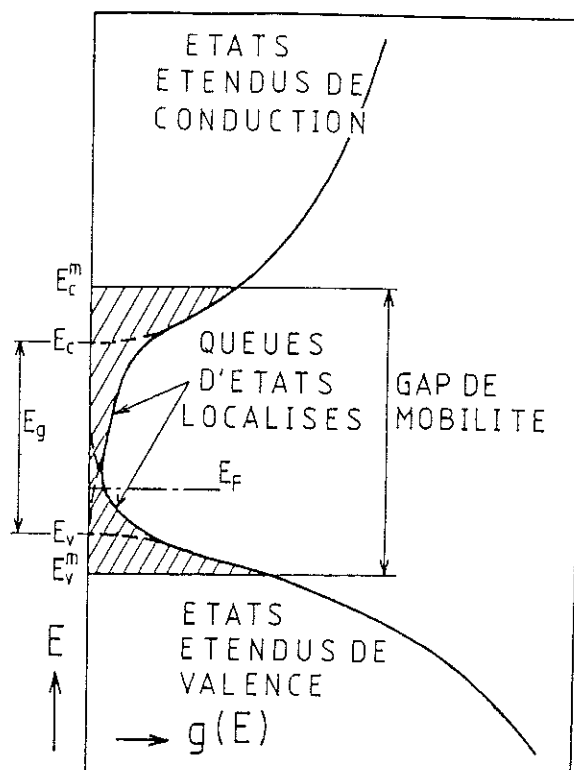


Figure 1 : Allure de la densité d'états électroniques d'un semiconducteur ou d'un isolant amorphe.

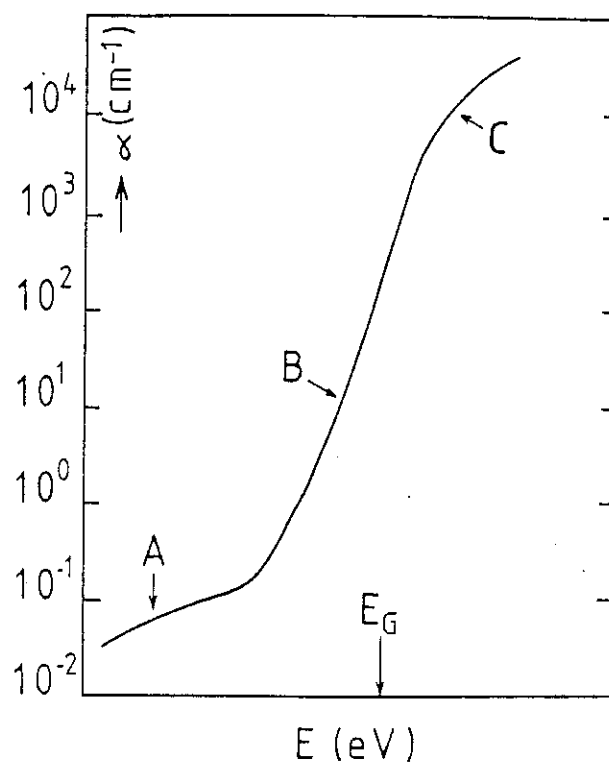


Figure 2 : Allure du front d'absorption optique d'un semiconducteur ou d'un isolant amorphe.

Pour des transitions conservant le vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$, Tauc⁽¹⁶⁾ obtient l'expression :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B (h\nu - E_G(T)) \quad (60)$$

où B est une constante,

$E_G(T)$ est le gap optique au sens de Tauc, avec $E_G = E_C - E_V$.

Nous utiliserons cette dernière expression qui est la plus employée par les expérimentateurs.

La région de moyenne énergie (B) du spectre est attribuée à des transitions entre états localisés de la queue de bande de valence et des états étendus de la bande de conduction, ou entre états étendus de la bande de valence et états localisés de la queue de bande de conduction. En fait nous supposons que, comme dans le cas de aSi:H, la queue de bande de valence est beaucoup plus large que la queue de bande de conduction. Pour SiO_x ce comportement a été prévu théoriquement par Ching⁽³⁶⁾ qui a calculé la densité d'états électroniques à partir de son modèle de structure quasi-périodique. Nous supposons donc que la région (B) est essentiellement associée à des transitions entre la queue de bande de valence et des états étendus de la bande de conduction.

La théorie assigne généralement une dépendance exponentielle en énergie à la densité d'états dans les queues de bandes. Le coefficient d'absorption suit alors la loi

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp \frac{h\nu - E_1}{E_0} \quad (61)$$

Le paramètre E_0 dépend du désordre thermique et structurel, alors que α_0 et E_1 en sont indépendants.

Le jeu de paramètres introduits par les relations (60) et (61) est d'un intérêt fondamental pour la description des semiconducteurs et isolants amorphes.

Le gap optique de Tauc E_G est obtenu par extrapolation à $\alpha = 0$ de la partie linéaire de la courbe expérimentale $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$.

Le gap optique est une donnée expérimentale très importante dans la mesure où il contrôle certaines propriétés utiles du matériau. Beaucoup de travaux se sont limités par le passé à la considération de cette grandeur, qui est une caractéristique significative du matériau

considéré, à tel point que certains auteurs l'ont utilisé, par exemple, pour prévoir la composition.

Le paramètre E_0 est également une caractéristique fondamentale des semiconducteurs et isolants amorphes, car il constitue une mesure du désordre topologique et compositionnel à moyenne distance, qui est relié à l'extension des queues de bandes. Or nous avons vu que la spectrométrie infrarouge ne nous renseigne pas sur ce désordre.

Nous allons chercher à corrélérer entre elles les évolutions des paramètres E_G , E_0 et du préfacteur B de la loi de Tauc (60). Nous examinerons ensuite comment ces paramètres varient avec l'incorporation respective des différents éléments Si, O, N, H composant nos matériaux.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie II de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier. Le corps du chapitre est constitué par la publication conjointe qui en est résulté.

Nous insistons sur le caractère original de ces mesures de transmission-réflexion sur des isolants. Les résultats d'absorption optique relatifs à la gamme spectrale située au-dessus de 5 eV sont en effet très rares à l'heure actuelle.

VI.2. PUBLICATION

A paraître dans Journal of Applied Physics.

OPTICAL PROPERTIES OF PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITED SILICON-OXYNITRIDE FILMS

Y. CROS, J.C. ROSTAING

Centre National de la Recherche Scientifique
Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides
associated with Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble
B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

J. PEISNER, G. LEVEQUE, C. ANCE

Laboratoire de Spectroscopie UV des Solides
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

ABSTRACT :

By transmission and reflection spectroscopy between 1.5 and 9.5 eV, at 300 and 100 K, we have obtained the absorption coefficient α of silicon oxynitride films grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition from gas mixtures of SiH_4 and N_2O at 430°C. IR, Electron Spin Resonance (ESR) and transport measurements have been performed previously on this samples of $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ known composition by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). The optical gap E_G , the slope B of Tauc's plot $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_G)$ and the reciprocal slope E_0 of the Urbach tail present strong correlation in $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ and SiN_yH_z films. Below a percolation limit for Oxygen, Nitrogen and Hydrogen incorporation in the a Si amorphous network, the relevant physical parameter for the composition is x in SiO_x , (y + z) in SiN_yH_z and (x + y + z) in $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. We thus find single curves for the variation with the composition of E_0 (the energy at which $\alpha = 10^4\text{cm}^{-1}$), E_0 and 1/B. Above the percolation composition the optical absorption below the principal absorption edge is dominated by defect states in the gap. According to ESR and ERDA measurements, the absorption shoulder between 7 and 8 eV may be explained by the presence of OH^- or O_3^+ diamagnetic centers in the insulator.

I INTRODUCTION

There is a growing interest for the deposition of thin film insulators at low temperature and particularly for Silicon Oxynitride prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) [1-7]. Regarding their applications in integrated circuit devices, these Oxynitrides may be preferred to PECVD Silicon nitrides because it is possible to reduce the mechanical stress by changing the Oxygen/Nitrogen concentration ratio. Most of the previous works give exhaustive description of the preparation conditions and chemical composition of the films together with values of refractive index and studies on IR spectroscopy and stresses. Some works deal with Electron Spin Resonance measurements (ESR) [2,7] and the information about the optical properties is scarce, with only optical transmission curves given for SiO_xN_y films prepared by reactive RF sputtering and not by PECVD [8]. For the $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ films with low incorporation of Nitrogen which are obtained when only two gases SiH_4 and N_2O are used for the PECVD, few properties [9,10,11] have been studied in some detail. We have measured near normal incident optical transmission and reflexion between 1.5 and 9.5 eV on a set of $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ films prepared by PECVD with SiH_4 and N_2O gases at 430°C. The chemical composition of these samples has been obtained by Elastic Recoil Detection Analysis with time of flight separation. The IR, ESR and dark conductivity measurements present some correlations and these results have been interpreted, for an Oxygen content x of the order of 1, with a model of a segregated material in two insulating phases of $\text{SiO}_x\text{H}_{z1}$ and $\text{SiN}_y\text{H}_{z2}$ [12,13,14].

II EXPERIMENTAL

The optical absorption coefficient is obtained by transmission and reflection spectroscopy of films deposited on fused silica (pursil K) or CaF_2 substrates. In the visible and near ultra-violet range (1.5 - 5.5 eV), we performed measurements in an optical cryostat while data were recorded using a computed assisted spectrophotometer built around a Jobin Yvon HRS₂ monochromator. We have verified with a Beckman

UV 5240 apparatus that the diffuse reflectance is negligible. In the UV range, between 5 and 9.5 eV, we have employed a Romand-Vodard-type normal incidence vacuum monochromator with a hydrogen discharge source and a deuterium lamp.

Optical transmission T and reflection R of the total bi-layer system were registered at every wave lengths together with the Transmission T_s and the reflection R_s of the bare substrate. With highly transparent substrate materials, $R_s^2 \ll 1$, the true values of the transmission T_0 and reflection R_0 of the layers are given by :

$$T_0 = \bar{T} [1 + R_x (1 - \bar{R})] \quad (1) \quad \text{and} \quad R_0 = \bar{R} - \bar{T}^2 R_s \quad (2)$$

and the absorption coefficient α (cm^{-1}) is deduced by :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log} \left(\frac{T_0}{1 - R_0} \right)$$

where d (cm) is the layer thickness.

In the transparent region ($\alpha < 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$), interferences arise and α values have been computed only from transmission extrema.

III RESULTS

In Table 1 are summarized the main physical properties that we already know about our samples prepared under conditions previously described [13,14] : chemical composition, thickness, refractive index at $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ and the nature of the substrate used for the optical measurements. The depth profile of the Si, O, N and H atoms has been found to be uniform. Samples n° 1 and 2, close to SiO_2 exhibit low Nitrogen and Hydrogen incorporation (around 4 %) ; when x is below 1.2, we observe higher incorporation of N and H, around 10 % (Fig. 1). The N content is maximum for samples n° 3 and 4 and decreases for samples 5 and 6 ; the H content decreases slowly from n° 3 to 5. For samples 6 and 7, of same composition but very different thickness, not yet measured by ERDA, we have obtained the chemical formula by extrapolation of curves of Fig. 1 for Si, O and N and from our IR measurements for the H content. This composition must thus be handled with some care.

Since as structural disorder introduces energy levels in the forbidden gap of amorphous semiconductors and insulators, band tail state densities appear extending into the gap. The electron states belonging to these tails are localized and the electron states above and below the mobility edges of respectively the conduction and valence bands are in extended states. The electronic transitions between extended states of the bands correspond to a strong optical absorption. Cody proposes, for this absorption, a linear law of the type [15] :

$$\left(\frac{\alpha}{h\nu} \right)^{1/2} = c' (h\nu - E_G(T)) \quad (3)$$

where $E_G(T)$ is the optical pseudo-gap but we prefer, because it is commonly used by the experimentalists, to use Tauc's linear relationship [16] :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_G(T)) \quad (4)$$

The difference between these two relationships comes from two different starting points for the theoretical calculation, constant momentum matrix elements for (4) instead of constant dipole moment in (3) [15].

The electronic transitions between localized states in the valence band and extended states in the conduction band and between the extended states of the valence band and the localized tail states of the conduction band correspond to the exponential part of the absorption, the Urbach tail [15], following the law :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp \frac{h\nu - E_1}{E_0} \quad (5)$$

where α_0 and E_1 are independent of thermal and structural disorder [15] : E_0 , in eV, is a parameter depending on the temperature and on the structural disorder. Following the conclusions found in a-Si:H, we suppose that in our samples, the valence band tail is much wider than the conduction band one and that E_0 describes essentially the exponential associated with the valence band tail.

A - The optical pseudo-gap E_G

Fig. 2 exhibits Tauc's plots of our results at 300 K. The values of E_G , E_{04} (the energy at which $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$) and of B , the prefactor in equation 4, are summarized in Table II. There is a small influence of the temperature on E_G and B and we verify, as in crystalline and amorphous semiconductors, the decrease of the optical gap with increasing temperature. For our insulator, this red shift does not exceed 50 meV between 100 and 300 K to be compared to 90 meV for a-Si:H.

In the few optical results published on SiO_x [17] and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ [10] insulators with known composition, we have only the E_{04} values. In order to compare these results with our measurements and because it is hazardous to deduce E_G from E_{04} , we choose to work with E_{04} . In Fig. 3, we represent the E_0 and E_{04} variations versus the oxygen content x for SiO_x prepared by evaporation [17] (not containing N and H atoms) and for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ films prepared by PECVD at 280°C [10] (N and H atomic per cent not measured). In this diagram, we observe that E_{04} increases very smoothly, with x increasing, for SiO_x . This increase is more pronounced with respectively samples of Ref. [10] and our samples.

With very near chemical composition (Table I), sample n° 1 has an optical absorption remaining high deep in the gap and sample 2 presents a very sharp principal edge with $E_G = 7.8 \text{ eV}$ and a well-defined step of intermediate absorption, at $\alpha = 2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, between 7 and 8 eV.

B - The prefactor B of the Tauc's law

Values of coefficient B of equation (4) are given in Table II. In Fig. 2, we observe that the curves for samples 3, 4, 5 and 6 converge to the same point below the horizontal axis and we can write for all these samples :

$$(\alpha \text{ hv})^{1/2} = B (\text{hv} - 1.3) - 640 \quad (6)$$

which corresponds to the linear relation between E_G and $1/B$ shown in Fig. 4 and described by the law :

$$E_G = 1.3 + 640/B \quad (7)$$

It is striking that for SiN_yH_z samples prepared by PECVD [18,19], we find (Fig. 4) a linear law :

$$E_G = 0.9 + 600/B \quad (8)$$

In both cases, the gap widens while B decreases.

For x around 2 (sample 2), B values are again to around $800 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ as normally found in SiO_2 .

C - The Urbach tail

In order to understand what are the respective influences on the disorder of adding O or N or H atoms, it is interesting to study carefully the E_0 coefficient of the Urbach tail with the composition. In Fig. 5, we report $\log \alpha$ versus the energy for our samples, the reciprocal slope of the linear part of these curves below $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ gives the value of E_0 (Table II). For samples 3, 4, 5 and to a lesser extent 6, the curves converge at the same point with $\alpha_0 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ and $E_1 = 1 \text{ eV}$ in equation (5). The same is observed for the Silicon nitride films of Ref. [19], for which $\alpha_0 = 40 \text{ cm}^{-1}$ and $E_1 = 1.5 \text{ eV}$. In Fig. 6, we plot the E_{04} values versus E_0 for our samples with $x < 1.2$ and for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, SiN_yH_z and SiO_x samples of respectively Ref. [10,19 and 17]. In Ref. [17], authors have only given the slope value $\Delta E / \Delta \log \alpha$ at E_{04} which is higher than E_0 . In our oxynitride samples, we find that E_0 is between $0.76 \Delta E / \Delta \log \alpha$ and $0.84 \Delta E / \Delta \log \alpha$ at E_{04} , the values used for E_0 of SiO_x are thus the values of Ref. [17] multiplied by 0.8. We observe linear portions of curves with smoothly increasing slope with the equations :

$$E_{04} = 1.3 + 5.5 E_0 \quad (9) \text{ for } \text{SiN}_y\text{H}_z \text{ and with some dispersion for } \text{SiO}_x$$

$$E_{04} = 1.4 + 6.1 E_0 \quad (10) \text{ for } \text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z \text{ of Ref. [10]}$$

$$E_{04} = 1.6 + 6.9 E_0 \quad (11) \text{ for our } \text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z \text{ films.}$$

For x around 2, for sample 2, it is not possible to attribute the absorption shoulder to a tail, but we find that the slope of the step has a value (84 meV) comparable to that is measured in thermal SiO_2 (80 meV). For sample n° 1, the very large absorption below the main absorption edge is not an Urbach tail and may be related to defect states present in the gap.

IV DISCUSSION

A - Situation below the percolation composition

We have to explain simultaneously the variation of the optical gap, of the B parameter and of the order parameter E_0 with the composition. Theoretical works on amorphous SiO_x generally emphasize on the gap opening and try to reproduce the optical gap variation with the Oxygen content x .

Assuming that Si-Si and Si-O bonds are randomly distributed in SiO_x and using the effective medium approximation, Zuthr [20] has calculated the E_0 variation with x reported in Figs. 3 and 7. Martinez et al. [21] have performed a cluster-Bethe-lattice calculation of the electronic structure of a- SiO_x . They found that the top of the valence band decreases smoothly in energy with increasing concentration in Oxygen, changing abruptly to the SiO_2 position for $x > 1.5$ together with a smooth variation of the conduction band minimum. The electronic structure is governed by intermediate range order and a chain of about ten Si atoms already reproduces the top of the valence band corresponding to an infinite chain. The breaking of long Si chains due to the increase of Oxygen in the SiO_x alloy occurs at $x \approx 1.4$. The theoretical variations of E_0 predicted by this model describes the experimental results obtained with SiO_x . Carius et al. [9] have calculated the gap opening with increasing x by the reduction in the overlap of the states associated with Si-Si bonds when Oxygen bridges are formed ; this model gives the theoretical curve reported in Figs. 3 and 7. None of these models try to deal with the absorption tail and the calculated absorption curves in Ref. [9] are far from yielding the

observed absorption tail, the calculated E_0 values being much greater than the experimental values.

A common mechanism seems to arise from the compared variations of E_G , B and E_0 with composition in SiO_x , SiN_yH_z and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ below the percolation values of these families of materials. For example, the strong and comparable evolution of B with the composition means that the incorporation of Oxygen or Nitrogen in the amorphous Silicon matrix acts in a similar way on the valence band densities of states in $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ and SiN_yH_z films. This result must be compared with what is observed in $\text{a-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ alloys for which the value of B remains constant, at $750 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$, close to the value reported for a-Si:H [22]. In these materials, the addition of Germanium (or Carbon) simply reduces (widens) the pseudo-gap by an downwards (/upwards) shift of the conduction band without modification of the valence band. In Oxynitride and Nitride films, the decrease of B with increasing O and N incorporation leads to the alteration of the upward part of valence band. With addition of Oxygen (Nitrogen) in the a-Si:H matrix, Si-Si bonding and anti-bonding states governing the value of a-Si:H gap are replaced by the corresponding Si-O (Si-N) bridging states which are Oxygen (Nitrogen) non bonding lone-pairs. These lone-pairs lie at lower energy level than the remaining Si-Si bonding states. So the main physical result of the Oxygen and Nitrogen incorporation is the decrease of the number of Si-Si bonding states governing the edge part of the valence band. This leads to a reduction of the density of states N_{CV} appearing in the expression of the valence band parabolic density of states [15] (and consequently a reduction of the B value) and to a smooth shift of the valence band downwards.

Another question to solve is to elucidate what is the action of the incorporation of Hydrogen in these materials. For slight variations in growth conditions, Abe et al. [23] have calculated the variation of the a-Si:H optical gap with a law describing the red shift of the gap :

$$E_0(\Gamma) = -9.10 \Gamma + E_x \quad (12)$$

where Γ is the disorder parameter related to E_0 and where E_x (the Urbach focus) is the direct optical gap of the ordered virtual crystal introduced in the theory. This law signifies that all the $\log \alpha$ curves converge in some way to this E_x energy value. This theory describing the reduction of E_G when E_0 increases that is with the increasing incorporation of H obviously cannot be invoked for our results which exhibit a blue shift of E_G when E_0 increases. Furthermore, we know unambiguously the role of Hydrogen in Silicon Nitride and Silicon Oxynitride ; a strong shift of the optical gap to higher energy with increasing Hydrogen content is experimentally observed in both SiN_yH_z and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ films [8]. Thus we conclude that the incorporation of O, N and H, all resulting in a decrease of the number of Si-Si bonds acts in the same way and that the relevant physical parameter to compare all these insulators is not the Oxygen or Nitrogen content, as generally chosen in the literature, but is x for SiO_x , $(y + z)$ for SiN_yH_z and $(x + y + z)$ for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. The variation of E_0 versus these total relative composition parameters is given in Fig. 7. Of course the accuracy of a comparison may be weakened by the following facts : first, we worked using E_0 instead of the extrapolated optical gap E_G , second, the E_0 values for the Silicon Nitrides are extracted from curves of Ref. [19] with a significant error, last the 0.8 corrective factor used to obtain E_0 values of SiO_x from the slope of $\log(\alpha)$ at $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ is approximative. In spite of this unfavorable situation, it is striking to observe the tendency to a single curve in Figs. 7, 8 and 9 plotting respectively the variation of E_0 , E_G and $1/B$ with the composition.

In conclusion, for a total relative composition of the order of 1.5 for x or $(x + y)$ or $(x + y + z)$, there exists a single curve, to the first order, for the variation of E_0 , E_G and $1/B$ with the composition. With a low value of incorporation of Nitrogen, as it is the case for our Oxynitrides samples, we also find a comparable result for the variation of refractive index versus the composition. It is shown Fig. 10 where we plotted the refractive indexes of our samples and those for SiO_x prepared by RF sputtering and by LPCVD at high temperature [24] (SIPOS).

The available theories describe only the main tendencies for gap opening but fails to describe accurately the variation of the gap and of the Urbach tail. We need some new calculations taking into account, besides the influence of Oxygen, that of Nitrogen and Hydrogen atoms.

We have shown convincing optical experimental results of the difficulty to separate, below the percolation value of the composition, the effect of Oxygen or Nitrogen incorporation ; we conclude that it is not possible to decide, from the optical measurements only, which of the two models in discussion for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ is valid : the random bond model or the model we have previously proposed [14] of a material segregated in two insulating phases of $\text{SiO}_x\text{H}_{z1}$ and $\text{SiN}_y\text{H}_{z2}$.

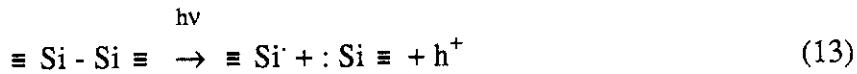
B - Situation above the percolation composition

The conclusions of the previous discussion are not valid when the total concentration of O, N and H atoms exceed the percolation value at which long chains of Si-Si bonds vanish. Si-O and Si-N lone pairs replace the Si-Si bonding states in the upper valence band part and the band shifts with the increasing Oxygen or Nitrogen content explaining the stiff increase of E_G up to the final values of 8.2 and 4.6 eV for, respectively, non-hydrogenated amorphous SiO_2 and Si_3N_4 . In order to understand the very contrasted absorption curves obtained for samples n° 1 and 2, it is no longer possible to put forward only structural and compositional disorder leading to Urbach tails. Near $x = 2$, the optical absorption is very sensitive to the presence of defect states in the gap.

IR spectroscopy quantitative results are the following : samples n° 1 and 2 contain respectively $3.5 \cdot 10^{21}$ and $3.2 \cdot 10^{20}$ O-H bonds (cm^{-3}) ; $4.2 \cdot 10^{20}$ and $1.9 \cdot 10^{21}$ N-H bonds (cm^{-3}) and no Si-H bonds [25]. From ESR measurements, we have found respectively no signal and $4 \cdot 10^{17}$ (cm^{-3}) E' centers at $g = 2.0008$ for samples n° 1 and 2 [14]. Using a $\text{Al/SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{c-Si}$ MIS structure, we have observed a linear current-electric field characteristic indicating hopping transport up to respectively $5 \cdot 10^5$ V/cm and

$3 \cdot 10^6$ V/cm and with respectively $2.9 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $1.8 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ conductivities [14].

We will now discuss what defects might be taken into account to explain our absorption curves. O-H bonds, even to high concentration, have been found to be uncorrelated with the optical absorption [26] and cannot explain our results. N-H bonds do not give rise to gap states in Silicon Nitride [27] and as, from sample n° 1 to n° 2, we observe important decreasing absorption simultaneously with a strong increase of the N-H concentration, we propose that in $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, there is also no N-H gap states. Moreover, our ESR results exclude, as a tentative explanation, all the defects of the Vacancy-bridge model giving specific ESR signals. Recalling that we have only observed E' centers generally associated with a 5.8 eV optical absorption, we need, in order to explain our results, diamagnetic defects without ESR signature. We therefore rule out the peroxy radical $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ [28] (also called dry oxygen hole center) and the non-bridging Oxygen hole center $\equiv \text{Si-O}\cdot$ [29] (a hole trapped in a pure $2p\pi$ orbital of a single Oxygen bonded to a single Silicon) because these two defects give rise to a large (130 Gauss) ESR signal centered at $g = 2.009$ not seen here. Griscom [29] proposes that Si-Si bonds, the Oxygen vacancies, give rise in SiO_2 to a 7.4 eV optical absorption. For sample n° 2, with $x = 1.94$, it would be possible that the following mechanism occur during the plasma deposition process :



This would simultaneously explain the absorption step between 7 and 8 eV and the E' centers measured by ESR. The $:\text{Si}\equiv$ group resulting of this reaction is a diamagnetic trapped electron center associated with a 2.0 eV absorption. Then it is important to know whether it is possible to find some significant Si-Si bond concentration in our samples.

The ERDA measurements yield the absolute concentration (cm^{-3}) (Si), (O), (N) and (H) of the atoms and IR spectroscopy gives bonds concentrations (cm^{-3}) (O-H), (N-H) and (Si-H). If all the bonds are fulfilled, we can write the relation between

valences (4, 3, 2, and 1 of Si, N, O, and H atoms) and the bond concentrations [30,13,25] :

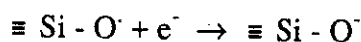
$$4 \text{ Si} = 2 (\text{Si-Si}) + (\text{Si-O}) + (\text{Si-N}) + (\text{Si-H}) \quad (14)$$

$$3 \text{ N} = (\text{Si-N}) + (\text{N-H}) \quad (15)$$

$$2 \text{ O} = (\text{Si-O}) + (\text{O-H}) \quad (16)$$

$$\text{H} = (\text{Si-N}) + (\text{O-H}) + (\text{N-H}) \quad (17)$$

Running such a numerical calculation with our experiments results, we do not find any Si-Si bond in samples n° 1 and 2 where it is rather probable that all the O and N atoms cannot satisfy their own valence by bonding with Silicon. Owing to the fact that it is thermodynamically more favorable to form Si-O and Si-N than Si-Si bonds, it is not reasonable to ascribe our results to the presence of Si-Si bonds. It is also possible that an electron would be trapped at the site of the non-bridging Oxygen hole centre $\equiv \text{Si-O}^\cdot$ following the mechanism [29] :



But the diamagnetic group is thought to create states within the gap, higher than the 1.9 eV of O_1^0 but certainly not as high as 7 eV.

Finally, two defect states remain as a plausible explanation of our results : first, the OH^- negatively charged group, not seen by ESR, proposed by Mott [32] and Appleton [33] to explain defect tails in Silica ; second, the chemically stable, diamagnetic, O_3^+ over coordinated Oxygen site proposed by Robertson [31,34] in his valence alternation defect scheme. The Coulombic tail of the O_3^+ center produces a shallow state giving rise to a 7.4 - 8 eV absorption.

Presently, without experimental results allowing a choice (we are just beginning transport properties measurements), we propose the following alternative explanation. Diamagnetic OH^- (or O_3^+) defects centers explain the absorption step between 7 and 8 eV in sample 2. In this sample, the number of Oxygen atoms in excess are not sufficient to completely passivate the few Silicon dangling bonds (E' centers). In sample 1, the excess of Oxygen atoms increases, the E' centers disappear, the number of OH^- (or O_3^+) states grows up and produces the large absorption around 7 and 8 eV.

We have not found, at the moment, any satisfying explanation for the large defect tail of sample n° 1 between 3 and 7 eV. It is obviously correlated with the degradation of the transport properties observed in sample n° 1 compared to sample n° 2, among which the lowering of the limit electric field for the linear hopping regime ($5 \cdot 10^5$ V/cm instead of $3 \cdot 10^6$ V/cm) and the lowering of the breakdown voltage. We need results from conductivity and photoconductivity measurements to conclude on this issue.

V CONCLUSION

Up to large concentration values, the introduction of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen atoms in an amorphous Silicon network have a weak influence on the broadening of the optical gap. This is because below the percolation composition, over which long Si-Si bond chains become cut, the gap widening is controlled by the energy difference between Si-Si bonding and anti-bonding states. If we use the correct physical composition parameter, x or $y + z$ or $x + y + z$, to compare such different insulating materials as SiO_x , $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ and SiN_yH_z we obtain for these three families common curves describing respectively the variation of the optical gap, the inverse of the prefactor of Tauc's law B , and the width of the Urbach tail versus the composition. It would be very interesting to perform optical absorption UV measurements on $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ samples prepared by PECVD with SiH_4 , N_2O and NH_3 gases and incorporating more Nitrogen than in our Oxynitride films. Presently, some new theoretical developments are needed to describe quantitatively these simultaneously behaviours. Two competitive models are proposed to describe the Oxynitride samples prepared by PECVD. One is a two separated phase model with two distinct $\text{SiO}_x\text{H}_{z1}$ and $\text{SiN}_y\text{H}_{z2}$ insulating zones [3,13,14,35] and the second considers this material as consisting of an atomic mixture in which a particular Silicon atom is bonded to O as well as N in a random bond model [7]. Unlike authors who claimed that from UV-visible reflection, these films behave like a mixture of two insulating phases [35], we conclude from our optical absorption studies that there are not

enough differences between O and N influence on optical properties to rule out one of these models from absorption measurements only.

Above the percolation composition the random bonding model is valid and the optical absorption is dominated, below the principal absorption edge by defect states in the gap. The confrontation between IR, ESR and conductivity results leads to explain our absorption curve by the presence of charged OH^- or O_3^+ diamagnetic centers. Further results on a second set of samples and from other measurements such as transport and UV photoconductivity experiments are needed to confirm these propositions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank S. Poulin of Département de Génie Electrique of Ecole Polytechnique de Montréal and S.C. Gujrathi of the Laboratoire de Physique Nucléaire of Université de Montréal for performing the ERDA measurements ; D. Jousse of Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES-CNRS, Grenoble) for running the ESR measurements and F. Ferrieu, Centre National des Télécommunications (CNET, Meylan) for giving us access to Ellipsometer.

Special thanks are devoted to E. Bustarret (LEPES-CNRS, Grenoble) for stimulating and valuable discussions.

REFERENCES

1. V.S. Nguyen, Proc. Electrochem. Soc., San Francisco Meeting, Ed. V.J. Kapoov, 453 (1983). Electrochem Soc. 10 south Main Street Pennington NJ. 08534 U.S.A.
2. V.S. Nguyen, W.A. Lanford, A.L. Rieger, J. Electrochem. Soc. **133**, 970 (1986).
3. W.A.P. Claassen, H.A.J. van der Pol, A.H. Goemans, J. Electrochem. Soc. **133**, 1458 (1986).
4. A. Hashimoto, M. Kobayashi, T. Kamijoh, H. Takano, M. Sakuta, J. Electrochem. Soc. **133**, 1464 (1986).
5. C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude Elferink, F.H.P.M. Habraken, J. Appl. Phys. **60**, 2536 (1986).
6. C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, M. Hendriks, J. Appl. Phys., J. Appl. Phys. **60**, 2543 (1986).
7. C.M.M. Denisse, J.F.M. Janssen, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, to be published in J. Appl. Phys.
8. D. Schalch, A. Scharmann, R. Wolfrat, Thin Solid Films **124**, 301 (1985).
9. R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkämpfer, J. de Physique, **C4-42**, 1025 (1981).
10. R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkämpfer, J. Stuke, J. Appl. Phys. **52**, 4241 (1981).
11. D.J. Eagle, W.I. Milne, P.E. Barden, Proceeding European Materials Research Society - Dielectric layers in semiconductors, Strasbourg (France) Ed by G.G. Bentini - Les éditions de Physique BP 112, 91944 Les Ulis Cedex (France), 71 (1986).
12. Y. Cros, Proc. Int. Coll. on Plasmas and Sputtering, Antibes (France) Ed. by Société Française du Vide, 19 rue du Renard 75004 Paris, 203 (1985).
13. Y. Cros, J.C. Rostaing, Proceeding European Materials Research Society - Dielectric layers in semiconductors, Strasbourg (France), Ed. by G.G. Bentini, Les éditions de Physique BP 112, 91944 Les Ulis Cedex (France), 77 (1986).
14. Y. Cros, D. Jousse, J. Liu, R.C. Rostaing, Proc. Int. Conf. on Non-Crystalline Semiconductors'86, Balatonzeplak (Hungary), J. Non-Crystal. Solids **90**, 287 (1987).

15. G.D. Cody, Semiconductors and Semimetals, **21**, Part B, 11 (1984), copyright by Academic Press Inc 24/28 Oval Road , London NW1 - 7DX..
16. J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, J. Tauc Editor, 175 (1974). Plenum Publish. Company 4a Lower John Street - London W1R 3PD.
17. E. Holzenkämpfer, F.W. Richter, J. Stuke, U. Voget-Grote, J. Non-Crystal. Solids **32**, 327 (1979).
18. E. Bustarret, E. Morgado, submitted to Solid State Comm.
19. A.J. Lowe, M.J. Powell, S.R. Elliott, J. Appl. Phys. **59**, 1251 (1986).
20. G. Zuther, Phys. Stat. Sol. **59**, K109 (1980).
21. E. Martinez, F. Yndurain, Phys. Rev. **B24**, 5718 (1981).
22. A. Skumanich, A. Frova, N.M. Amer, Solid State Comm. **54**, 597 (1985).
23. S. Abe, Y. Toyazawa, J. Phys. Soc. Jap. **50**, 2185 (1981).
24. T.W. Barbee, Jr. Douglas, L. Keith, L. Nagel, W.A. Tiller, J. Electrochem. Soc. **131**, 434 (1984).
25. Y. Cros, J.C. Rostaing, accepted at 12th Intern. Conf. on amorphous and liquid Semiconductors, Praha (August 1987). To be published in J. Non. Crystal . Solids.
26. J.E. Shelby, J. Appl. Phys. **50**, 3702 (1979).
27. J. Robertson, M.J. Powell, Appl. Phys. Lett. **44**, 415 (1984).
28. M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel, J. Non-Crystal. Solids **32**, 313 (1979).
29. D.L. Griscom, J. Non-Crystal. Solids **73**, 51 (1985).
30. C. Chaussat, E. Bustarret, J.C. Bruyère, R. Groleau, 14th European Sol. State Devices Research Conf. 85, Physica **129B**, 215 (1985).
31. E.P. O'Reilly, J. Robertson, Phys. Rev. **B27**, 3780 (1983).
32. N.F. Mott, The Physics of SiO₂ and its Interfaces, S.K. Pantelides Ed., 1 (1978). Pergamon Press Inc. Maxwell House - Fair view Park-Elmford, New-York 10513.

33. A. Appleton, T. Chiranjivi, M. Jafaripour-Chazvini, The Physics of SiO₂ and its Interfaces, 94 (1978). Pergamon Press Inc. Maxwell House - Fair view Park-Elmford, New-York 10513.
34. J. Robertson, J. Phys. C : Sol. Stat. Phys. **17**, L221 (1984).
35. W.G.M. van der Hoek, Materials Research Society Symposium on Plasma Processing, Palo Alto (1986), **6**, 335 (1986).

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1 : Number (cm^{-3}) of Silicon (+), Oxygen ($\blacktriangle$), Nitrogen (o), Hydrogen ($\bullet$) and total ($\blacksquare$) atoms as a function of Oxygen content x in $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.
- Fig. 2 : Tauc's plot $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus the energy at 300 K for our set of $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ PECVD samples. Curve 6 is issued from sample 6 and 7.
- Fig. 3 : Compositional variation of E_0 or E_G . (o) E_G , present work ; ($\bullet$) E_0 , present work ; ($\blacksquare$) E_0 , PECVD $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, Ref. 10 ; ($\blacktriangle$) E_0 , evaporated SiO_x , Ref. 17 ; (solid) E_0 , theoretical model of Ref. 20 ; (dashed) E_0 , theoretical model of Ref. 9.
- Fig. 4 : Variation of the optical gap E_G versus the inverse of the B coefficient of the Tauc's law ; ($\bullet$) present work ; (x) PECVD SiN_yH_z , Ref. 18 ; (+) PECVD SiN_yH_z , Ref. 19.
- Fig. 5 : Optical absorption edge of PECVD $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Curve 6 is issued from samples 6 and 7.
- Fig. 6 : Variation of E_0 with the disorder parameter E_0 . Results of present work (o) ; PECVD $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, Ref. 10 ($\blacksquare$) ; PECVD SiN_yH_z , Ref. 19 (+) ; evaporated SiO_x , Ref. 17 ($\blacktriangle$).
- Fig. 7 : Variation of E_0 with the chemical relative content x for SiO_x , Ref. 17 ($\blacktriangle$) ; ($y + z$) for SiN_yH_z , Ref. 19 (+) ; ($x + y + z$) for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, present work ($\bullet$). Curves represent theoretical models of Ref. 20 (solid) and Ref. 9 (dashed).
- Fig. 8 : Variation of the Urbach tail E_0 with the chemical relative content x for SiO_x , Ref. 17 ($\blacktriangle$) ; ($x + y$) for SiN_yH_z , Ref. 19 (+) ; ($x + y + z$) for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, present work ($\bullet$).
- Fig. 9 : Variation of the inverse of the B coefficient of the Tauc's law with the chemical relative content ($x + y$) for SiN_yH_z , Ref. 19 (+) and ($x + y + z$) for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, present work ($\bullet$).
- Fig. 10 : Refractive index, as determined by ellipsometry, correlated with Oxygen concentration for SiO_x films formed by reactive sputtering (Ref. 24) ($\blacktriangle$) ; for SiO_x

formed by CVD-SIPOS (Ref. 24) (x) and correlated with Oxygen + Nitrogen + Hydrogen concentration for $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, present work (●).

Table I - The film composition, thickness, refractive index and nature of substrate

Sample n_o	Chemical composition $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$				Atomic per cent composition				Thickness Å	Refractive index (at 6328 Å)	Nature of substrate
	x	y	z	Si	O	N	H				
1	2.06	0.09	0.18	0.3	0.62	0.03	0.05		2280	1.46	Fused silica (SiO_2)
2	1.94	0.17	0.12	0.31	0.60	0.05	0.04		3300	1.49	CaF_2
3	1.19	0.37	0.41	0.34	0.40	0.12	0.14		3100	1.59	SiO_2
4	0.85	0.32	0.32	0.40	0.34	0.13	0.13		3100	1.79	SiO_2
5	0.70	0.24	0.25	0.46	0.32	0.11	0.11		2450	1.94	SiO_2
6	0.40	0.11	0.20	0.58	0.23	0.07	0.12		1500	2.2	SiO_2
7									40000		SiO_2

Table II - Optical pseudo-gap E_G , Energy E_0 at which $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, Slope B of the Tauc's law and disorder parameter E_0

Sample n°	Temperature K	E_G eV	E_0 eV	B $\text{cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$	E_0 meV
1	300		4.9		large defect tail
2	300	7.8	7.0	800	84
3	300 100	3.56 3.62	4.27 -	275 275	367 -
4	300 100	2.87 2.91	3.31 -	385 390	272 -
5	300 100	2.54 2.58	2.83 -	465 475	246 -
6	300 100	2.27 2.32	2.44 -	770 780	124 -
a-Si:H ^a sputtered	300	1.7 to 1.8		600 to 700	120 to 100
a-Si:H ^b PECVD	300	1.76		676	62

Samples prepared in LEPES-CNRS-Grenoble by D. Jousse^a and F. Valentin^b

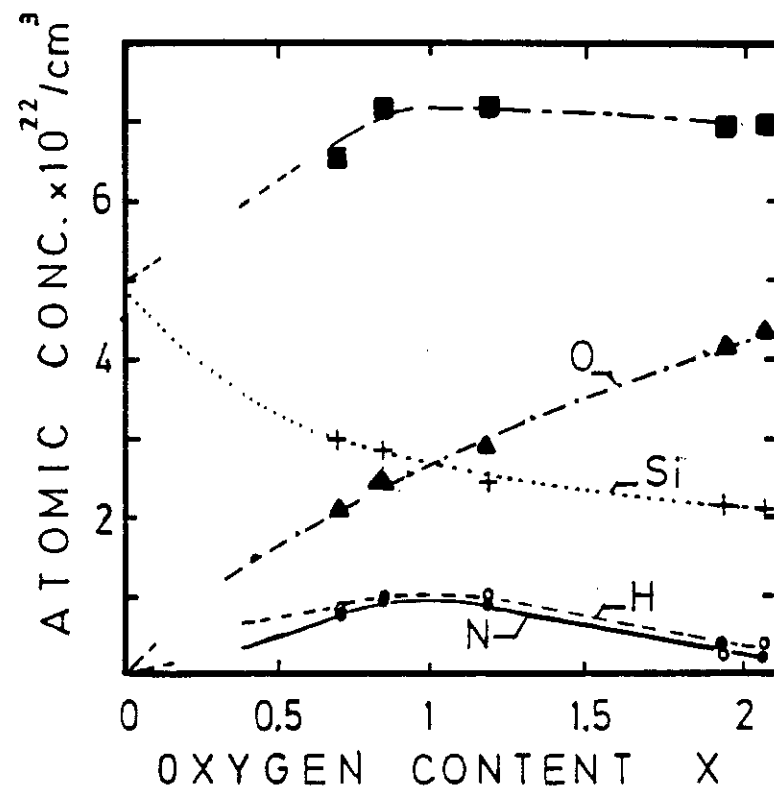


FIGURE 1

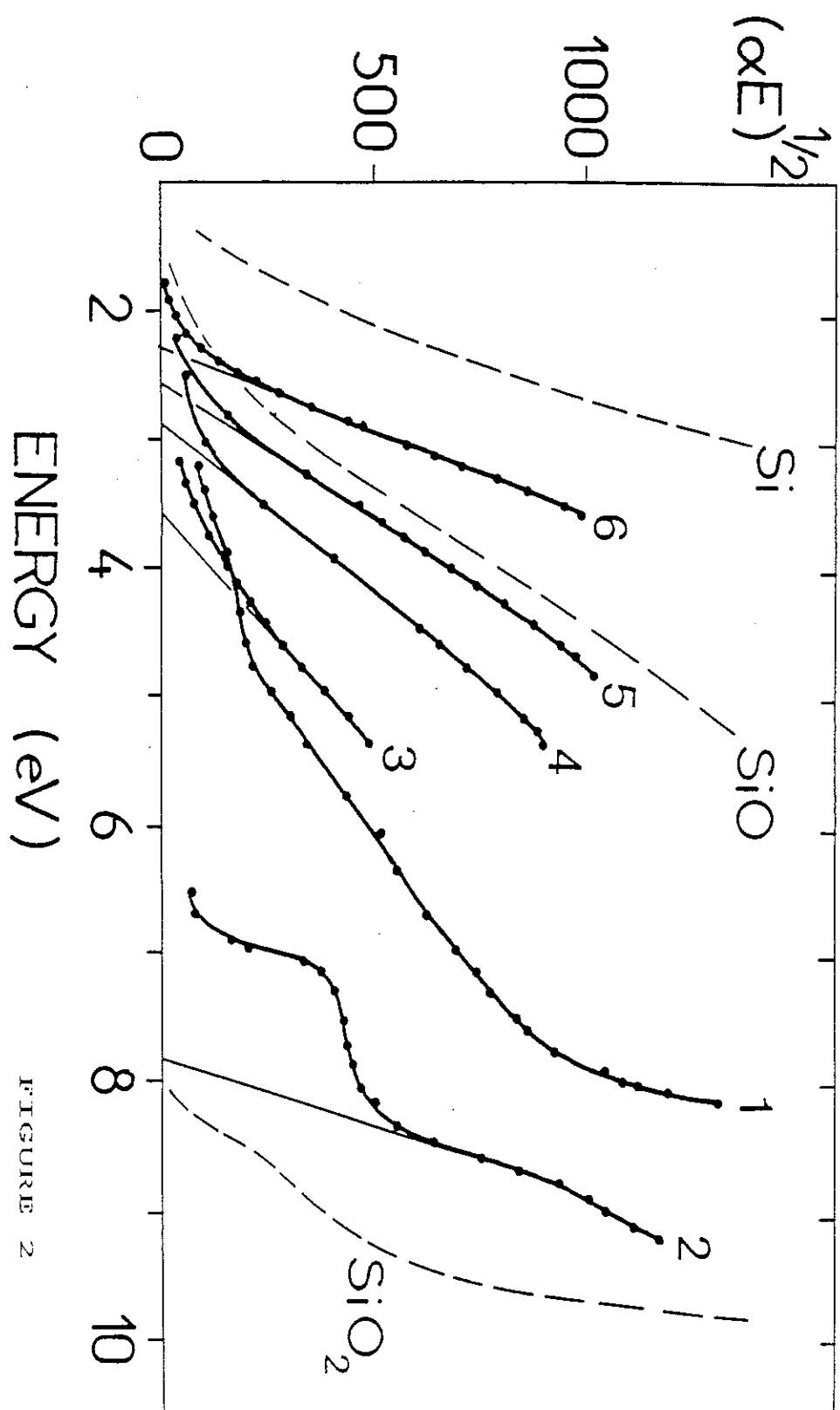


FIGURE 2

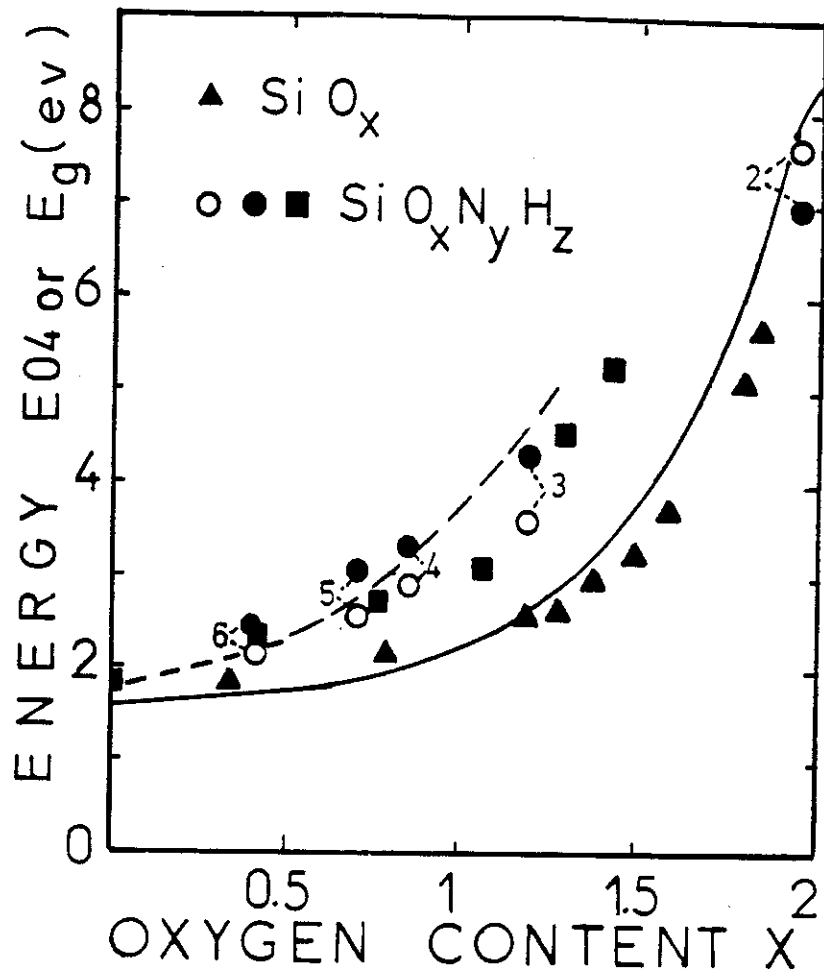


FIGURE 3

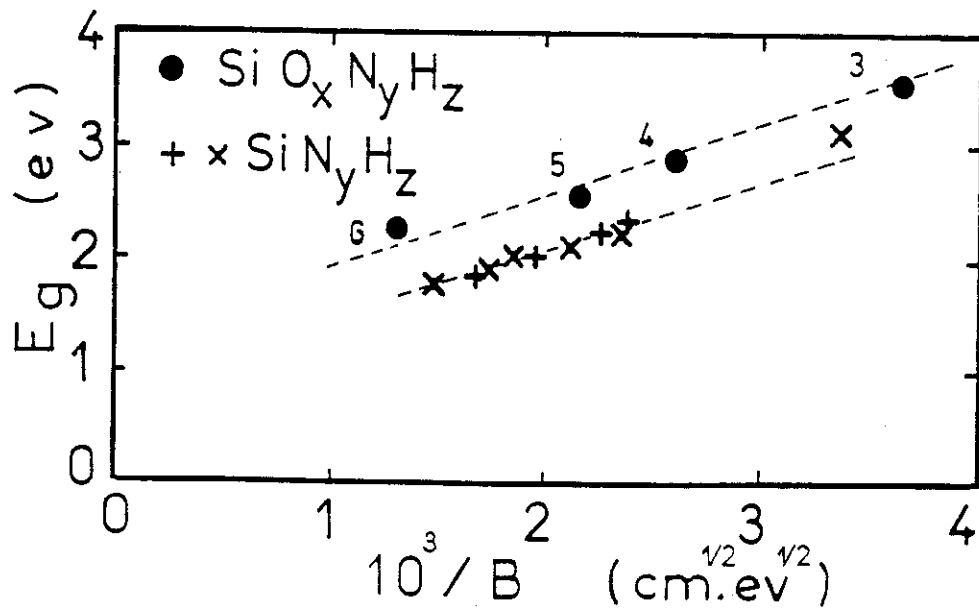


FIGURE 4

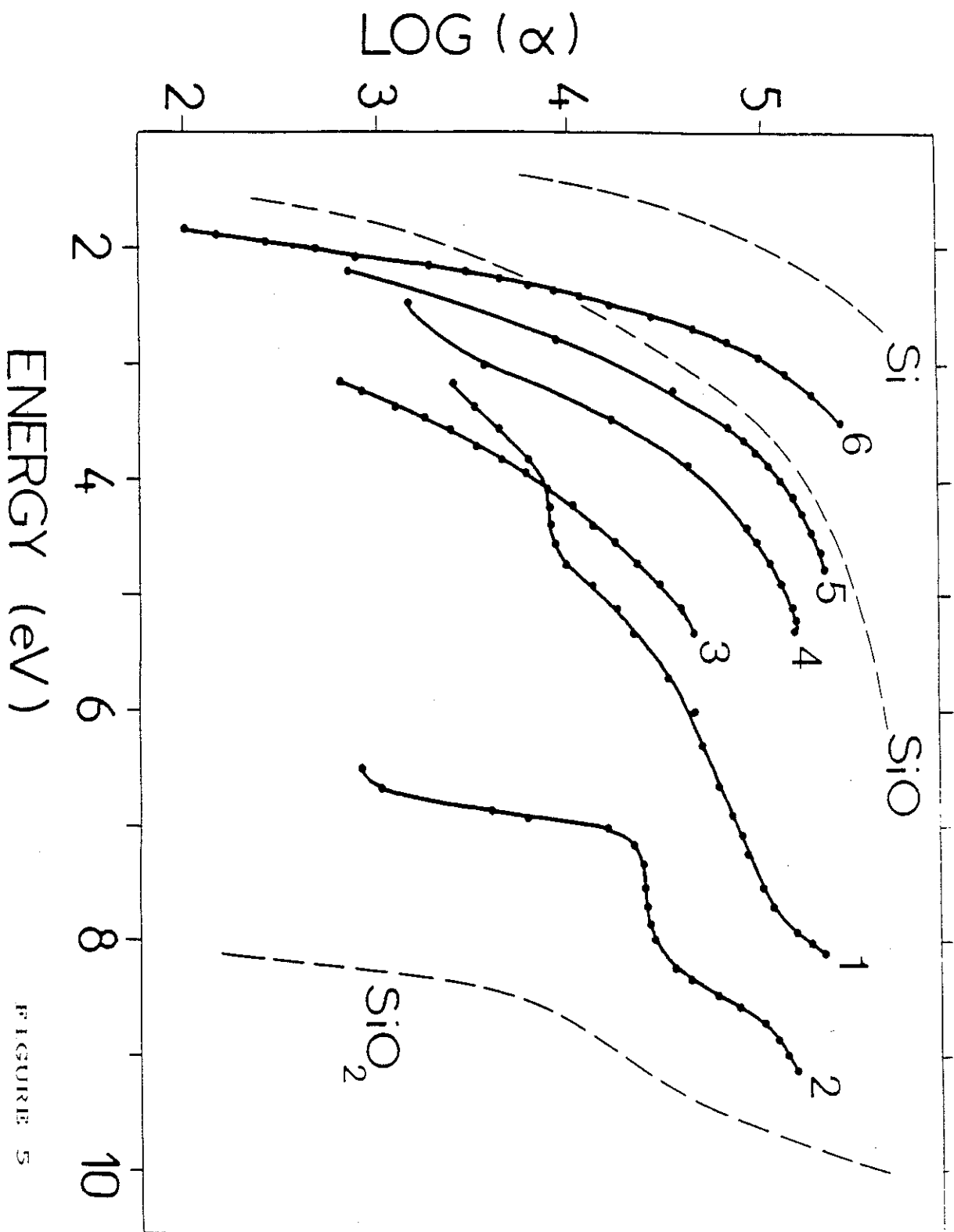


FIGURE 5

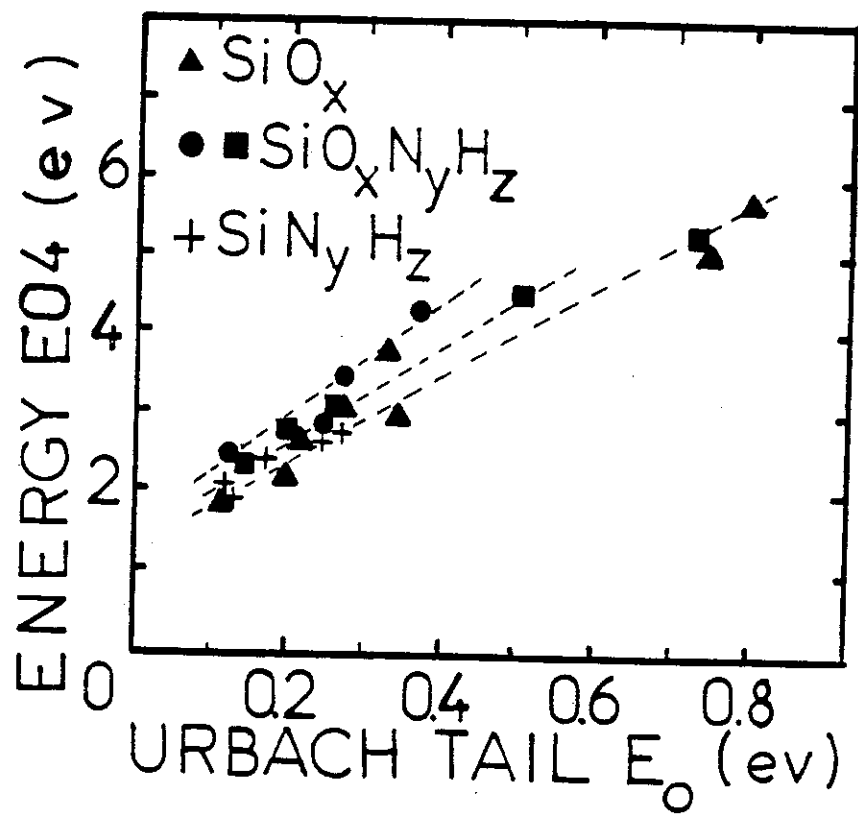


FIGURE 6

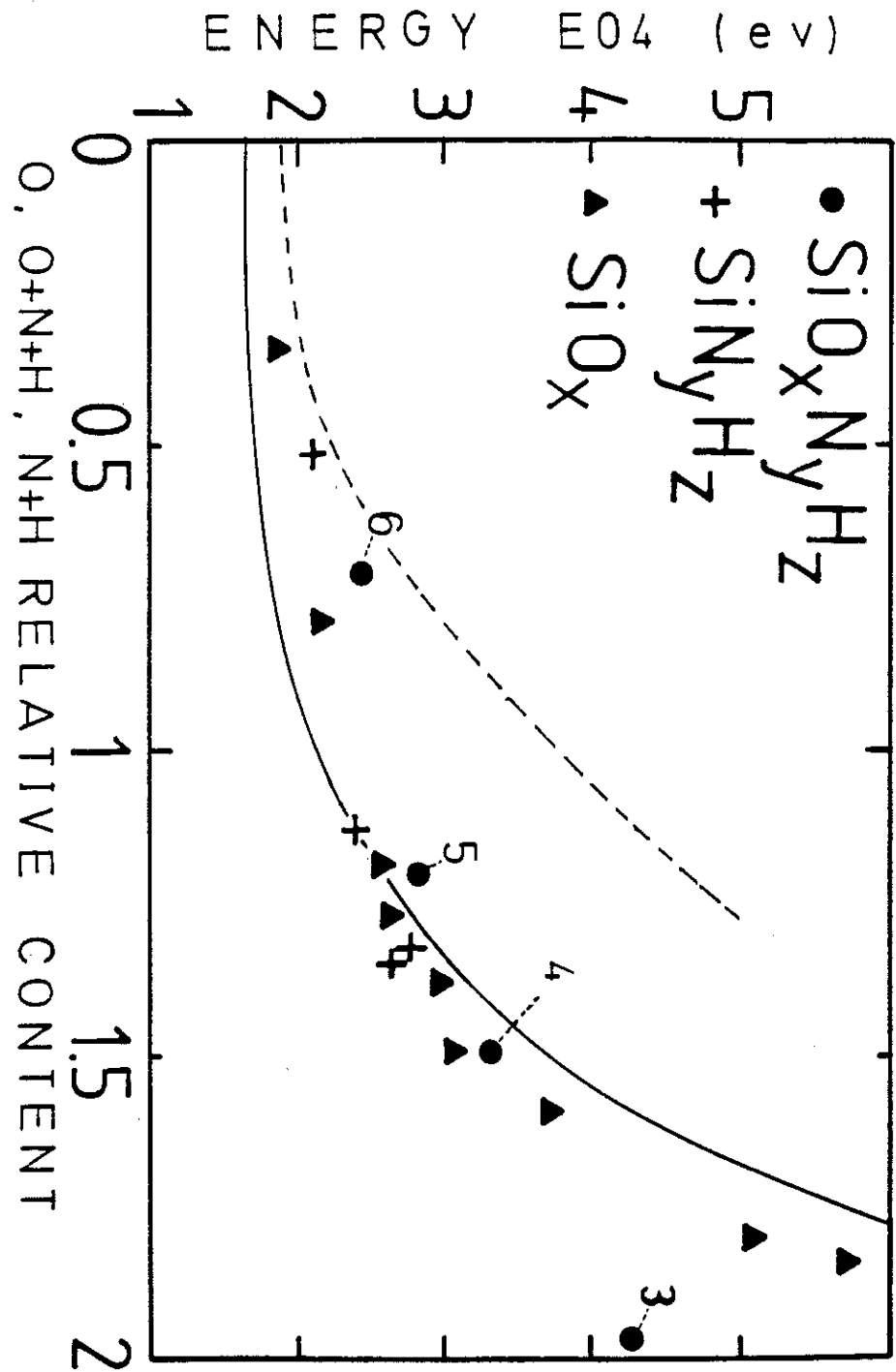


FIGURE 7

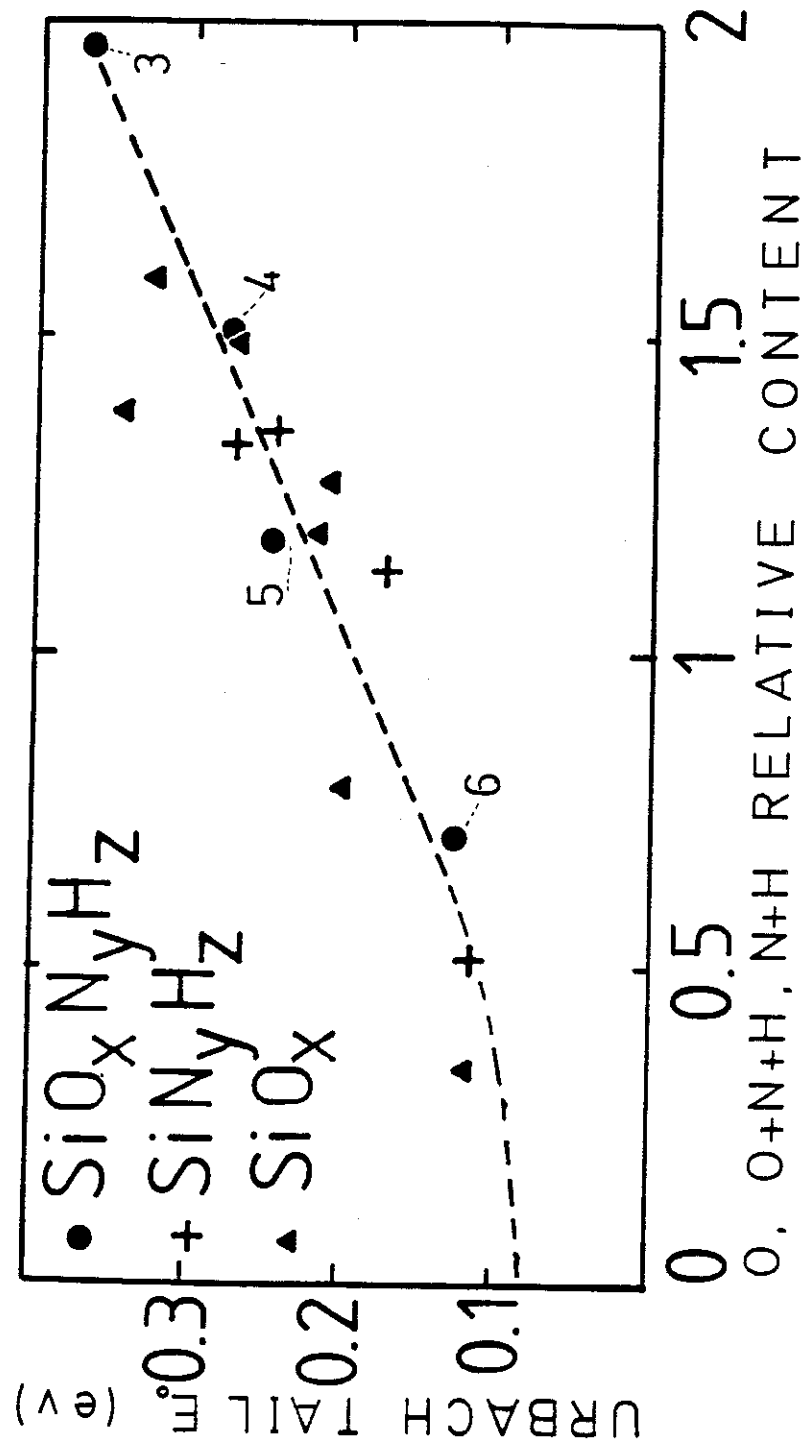


FIGURE 8

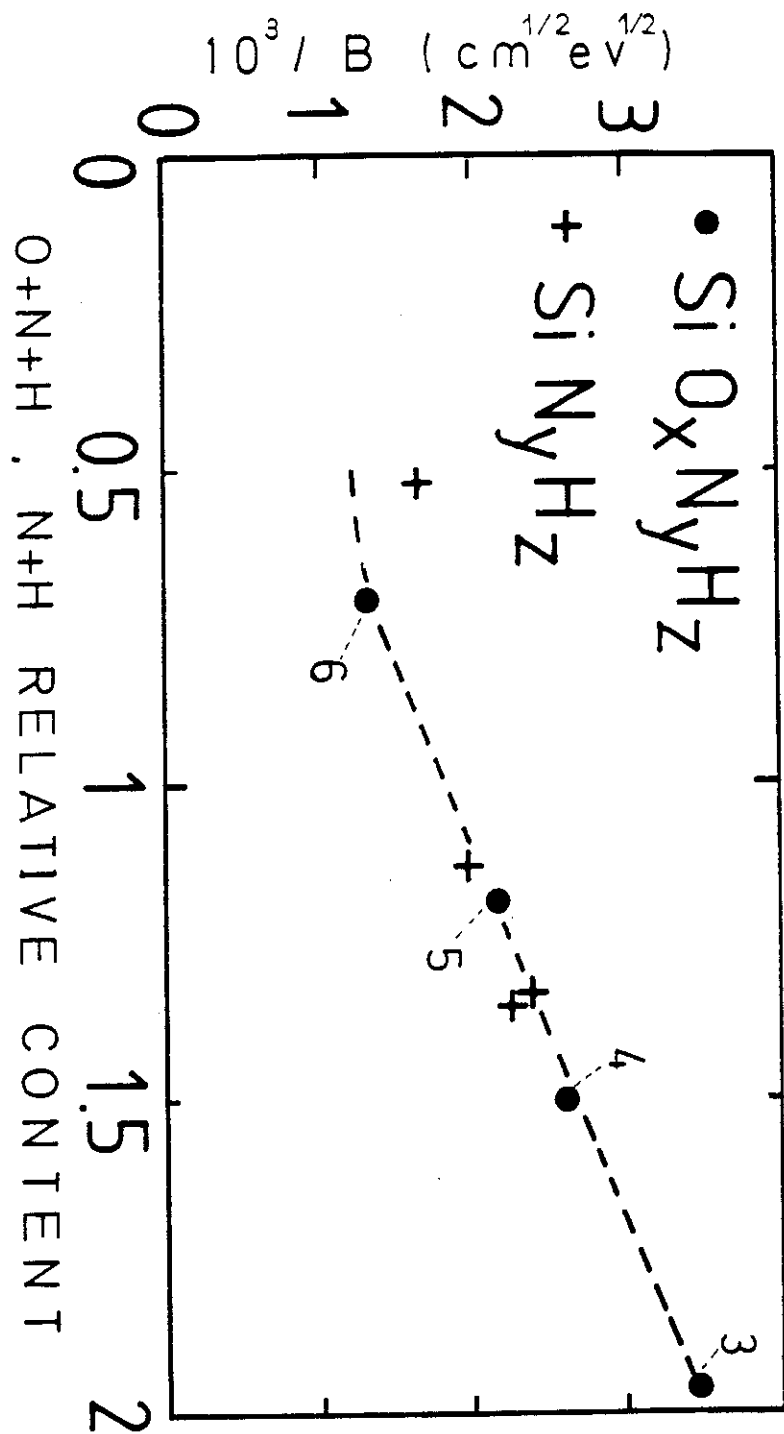


FIGURE 9

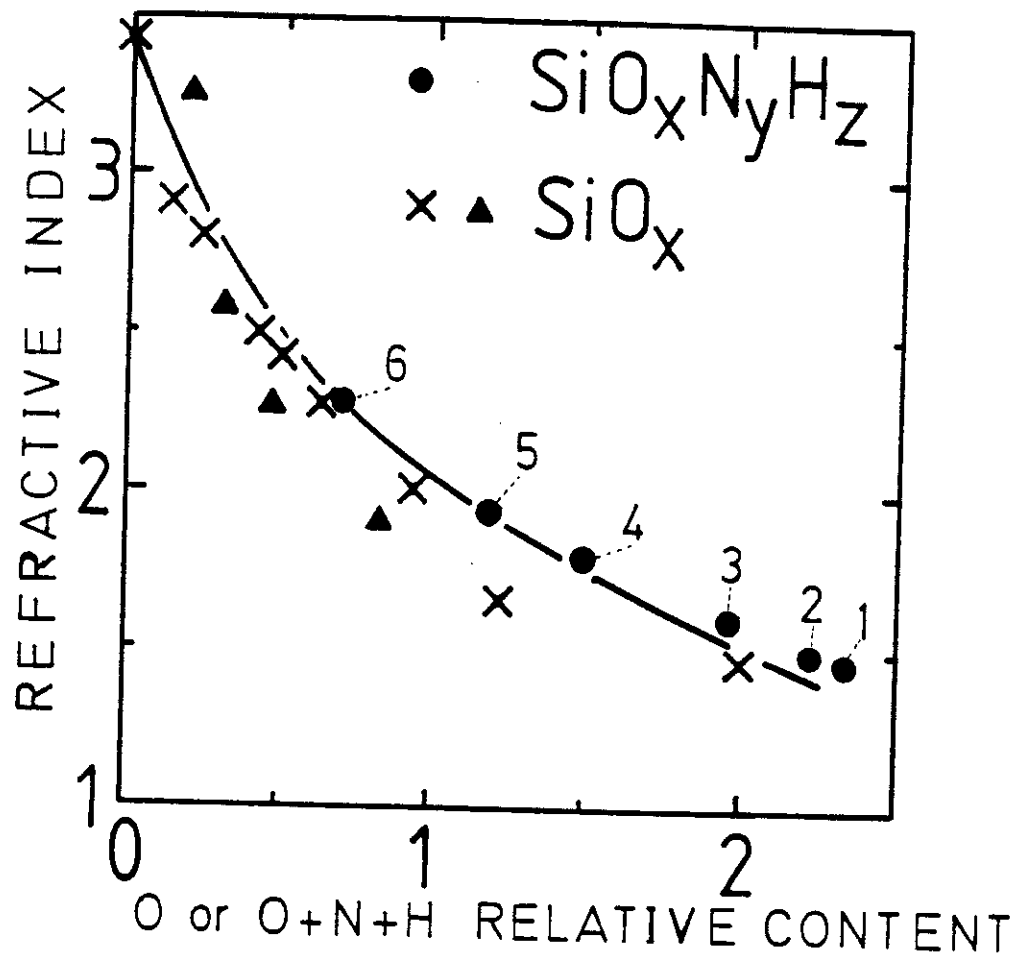


FIGURE 10

VI.3 COMMENTAIRES SUPPLÉMENTAIRES

VI.3.1 Le gap optique E_G

Tout d'abord nous observons que l'évolution du gap optique est bien corrélée avec les mesures de composition. En particulier il est certain que les oxydes faiblement nitrurés préparés avec les 2 gaz SiH_4 et N_2O contiennent des liaisons Si-Si. Dans les oxynitrures préparés avec les 3 gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 , lorsque l'incorporation d'oxygène décroît, les liaisons Si-O sont remplacées essentiellement par des liaisons Si-N et non par des liaisons Si-Si⁽⁵⁾. On s'attend dans ce cas à ce que le gap optique E_G évolue entre 5.5 eV (Si_3N_4) et 8.2 eV (SiO_2). Pour nos matériaux nous trouvons pour x assez petit des valeurs de gap nettement inférieures à 5.5 eV à partir de l'échantillon 3 ($x = 1.19$) (tableau II de la publication).

VI.3.2 Le paramètre d'ordre E_0

Nous revenons à présent sur l'intérêt de ce paramètre pour la caractérisation du désordre.

Les calculs ab initio de structure électronique dans les solides amorphes ont été jusqu'ici peu nombreux. Ils sont généralement menés sur des modèles formels simplifiés^(9,20,21,37) et non sur de véritables modèles de structure⁽³⁶⁾. En conséquence ces calculs reproduisent correctement l'ouverture du gap de SiO_x ou SiN_y lorsque x (resp.y) augmente, mais ils ne rendent pas compte de l'effet du désordre topologique puisque celui-ci n'est pas pris en compte dans les hypothèses de départ. Il reste beaucoup à faire sur le plan théorique pour mieux comprendre l'influence du désordre topologique et compositionnel, et c'est ce qui fait l'intérêt de la possibilité que nous avons mise en évidence, d'obtenir des informations partielles à partir de la seule considération du paramètre E_0 .

VI.3.3 Essai de modélisation phénoménologique pour l'évolution de notre structure électronique

Considérons une transition électronique entre un état étendu de valence et un état étendu de conduction. Le coefficient d'absorption est donné par⁽¹⁵⁾ :

$$\alpha h\nu = K \int_0^{h\nu} g_v(-E) g_c(h\nu - E) dE \quad (62)$$

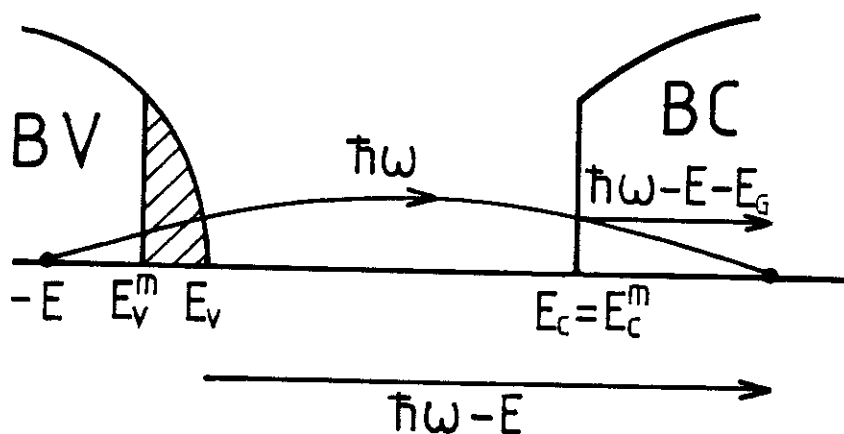


Figure 3 : Schéma énergétique d'une transition électronique entre états étendus de bande à bande.

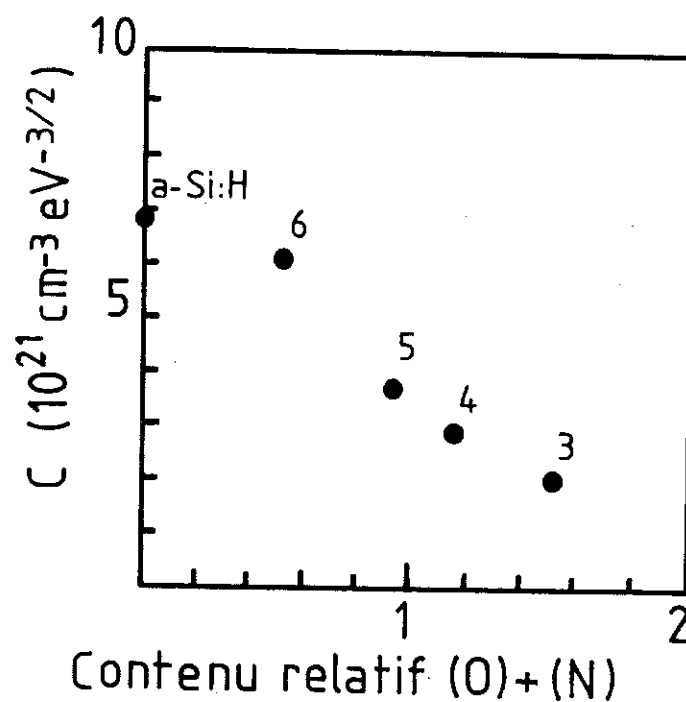


Figure 4 : Variation du préfacteur C de la densité d'états parabolique de valence (formule 63) en fonction du contenu relatif d'oxygène et d'azote $x+y$ de nos matériaux.

Nous supposons des densités paraboliques en énergie, l'origine étant prise en E_V (fig. 1) :

$$g_v(-E) = CE^{1/2} \text{ pour } |E| > E_V - E_V^M \quad g_v(-E) = 0 \text{ pour } |E| < E_V - E_V^M \quad (63)$$

$$g_c(E) = C(E - E_G)^{1/2} \quad (64)$$

(nous négligeons la queue de bande de conduction : $E_C^M = E_C$)

En portant (63) et (64) dans (62), on calcule finalement :

$$\alpha h\nu = K C^2 \frac{\pi}{8} (h\nu - E_G)^2 \quad (65)$$

Comme d'autre part d'après (60) :

$$\alpha h\nu = B^2 (h\nu - E_G)^2$$

$$\text{on a } B = C \left(\frac{K\pi}{8} \right)^{1/2}$$

Nous supposons très grossièrement que l'élément de matrice de transfert K est le même pour tous nos échantillons et égal à celui de a-Si:H. Pour ce dernier :

$$C = 6.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-3/2}$$

$$B = 840 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$$

$$\text{d'où } K = 4 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^5 \text{ eV}^2$$

$$\text{et } \left(\frac{K\pi}{8} \right)^{-1/2} = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-5/2} \text{ eV}^{-1}$$

soit $C = 8 \cdot 10^{18} B$ avec les unités indiquées, ce qui permet de calculer C pour les différents échantillons avec les valeurs de B trouvées expérimentalement.

C est une estimation de la valeur de la densité d'états au seuil de mobilité. La fig. 4 montre l'évolution de C avec les paramètres de composition x , $x + y$ et $x + y + z$.

**RÉFÉRENCES SUPPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE VI PAR RAPPORT
À LA PUBLICATION**

- [36] W.Y. CHING, Phys. Rev. B26, 6633 (1983).
- [37] L. MARTIN-MORENO, E. MARTINEZ, J.A. VERGES and F. YNDURAIN,
Phys. Rev. B35, 9683 (1987).

CHAPITRE VII
CONDUCTIVITE EN COURANT
CONTINU A BAS CHAMP

VII. CONDUCTIVITÉ EN COURANT CONTINU A BAS CHAMP

VII.1 INTRODUCTION

VII.1.1 Intérêt de ces mesures

L'étude de la conductivité en courant continu pour de faibles champs électriques appliqués est une méthode d'investigation de la structure électronique. En effet cette conductivité fait intervenir des niveaux profonds de la bande interdite de l'isolant. On s'attend à des corrélations intéressantes avec les résultats d'absorption optique et de RPE par exemple.

VII.1.2 Etat des travaux dans ce domaine

Jusqu'ici, peu de mesures de transport ont été réalisées sur les oxydes ou les oxynitrures de silicium déposés à basse température. Dans la silice SiO_2 préparée par pulvérisation RF et recuite à 570 K, le courant à bas champ est considéré comme non mesurable à la température ambiante. Pour des champs plus élevés, le courant présente une caractéristique linéaire en $\text{Log}(J)$ en fonction de $E^{1/2}$. Pour des champs électriques compris entre $6 \cdot 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ et $1.2 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1(1,2)}$, une conductivité due aux ions N_a^+ a été observée au-dessus de 470 K avec une énergie d'activation de 1.1 eV⁽²⁾. Pour les matériaux oxydes et oxynitrures de silicium déposés à basse température par PECVD, les propriétés électriques à bas champ sont encore inconnues. Seule la silice riche en silicium a été étudiée par $I(V)$ en rampe dynamique pour des champs supérieurs à $5 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ c'est-à-dire des courants de plus 10^{-10} A correspondant à des caractéristiques du type Fowler-Nordheim précédant le claquage⁽³⁾. Récemment^(4,5,6) une amélioration significative des qualités électriques des isolants déposés a été obtenue avec de faibles vitesses de dépôt en diluant les gaz réactifs dans l'hélium. Cependant aucun résultat n'a été publié sur les propriétés de transport en champ électrique faible ou intermédiaire.

VII.2 EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

VII.2.1 Les problèmes à résoudre pour mesurer la conductivité en continu à bas champ dans les isolants

Il est généralement observé que lorsqu'un échantillon isolant est soumis à un échelon de tension, le courant qui en résulte décroît au cours du temps^(7,8). Mis à part le régime initial

de réponse capacitive des électrodes et du circuit de mesure, qui ne subsiste pas plus de quelques secondes, les courants à décroissance longue (quelques minutes à plusieurs heures) peuvent s'expliquer par des dérives ioniques transitoires et/ou un piégeage de charge électronique⁽⁷⁾. Pour obtenir le courant de conduction électronique "vrai", il faut faire la mesure de I à un instant suffisamment proche de l'origine pour que 1) les ions, s'ils existent, n'aient pas encore répondu au champ et 2) la charge électronique piégée soit encore négligeable. Mais il faut également s'affranchir du régime de charge capacitive.

D'autre part, nous allons avoir à mesurer des résistivités très élevées ce qui implique :

- de disposer d'un instrument capable de mesurer des courants extrêmement faibles ($< 5 \cdot 10^{-15} \text{A}$).
- d'adopter un montage expérimental élaboré pour assurer que tout le courant mesuré par cet instrument traverse effectivement l'échantillon, c'est-à-dire minimiser les courants de fuite, et également protéger le circuit de mesure des parasites extérieurs.

VII.2.2 Le dispositif expérimental

La résistivité de nos échantillons étant de loin supérieure à celle de l'air ambiant, l'enceinte de mesure est maintenue sous vide secondaire. Le câblage électrique entre l'enceinte et l'instrument de mesure est entièrement blindé et agencé avec le plus grand soin. Les courants sont mesurés par un électromètre digital programmable Keithley 617 relié par un bus IEEE 488 à un microordinateur Apple IIe qui assure le pilotage intégral des mesures, l'acquisition et le traitement des données. Le montage expérimental peut certainement être amélioré (étude plus poussée du blindage, cage de Faraday...) mais dans l'état actuel des courants inférieurs à $5 \cdot 10^{-15} \text{A}$ sont usuellement mesurés.

Les mesures sont effectuées sur des structures MIS. Notre matériau diélectrique est déposé sur un substrat de silicium monocristallin dopé n, avec face arrière dopée dégénérée n^+ par implantation ou épitaxie pour obtenir un bon contact ohmique. Des plots d'aluminium de $1000 \text{ \AA}$ d'épaisseur et de $0,55 \text{ mm}$ de diamètre sont déposés sur l'isolant par évaporation à travers un masque. Ils constituent les électrodes de grille.

Les échantillons sont montés sur des supports de céramique munis de contacts de sortie. L'un d'eux est relié électriquement à une plaque métallique disposée au centre du support, sur laquelle la face arrière de l'échantillon est collée à la laque d'argent. Les autres contacts de sortie sont connectés aux plots d'aluminium par des microfils. Des pattes

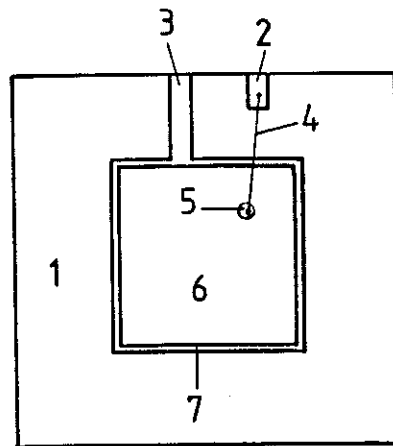


Figure 1 : Montage des échantillons en structure MIS pour les mesures de conductivité :

- 1 - plaque de céramique
- 2 - contact de sortie pour l'électrode de grille
- 3 - contact de sortie pour la face arrière
- 4 - microfil de connexion
- 5 - plot d'aluminium constituant l'électrode de grille

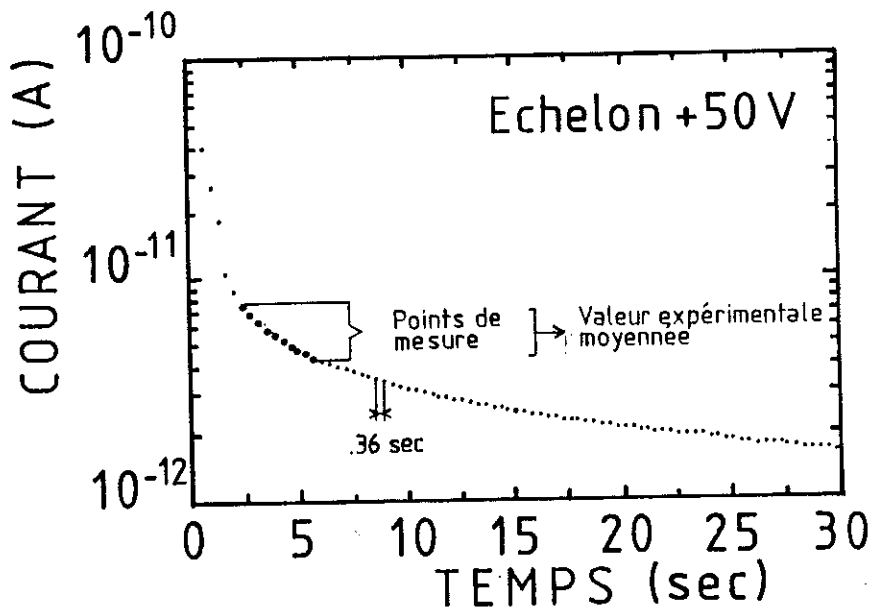


Figure 2 : Caractéristique $I(t)$ pour les 30 premières secondes après application de l'échelon de tension, montrant le régime initial de charge capacitive (décroissance exponentielle) et le principe de la mesure de la valeur approchée de J_0 . L'électromètre effectue une acquisition du courant toutes les 0.36 sec.

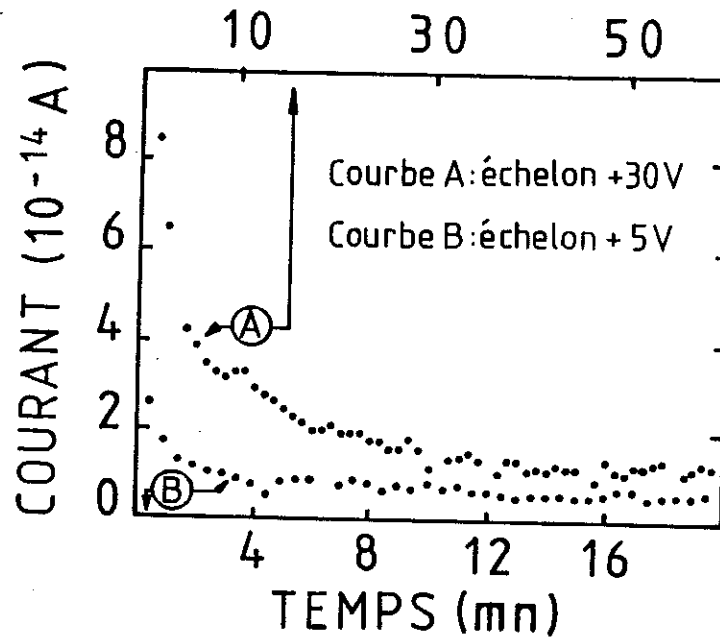


Figure 3 : Caractéristique $I(t)$ (temps d'échantillonnage : 30 sec) montrant les deux régimes successifs de décroissance lente du courant, pour une polarisation appliquée faible ou forte.

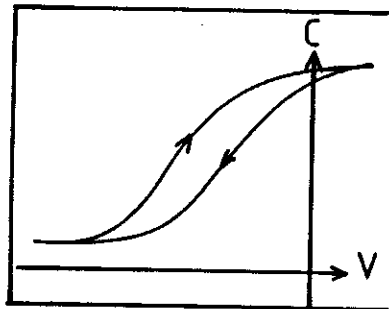


Figure 4 : Type d'hystérésis d'une caractéristique $C(V)$ causée par un piégeage de charge électronique.

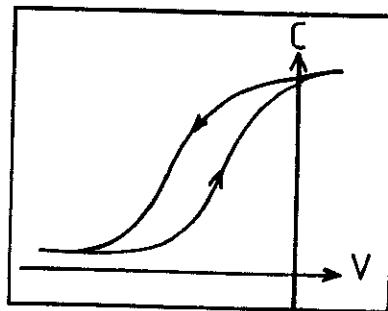


Figure 5 : Type d'hystérésis d'une caractéristique $C(V)$ causée par une dérive ionique.

soudées sur les contacts de sortie permettent de relier commodément le dispositif élémentaire choisi au circuit de mesure (fig. 1).

VII.3 PROCÉDURE DE MESURE POINT PAR POINT ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

VII.3.1 Discussion préliminaire et définition de la procédure de mesure point par point

Nous commençons par analyser en acquisition rapide (une mesure toutes les 360 ms) les 36 premières secondes du transitoire de courant pour des échelons de tension de différentes amplitudes. Nous trouvons que la courbe $\text{Log } [I(t)]$ présente un régime initial linéaire qui se reproduit identique à lui-même quelle que soit l'amplitude de l'échelon de tension, et ne dure pas plus de 3 à 5 sec (fig. 2). Nous attribuerons donc ce régime à la charge capacitive des électrodes de l'échantillon et du circuit de mesure. A la suite de ce régime initial nous observons un régime de décroissance beaucoup plus lent qui peut être étudié à raison d'une acquisition toutes les 30 sec environ. Ce régime ne subsiste que quelques minutes et il est suivi d'un régime de décroissance beaucoup plus lent pouvant s'étendre sur plusieurs heures (fig. 3). Un comportement similaire a été observé précédemment par d'autres auteurs^(7,8).

Comme nous l'avons dit précédemment, ces courants à décroissance lente peuvent s'expliquer par des dérives transitoires d'ions et/ou par des effets de charge d'espace d'électrons piégés dans l'isolant. Généralement les courants ioniques ne sont activés que pour des températures supérieures à 500 K. Les ions dont la présence est la plus probable dans nos matériaux sont les N_a^+ . Les courbes de variation des mobilités ioniques à haute température (400-900 K) sont disponibles dans la littérature^(9,10). Si nous extrapolons ces courbes à la température ambiante, et même en supposant des concentrations très élevées d'ions N_a^+ , nous calculons des valeurs de conductivité inférieures de deux ordres de grandeur au moins à celles que nous observons expérimentalement. D'autre part, nos mesures de capacité en courant alternatif montrent un effet d'hystérésis du type de celui de la fig. 4, alors que seul une hystérésis telle que celle présentée en fig. 5 serait explicable par des effets de dérive ionique. Nous en concluons donc que la décroissance temporelle du courant que nous observons n'est pas due à une composante ionique.

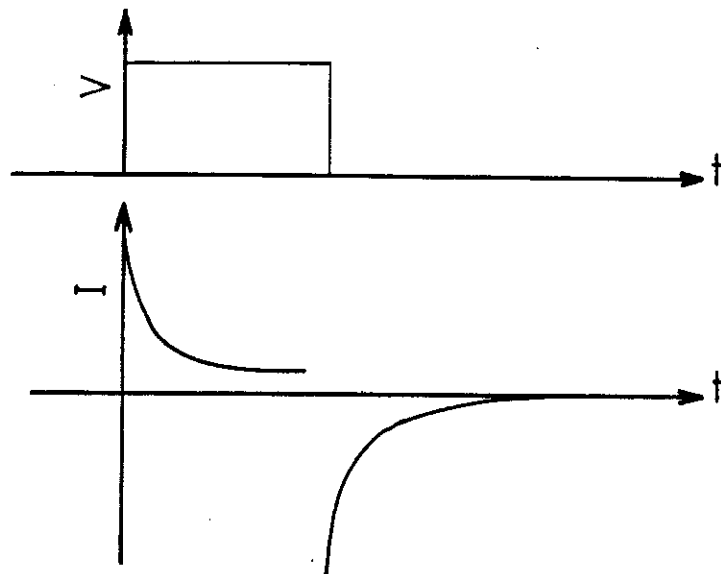


Figure 6 : Allure du courant en réponse à l'application d'un échelon de tension, puis à sa suppression.

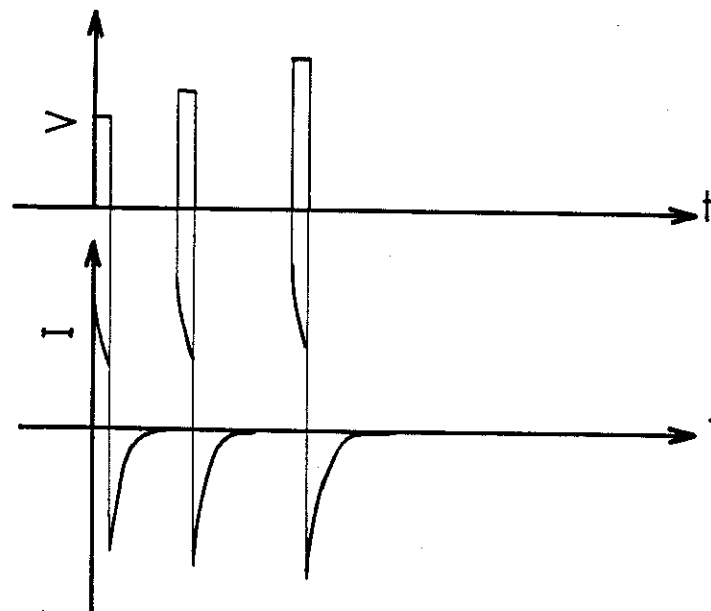


Figure 7 : Forme de la polarisation appliquée $V(t)$ et de la réponse en courant $I(t)$ au cours d'une séquence de mesure de $J_0(V)$ selon notre procédure "point par point".

Le premier régime de décroissance est attribué à la diminution de l'intensité du champ électrique par suite de l'accumulation d'une charge d'espace électronique au niveau de l'électrode injectante (contact partiellement bloquant). Le régime de décroissance lente qui succède au précédent résulte de l'augmentation au cours du temps, de la charge d'espace des porteurs piégés dans l'isolant. L'évolution de cette charge piégée, qui modifie le profil du potentiel dans l'isolant, est gouvernée par les phénomènes de génération-recombinaison⁽¹¹⁾. Ces effets sont observés aussi bien pour de faibles que de fortes amplitudes de l'échelon de tension (fig. 2).

Lorsque la polarisation continue est interrompue, nous observons un courant transitoire en sens inverse du précédent, dont la valeur absolue décroît au cours du temps pour revenir au niveau de bruit de l'électromètre au bout d'un temps dépendant de la durée et de l'amplitude de la polarisation, allant de quelques minutes à plusieurs heures (fig. 6). Il est naturel d'attribuer ce courant au dépiégeage des porteurs piégés dans l'isolant pendant la polarisation, selon un processus qui reste entièrement à préciser. Nous nous posons alors la question de savoir si le retour à un courant nul signifie que l'échantillon a retrouvé son état initial (avant polarisation). Pour cela nous enregistrons la caractéristique $I(t)$ plusieurs fois sur le même échantillon, pour une même polarisation, selon la séquence opératoire suivante :

- la polarisation est établie à $t = 0$ et la caractéristique $I(t)$ est enregistrée.
- la polarisation est coupée après un temps t_m fixé.

Nous attendons le retour à 0 du courant inverse pour appliquer de nouveau la polarisation.

Par cette procédure nous trouvons que, pour des valeurs de la polarisation ne dépassant pas un certain seuil caractéristique de l'échantillon, les courbes $I(t)$ sont parfaitement superposables.

Nous cherchons à mesurer le courant électronique "vrai" c'est-à-dire sans perturbation du champ électrique par les effets de charge d'espace. En l'absence du régime initial de charge capacitive, ce courant J_0 serait celui mesuré juste après application de l'échelon de tension ($t = 0$). Nous n'avons aucun moyen de savoir comment évoluerait effectivement le courant électronique pendant les toutes premières secondes si les capacités réparties étaient nulles. Nous allons donc supposer que la valeur du courant mesurée juste à la fin de ce régime, est une approximation correcte de J_0 (fig. 2). Ce faisant, nous commettons une erreur systématique non négligeable, mais ce n'est qu'un inconvénient mineur compte tenu des incertitudes assez larges généralement admises pour ce type de mesures.

Dès que la valeur du courant a été acquise, la polarisation est supprimée. Le courant inverse est alors mesuré à intervalles de temps réguliers et la nouvelle valeur de la polarisation pour la mesure suivante ne sera appliquée que lorsque ce courant sera revenu à une valeur considérée comme nulle (fig. 7). Pour cela le programme permet d'adapter en fonction des circonstances les critères du test de "nullité expérimentale" du courant (nombre de points moyennés, niveau de déclenchement en fonction de l'amplitude du bruit, temporisation supplémentaire).

Afin de tester la reproductibilité de la caractéristique $J(E)$ à bas champ pour cette technique de mesure point par point, la séquence des polarisations appliquées consistera en cycles imbriqués centrés sur l'origine et d'excursion croissante. Cette procédure permet également une investigation rationnelle des effets d'irréversibilité qui apparaissent pour des valeurs suffisamment élevées du champ appliqué. Nous avons vérifié que ces effets sont systématiquement associés à un écart à la linéarité des caractéristiques $I(V)$. Dans ce qui suit nous considérons uniquement le régime linéaire de bas champ.

VII.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 8 présente les caractéristiques $J(E)$ obtenues à 300K pour une polarisation positive de l'électrode métallique. Les points expérimentaux correspondant au régime linéaire sont entièrement reproductibles au cours de cycles imbriqués successifs, y compris dans le cas où une partie du cycle se situe dans le régime non linéaire. Les échantillons 2, 16 et 5 montrent une caractéristique linéaire jusqu'à une certaine valeur du champ E_m dépendant de l'échantillon, tandis que la courbe $J(E)$ de l'échantillon 10 ne possède pas de partie linéaire. Nous définissons la conductivité en continu à bas champ σ_{DC} comme la pente de la droite J/E pour $E < E_m$. Les valeurs de σ_{DC} et E_m sont données dans le tableau 1 ainsi qu'un rappel des principales caractéristiques de ces échantillons. Sur la figure 8, nous présentons également la caractéristique $I(V)$ de l'échantillon 2 obtenue avec la méthode de mesure utilisant une variation monotone de la polarisation par pas de 50 mV. La comparaison avec la caractéristique $I(V)$ mesurée par notre technique point par point montre bien l'influence de la constitution d'une charge d'espace d'électrons piégés induisant une forte diminution du courant mesuré au cours du temps.

Les mesures de conductivité en fonction de la température sont fortement contrariées par la présence d'un bruit de fort niveau ($10^{-13}A$) généré par la régulation du chauffage. Les mesures ne sont pas réalisables pour les échantillons les plus résistifs (échantillon 2).

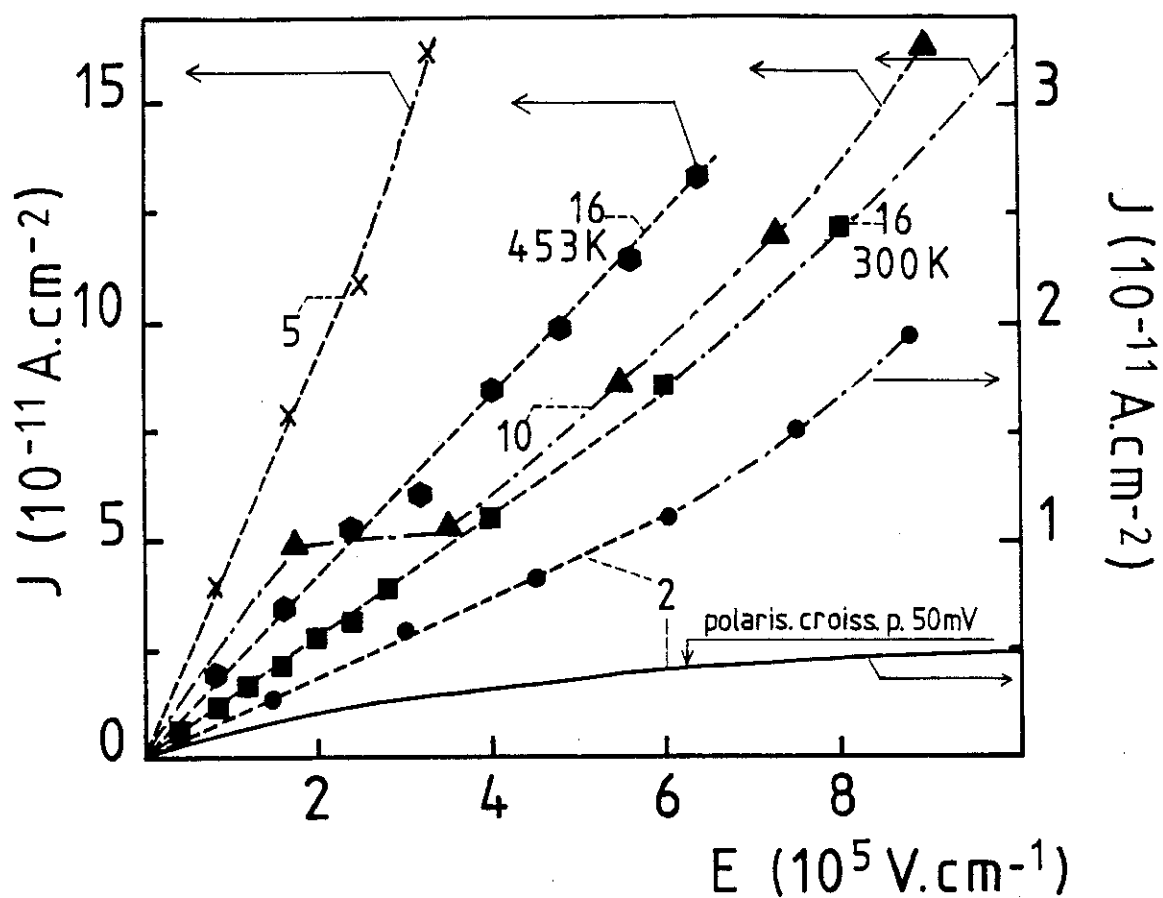


Figure 8 : Caractéristiques $J(E)$ à 300 K pour les échantillons 2, 10, 16, 5 et à 453 K pour l'échantillon 16. La figure montre également une caractéristique $J(E)$ à 300 K de l'échantillon 2, obtenue avec une séquence de polarisation monotone par pas de 50 mV.

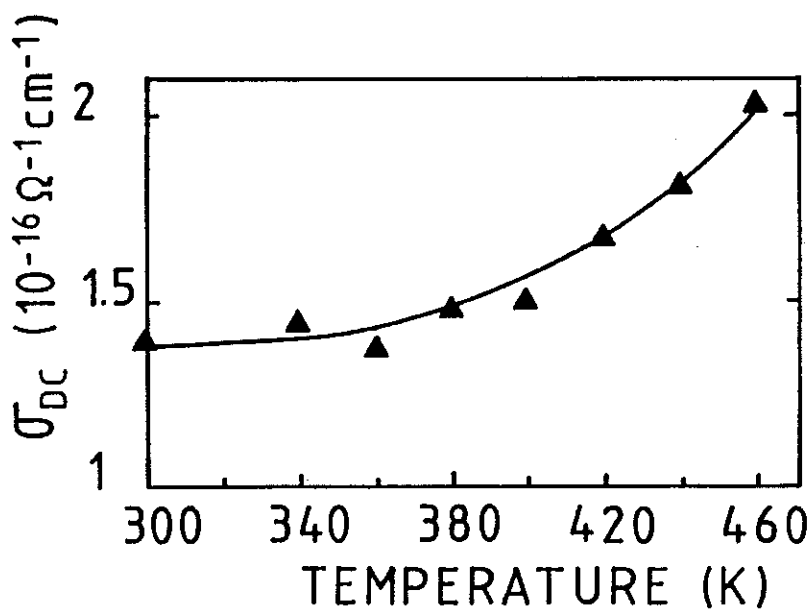


Figure 9 : Variation de la conductivité équivalente linéaire σ_{DC} avec la température pour l'échantillon 16.

Pour l'échantillon 16 qui est de résistivité moindre nous avons utilisé une procédure manuelle de lissage des caractéristiques $I(t)$ pour chaque point de mesure, pour obtenir la courbe $J(E)$ jusqu'à 453K. Nous observons que l'extension de la zone de linéarité n'est pas réduite par l'augmentation de la température (fig. 8).

L'évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de la température est montrée fig. 9. Cette variation très modérée ne peut évidemment pas être attribuée à un régime activé suivant une loi en $\exp(-A/T)$.

VII.4 DISCUSSION

Les niveaux donneurs profonds présents dans la bande interdite des isolants peuvent donner lieu à une conductivité électronique par effet tunnel entre ces centres (phénomène de hopping). Cette conductivité induit un régime ohmique (linéaire en $J(E)$) à bas champ, précédant la conductivité non linéaire en champ intermédiaire et fort. La conductivité en continu à bas champ σ_{DC} est donnée par :

$$\sigma_{DC} = J/E = \sigma_0 \exp - \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad (66)$$

où σ_0 dépend de la polarisation appliquée, T_0 du matériau et α est un coefficient compris entre 0 et 1⁽¹²⁾. A basse température, on observe généralement la valeur $\alpha = 1/4$. A des températures de l'ordre de 300 à 500 K, le régime activé ($\alpha = 1$) n'est pas encore atteint.

Nous nous trouvons certainement dans une situation intermédiaire pour l'échantillon 16 (fig. 9) avec un facteur multiplicatif de 1.4 seulement entre 300 K et 460 K. Dans la silice SiO_2 préparée par pulvérisation RF, aucun des nombreux mécanismes de conduction couramment proposés n'a été capable d'expliquer les courbes expérimentales $J(E)$ trouvées entre $6 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ et $1.3 \cdot 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ et données par^(1,2) :

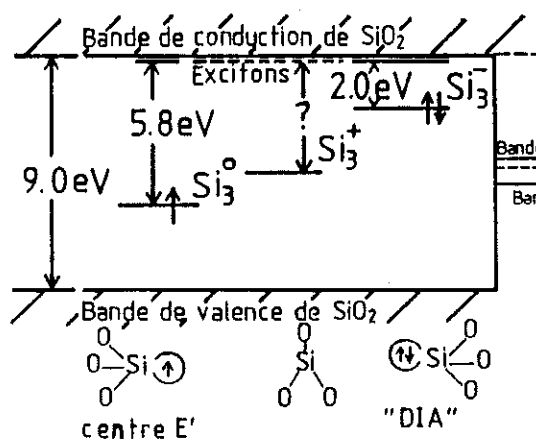
$$\text{Log}(J) \propto - \left(\frac{T_0}{T} \right)^n + E^2 / F(T) \quad (67)$$

avec $n = 1/4$ ou $n = 2/5$. Certains auteurs ont proposé un modèle de conductivité par hopping de polarons à caractère de trous, contrôlé par les défauts d'oxygène non pontant. Ce modèle n'est pas à même d'expliquer nos courbes linéaires $J(E)$ en champ faible. Pour l'instant, l'aspect théorique du régime de hopping dans les matériaux isolants n'est pas suffisamment clarifié et demeure une question ouverte. Aussi n'essaierons-nous pas

Tableau 1 - Valeurs de la conductivité équivalente linéaire en continu σ_{DC} , champ limite du régime linéaire E_m et rappel des principales caractéristiques des échantillons mesurés.

Echantillon $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$				T prépa	Epaisseur	E_{op}	Résultats de RPE		σ_{DC}	E_m
N°	x	y	z	°C	Å	eV	spins/cm ³	g	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	V cm ⁻¹
2	1.94	0.17	0.12	430	3 300	7.8	$4 \cdot 10^{17}$	2.0006	$1.8 \cdot 10^{-17}$	$6.1 \cdot 10^5$
10	1.91	0.29	0.10	320	1 100	-	$2 \cdot 10^{16}$	2.0008	$1.6 \cdot 10^{-16}$	très limité
16	0.99	0.28	0.31	320	2 500	3	10^{18}	2.0043	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$6.0 \cdot 10^5$
5	0.7	0.24	0.25	430	2450	2.54	10^{18}	2.0040	$4.5 \cdot 10^{-16}$	$2.5 \cdot 10^5$

(10)



(11)

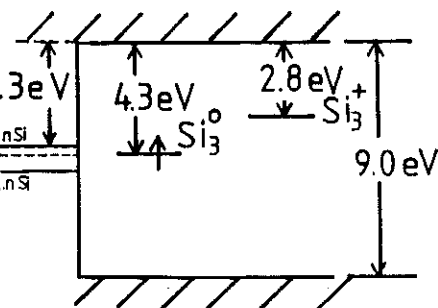


Figure 10 : Diagramme des transitions optiques dans a-SiO_2 thermique, d'après Griscom (réf. 13).

Figure 11 : Diagramme des transitions optiques dans a-SiO_2 thermique, d'après O'Reilly et Robertson (réf. 14).

d'utiliser une quelconque forme analytique pour reproduire nos courbes de conductivité. La discussion sera limitée à la nature possible des centres profonds impliqués dans le processus de hopping dans nos matériaux $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, pour lesquels le gap varie fortement de 8 eV à 2.5 eV (tableau 1).

Les échantillons 2 et 10 présentent une faible incorporation d'azote (respectivement 5 et 9 % atomique) avec un contenu en oxygène proche de la stoechiométrie ($x = 2$). Pour ceux-ci, nous supposons que la situation de la bande interdite est la même que dans le matériau SiO_2 thermique, bien que la présence de quelques % d'azote et d'hydrogène puisse introduire des états totalement nouveaux dans cette bande interdite. Nos mesures de RPE (section V.4) ont révélé seulement des liaisons pendantes de silicium avec la même valeur de g ($g = 2.0008$) que les centres E' dans la silice thermique. Aucun signal associé avec l'oxygène non pontant (NBOHC : non-bridging oxygen hole center), pourtant aisément identifiable avec sa raie très large ($\Delta H = 130 \text{ G}$) à $g = 2.009$, n'a été détecté. Par conséquent nous limitons la discussion aux états de la bande interdite de SiO_2 , associés à des liaisons pendantes du silicium. Dans la figure 10 nous indiquons les niveaux d'énergie des trois états de charge Si_3^0 , Si_3^+ et Si_3^- tels que proposés par Griscom⁽¹³⁾, et en figure 11 les niveaux Si_3^0 et Si_3^+ calculés par O'Reilly et Robertson⁽¹⁴⁾.

Par rapport à l'échantillon 2, la conductivité de l'échantillon 10 est augmentée d'une décade tandis que la concentration de centres E' est divisée par 20. L'échantillon 2 supporte de nombreux cycles de polarisation jusqu'à $3 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ sans claquage. L'échantillon 10 ne présente pas de zone linéaire en $J(E)$, il montre un piégeage de charge très important en champ intermédiaire et claque à une valeur de champ de $1.5 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$. Cet échantillon peut être comparé à l'échantillon 1 (cf chapitres précédents) non mesuré ici, de composition chimique $\text{SiO}_{2.06} \text{N}_{0.09} \text{H}_{0.18}$. Pour ce dernier, on observe simultanément l'absence d'une zone linéaire dans la caractéristique $J(E)$, une très large queue d'états localisés dans la bande interdite en absorption optique entre 3 eV et 8 eV, un champ de claquage très bas et l'absence de signal RPE. Il est évidemment probable que dans l'échantillon 10, le piégeage de charge a transformé les centres neutres paramagnétiques Si_3^0 en centres diamagnétiques Si_3^- ou Si_3^+ , ce qui explique les

concentrations de spins en dessous du niveau mesurable par la RPE. Compte tenu de la hauteur de barrière entre $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ et le substrat de silicium monocristallin, supposée égale à celle de SiO_2/Si soit 4.3 eV, le niveau de hopping le plus à même de se connecter au niveau de Fermi dans nc-Si est Si_3^+ dans le cas de la figure 10 et Si_3^0 dans le cas de la

figure 11. Contrairement au cas du nitrure Si_3N_4 amorphe où des centres Si_3^0 trouvés en forte concentration, sont responsables d'une conductivité par hopping à bas champ électrique⁽¹⁵⁾, il est difficile d'expliquer le régime linéaire dans notre échantillon 2 compte tenu de la faible concentration de centre Si_3^0 révélée par la RPE. Si les centres Si_3^+ sont effectivement les centres de hopping (par un mécanisme à éclaircir) cela expliquerait pourquoi la réduction du signal RPE, probablement par augmentation de la concentration de Si_3^+ , est corrélée à une augmentation de la conductivité. Mais la perte de linéarité en $J(E)$ de l'échantillon 10 ne serait pas expliquée. De ces seules considérations, il n'est pas possible pour l'instant de proposer un modèle solide pour le processus de conductivité par hopping sans des études complémentaires.

Dans les échantillons 16 et 5 de composition éloignée de la stoechiométrie, avec un gap optique autour de 3 eV (tableau 1), la hauteur de barrière à l'interface avec nc-Si et la situation en énergie dans la bande interdite des trois états de charge de la liaison pendante de silicium sont inconnues. Les centres Si_3^0 trouvés en RPE peuvent correspondre, comme indiqué dans la section V.4, à des configurations $^*\text{SiNSi}_2(g = 2.0043)$ et $^*\text{SiN}_2\text{Si}(g = 2.0034)$ ou, de façon moins probable compte tenu de notre discussion sur la ségrégation de phases, à des configurations $^*\text{SiOSi}_2(g = 2.0037)$ ou des configurations croisées du type $^*\text{SiONSi}$, $^*\text{SiO}_2\text{N}$ (g compris entre 2.0008 et 2.0034). La conductivité DC est inversement proportionnelle à la distance moyenne de hopping, mais elle dépend aussi fortement de la hauteur de la barrière d'énergie entre les centres. Si nous supposons que ces centres sont des Si_3^0 , comme leurs concentrations sont identiques dans les échantillons 16 et 5 (tableau 1), nous pouvons comprendre la valeur plus élevée de σ_{DC} dans l'échantillon 5 par l'abaissement de la hauteur de barrière entre ces centres de hopping du fait du rétrécissement de la bande interdite dans l'échantillon 5 par rapport à l'échantillon 16. La réduction de la zone de linéarité pour l'échantillon 5 peut aussi être comprise de la même manière.

Pour progresser dans la compréhension des propriétés de transport de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ nous avons besoin de résultats complémentaires. Des expériences de RPE sous illumination devront être effectuées afin de désigner sans ambiguïté les états impliqués dans le processus de hopping. Des études de photoémission interne permettront de connaître l'évolution de la hauteur de barrière à l'interface avec nc-Si avec la composition, ce qui constituera le point de départ dans la modélisation des processus de conduction en champ intermédiaire et fort.

RÉFÉRENCES

- [1] M. MEAUDRE, R. MEAUDRE and J.J. HAUSER, J. Non-Cryst Sol. 58, 145 (1983).
- [2] M. MEAUDRE and R. MEAUDRE, J. Non-Cryst. Sol. 68, 281(1984).
- [3] S. YOKOYAMA, D.W. DONG, D.J. DI MARIA and S.K. LAI, J. Appl. Phys. 54, 7058 (1983).
- [4] P.G. PAI, S.S. CHAO, Y. TAKAGI and G. LUCOVSKY, J. Vac. Sci. Technol. A4, 689 (1986).
- [5] S.S. CHAO, G. LUCOVSKY, S.Y. LIN, C.K. WONG, J.E. TYLER, Y. TAKAGI, P.G. PAI and M.J. MANTINI, J. Vac Sci. Technol. A4, 1574 (1986).
- [6] J. BATEY and E. TIERNEY, J. Appl. Phys. 60, 3136 (1986).
- [7] R.H. WALDEN, J. Appl. Phys. 43, 1178 (1972).
- [8] C.M. OSBURN and E.J. WEITZMAN, J. Electrochem. Soc. 119, 603 (1972).
- [9] G.H. FRISCHAT, Ionic Diffusion in Oxide Glasses Diffusion and Defect Monograph Series n° 3/4, Trans. Tech. Publications (1975).
- [10] R. MEAUDRE, M. MEAUDRE and A. DEGUIN, J. Non. Cryst. Sol. 33, 391 (1979).
- [11] R. MEAUDRE and M. MEAUDRE, Phys. Rev. B19, 3252 (1979).
- [12] P. HESTO, Nature Of Electronic Conduction in : Instabilities in Silicon Devices, Vol. 1 ed. G. Barbottin and A. Vapaille, North Holland, Amsterdam, 305 (1986).
- [13] D.L. GRISCOM, J. Non-Cryst. Sol. 73, 51 (1985).
- [14] E.P. O'REILLY and J. ROBERTSON, Phys. Rev. B27, 3780 (1983).
- [15] J. ROBERTSON and M.J. POWELL, Appl. Phys. Lett. 44, 415 (1984).

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons préparé le matériau $\text{SiO}_x(\text{N}_y\text{H}_z)$ par dépôt chimique assisté par plasma et à basse température avec les deux gaz SiH_4 et N_2O , dans un réacteur de conception originale (Chap. I). Une première caractérisation simple de nos couches par ellipsométrie à longueur d'onde fixe nous a permis d'évaluer les performances du réacteur et d'établir une première classification de nos matériaux.

Nous avons ensuite mesuré la composition chimique absolue de nos couches par la méthode nucléaire d'ERDA (Chap. II). Nous avons trouvé que nos couches contiennent, outre du silicium et de l'oxygène, des quantités modérées d'azote et d'hydrogène. Nous avons pu préciser la classification de nos matériaux par rapport à leur composition et préciser l'influence sur cette dernière des paramètres de préparation.

Dans le chapitre III nous avons abordé le problème de la modélisation de la structure des solides amorphes et plus particulièrement de $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$. Nous avons précisé les notions de désordre topologique et compositionnel dans un matériau tel que $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ et nous avons posé le problème de la nature de ce désordre compositionnel dans nos matériaux.

Dans le chapitre IV nous avons appliqué des résultats de la théorie des phonons et de la polarisabilité vibrationnelle dans $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et SiN_yH_z , à l'interprétation des spectres expérimentaux d'absorption infrarouge de nos matériaux. Nous avons trouvé que l'ordre chimique local est la principale donnée physique accessible par l'étude de ces spectres. Nous avons ensuite présenté une procédure semi-empirique d'analyse quantitative de nos matériaux à partir de leur spectre infrarouge uniquement, qui se révèle assez précise.

Dans le chapitre V, nous avons discuté la nature du désordre compositionnel dans nos matériaux. Nous avons proposé un modèle à ségrégation entre deux phases $\text{SiO}_{x1}\text{H}_{z1}$ et $\text{SiN}_{y1}\text{H}_{z2}$. Notre argument de base est la forme de la densité d'états vibrationnels avec deux raies distinctes à $840\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ et $1010\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$, attribuées respectivement à des modes de vibration de liaisons Si-N et Si-O, et que nous n'avons pu expliquer dans le cadre d'un modèle à liaisons aléatoire. Nous apportons une confirmation par l'étude de la fréquence de stretching Si-O-Si en fonction de la composition relative en oxygène. Par contre ni l'étude des modes locaux de la liaison Si-H, ni les résultats de RPE sur la liaison pendante de silicium, ne permettent de préciser le choix entre l'un ou l'autre modèle.

Dans le chapitre VI, nous avons interprété la forme expérimentale du coefficient d'absorption visible/proche UV dans nos matériaux à l'aide des lois générales de l'absorption optique dans les semiconducteurs et isolants amorphes. Nous avons mis en

évidence des corrélations entre les paramètres E_G (gap optique de Tauc) et $1/B$ (B préfacteur de la loi de Tauc), E_G et E_0 (pente d'Urbach). Mais surtout, nous avons obtenu le résultat suivant :

En-dessous du seuil de percolation, l'évolution du gap optique et du paramètre d'ordre E_0 est la même pour SiO_x en fonction de x , pour SiN_yH_z en fonction de $y + z$, et pour $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en fonction de $x + y + z$. En particulier, les incorporations d'atomes d'oxygène (valence 2), d'azote (valence 3) et d'hydrogène (valence 1) induisent des augmentations identiques du désordre. De plus, nous avons constaté expérimentalement une augmentation du nombre total de spins (liaisons pendantes) en même temps que l'augmentation du désordre mesuré par le paramètre E_0 , et ce malgré l'effet de passivation exercé par l'incorporation d'hydrogène. Nous observons également que pour une composition donnée, le nombre de spins mesuré augmente si la température de préparation diminue. Tous ces résultats ne sont pas expliqués actuellement. Au-dessus du seuil de percolation, la présence de fortes densités d'états dues à des défauts dans le gap interdisent l'étude du désordre par l'intermédiaire de E_0 . Nous avons discuté la nature possible de ces défauts en nous aidant de nos résultats d'infrarouge et de RPE, et nous avons conclu à la nécessité de résultats supplémentaires de conductivité et de photoconductivité pour situer la position énergétique de ces défauts dans la bande interdite.

Enfin, dans le chapitre VII nous avons présenté quelques résultats de conductivité en courant continu à bas champ. Nous avons développé une procédure de mesure "point par point" du courant pour nous affranchir des effets de charge d'espace piégée. Nous avons mis en évidence expérimentalement l'existence d'un régime linéaire de conduction à bas champ, jusqu'ici controversé sur le plan théorique et considéré comme non mesurable. Cette conduction n'est pas activée en température et nous ne sommes pas en mesure de préciser les mécanismes microscopiques qui en sont responsables. Nous avons ébauché une discussion sur la nature possible des états profonds de la bande interdite susceptibles de participer à ce processus de conduction, en utilisant nos résultats de RPE. Ici encore nous avons besoin pour aller plus loin d'effectuer des expériences complémentaires de RPE sous éclairage pour préciser la nature des états profonds de la bande interdite intervenant dans le processus de conduction à bas champ.

Les développements ultérieurs du travail sur les oxynitrides au sein de notre équipe de recherche vont se faire dans plusieurs directions.

Au niveau de la préparation, de nouvelles lignes de gaz vont être ajoutées sur le réacteur, notamment de NH_3 et He. Ces aménagements permettront d'une part de préparer des oxynitrures avec les 3 gaz SiH_4 , N_2O et NH_3 ^[1,2] en faisant varier beaucoup plus largement l'incorporation d'azote dont l'effet pourra ainsi être mieux étudié. D'autre part, nous avons trouvé que nos échantillons contiennent des densités de pièges de volume et d'interface responsables d'un comportement électrique insuffisamment performant pour les applications. Mais nous savons qu'il est possible de préparer par PECVD basse température du SiO_2 de qualité proche de celle de la silice thermique avec des vitesses de dépôt plus faibles en diluant les gaz réactifs dans He et en recuisant les échantillons in situ à la température de dépôt sous une atmosphère de "forming gas" (10 % H_2 dans N_2). Ces possibilités seront explorées et des dispositifs MOS sur silicium cristallin, a-Si:H ou semiconducteurs III/V pourront être fabriqués et caractérisés.

Sur le plan de la physique, il est envisagé de mettre en oeuvre des techniques spécifiques pour préciser l'ordre chimique local. Des expériences de photoémission, qui ont donné d'excellents résultats dans le cas des nitrures, pourront être effectuées sur nos matériaux puisque une installation d'ESCA est à présent implantée au Laboratoire. Des mesures de RMN sont également envisagées (moyens expérimentaux disponibles sur Grenoble). D'autre part, il sera fait un usage plus systématique de la RPE, à l'aide du nouveau spectromètre du laboratoire, incluant des mesures à basse température, une modélisation plus poussée des spectres, et des mesures sur des systèmes maintenus sous tension électrique.

REFERENCES

- [1] W.A.P. CLAASSEN, H.A.J. Th. van der POL, A.H. GOEMANS and A.E.T. KUIPER, J. Electrochem. Soc. 133, 1458 (1986).
- [2] 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).
- [3] P.G. PAI, S.S. CHAO, Y. TAKAGI and G. LUCOVSKY, Proc. 32nd American Vacuum Society Symposium 1985, J. Vac. Sci. Tech. A4, 689 (1986).
- [4] J. BATEY and E. TIERNEY, J. Appl. Phys. 60, 3136 (1986).

ANNEXES

ANNEXE I
TRAITEMENT DES SPECTRES
DE TRANSMISSION IR

ANNEXE I - TRAITEMENT DES SPECTRES DE TRANSMISSION IR

Le gain et le zéro du spectromètre sont réglés avant l'enregistrement de telle façon que la plage de variation de la transmission couvre autant que possible la pleine échelle de l'appareil. Celui-ci délivre au calculateur un signal numérique calibré sur 12 bits⁽¹⁾, dont la valeur maximale est donc proche de 4096 par valeur inférieure. Ce signal constitue l'ordonnée du spectre brut stocké sur la disquette.

Le première étape du traitement va consister à rétablir l'amplitude absolue de la transmission à l'aide des valeurs de l'échelle et de l'offset, préalablement sauvegardées, et à dégager le spectre de la ligne de base du spectromètre. Pour cela, le spectre brut est divisé point par point par un spectre de ligne de base enregistré avec les porte-substrats en place, sans échantillon ni référence. L'expérience montre que pour les couches très minces, l'opération ne supprime pas entièrement les discontinuités dues aux changements de réseaux. Nous ne savons pas si ce fait est dû à la non équivalence des géométries optiques entre les deux enregistrements, où bien à une hystérésis mécanique sur le positionnement des réseaux. Ces discontinuités résiduelles sont en tout cas d'amplitude nettement supérieure au bruit. Un programme est prévu pour les supprimer manuellement.

Pour gagner en encombrement de la mémoire et en rapidité de traitement, les couples (nombre d'onde, transmission) sont stockés sous un format binaire spécialement conçu. Chaque enregistrement comporte cinq octets⁽¹⁾, dont les trois premiers stockent le nombre d'ondes sur 5 digits BCD (résolution 0.1 cm^{-1}). La transmission (ou ultérieurement l'absorption) sont stockées sur les deux octets restants sous la forme d'un entier compris entre 0 et 65535, via un coefficient multiplicateur tel que la valeur maximale de l'ordonnée corresponde à la valeur stockée 65535. Ce coefficient est évidemment conservé pour rétablir chaque fois que nécessaire l'amplitude absolue de la transmission (resp. absorption). La précision de cette représentation est tout à fait suffisante dans la pratique.

Bien que les spectres soient déjà filtrés au niveau du spectromètre, ils présentent un certain niveau de bruit susceptible de gêner leur exploitation quantitative (fig. 1). Il a été vérifié que l'application abrupte d'un filtrage numérique altère sensiblement la forme des pics, ce qui est inacceptable⁽²⁾. En fait ce procédé est surtout adapté à la séparation qualitative de structures étroites dans des spectres très bruités, ce qui n'est pas notre cas. L'algorithme de lissage adopté ici consiste en une convolution gaussienne discrète. L'ordonnée y_i du i^{e} point est remplacée par la quantité

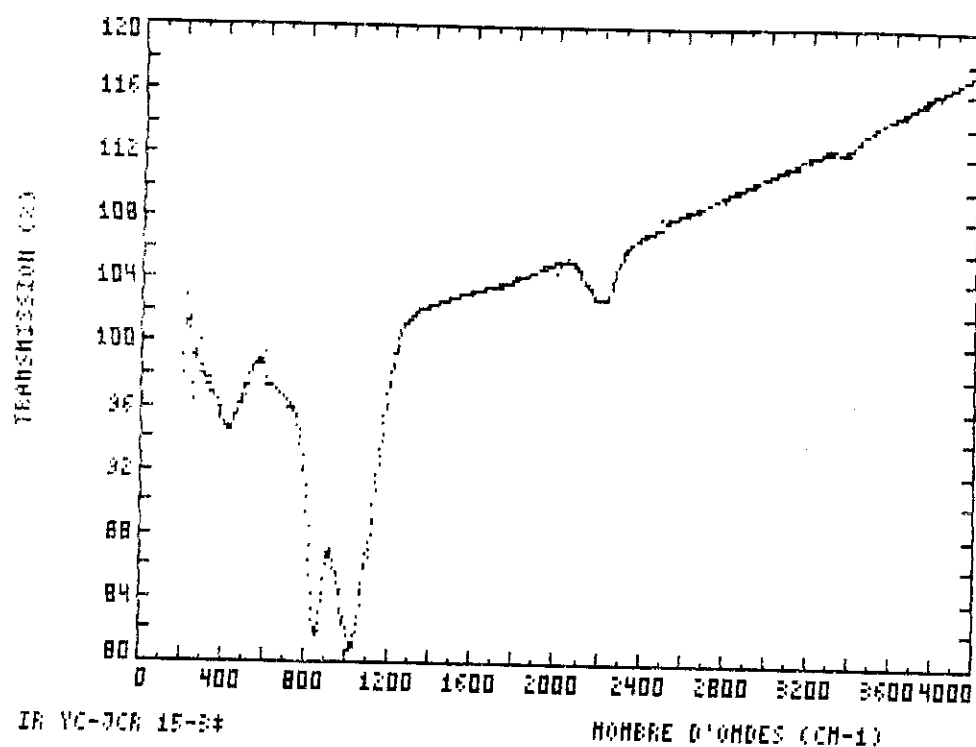


Figure 1 : Spectre de transmission infrarouge après suppression de la ligne de base du spectromètre.

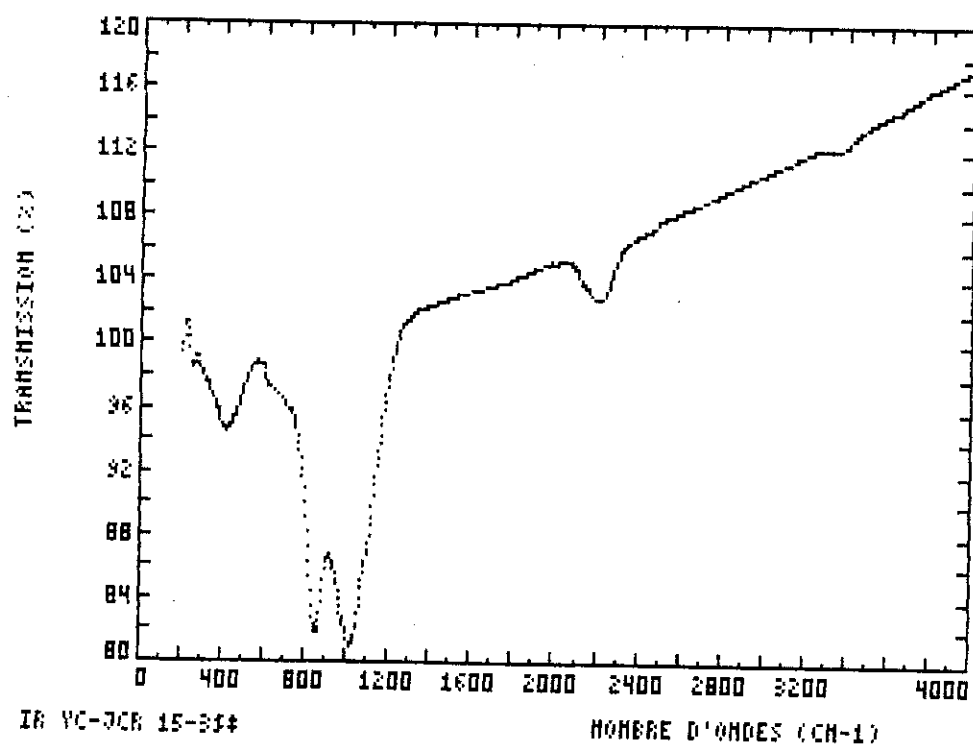


Figure 2 : Spectre de transmission infrarouge après traitement du bruit par lissage gaussien.

$$\left(\sum_{k=-p}^{+p} C_{2p}^{p+k} y_{i+k} \right) / \left(\sum_{k=-p}^{+p} C_{2p}^{p+k} \right)$$

où p est appelé ordre du lissage. Nous trouvons que la valeur $p = 5$ est bien adapté à notre cas propre, compte tenu de l'intervalle d'échantillonnage. D'autre part une comparaison systématique des spectres brut et lissé a montré l'absence de toute déformation visible des pics.

Après lissage, les spectres de transmission se présentent sous leur forme définitive, à partir de laquelle va être déterminé le coefficient d'absorption (fig. 2).

CALCUL DE L'ABSORPTION

Le système optique à considérer est formé d'une couche mince absorbante sur un support transparent épais, placés dans le vide. Le silicium monocristallin intrinsèque est pratiquement transparent dans l'infrarouge, mis à part quelques bandes étroites dues aux impuretés oxygène et carbone, qui sont totalement oblitérées par le signal de la couche.

La forme du spectre de transmission résulte à la fois de l'absorption du rayonnement dans la couche et des interférences multiples aux interfaces. Rappelons que la condition de substrat épais signifie que les interférences du substrat sont suffisamment rapprochées pour que, compte tenu de la résolution limitée du spectromètre, seule leur valeur moyenne contribue au spectre expérimental. C'est toujours le cas avec les épaisseurs des substrats que nous utilisons (0.5 ou 1 mm).

On suppose que dans le domaine spectral considéré, l'interaction des milieux étudiés avec une onde électromagnétique plane est entièrement décrite par un indice de réfraction complexe⁽³⁾. Lorsque l'onde traverse une épaisseur d de matériau, d'indice $\tilde{n} = n + ik$, son amplitude complexe est multipliée par

$$\eta = \exp \left[\frac{i2\pi d}{\lambda} (n+ik) \right] = e^{i\phi} e^{-\frac{\alpha d}{2}} \quad (68)$$

avec $\phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}$ variation de la phase de l'onde

et $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ coefficient d'absorption

Nous ne considérons que le cas de l'incidence normale. Les lois de Fresnel donnent l'expression des coefficients de transmission et de réflexion d'amplitude à l'interface entre un milieu i et un milieu j :

$$t_{ij} = \frac{2 \tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i} \quad r_{ij} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_i}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i} \quad (69)$$

on écrit habituellement $r_{ij} = \rho_{ij} e^{i\phi_{ij}}$ (70)

A partir de ces expressions, on peut établir les coefficients de transmission et de réflexion, en amplitude ou en énergie, du système couche-substrat. Le calcul du coefficient de transmission en énergie est développé en annexe.

Les expressions de R et T dépendent toutes deux d'une façon complexe des deux constantes optiques de la couche, n et k . Ces dernières pourraient théoriquement être extraites en résolvant le système non linéaire :

$$\begin{cases} T = f(n, k) \\ R = g(n, k) \end{cases}$$

Cette démarche a déjà été suivie pour exploiter les résultats de spectrométrie dans le visible⁽³⁾. Son succès suppose que la couche soit homogène en épaisseur. S'il existe de la réflexion diffuse, il y a lieu de la mesurer et de corriger les calculs en conséquence. Mais surtout, la conjecture initiale en n, k pour la résolution numérique du système est fournie par une méthode d'approximation⁽³⁾ qui n'a pas d'équivalent dans le domaine infrarouge.

La difficulté peut être surmontée dans le cas des couches très minces grâce au formalisme proposé récemment par Hübner et al⁽⁴⁾. Par "couches très minces" nous entendons que $\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} \ll 1$ pour toutes les longueurs d'onde considérées. On peut alors linéariser les expressions $T(n, k)$, $R(n, k)$ et le système prend une forme algébrique simple soluble explicitement, même dans le cas de l'incidence oblique. Pour une longueur d'onde minimale de 2.5μ la condition est vérifiée pour des épaisseurs de quelques centaines d'Å, comme nous en considérons usuellement.

Une autre méthode a été utilisée par Eriksson et Granqvist⁽⁵⁾. Ces auteurs mesurent R et T en incidence oblique pour un grand nombre de valeurs de l'angle d'incidence. n et α sont ensuite obtenus par ajustement à cette série de mesures.

Etant donné que les mesures en réflexion posent davantage de problèmes expérimentaux que celles en transmission, il serait souhaitable de pouvoir déduire des valeurs acceptables du coefficient d'absorption d'un spectre de transmission uniquement. Il est bien connu que grâce au principe de causalité, les constantes optiques n et k ne sont pas indépendantes. Les relations intégrales de Kramers-Krönig permettent théoriquement de calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_2(\omega)$ en tout point du spectre, si l'on connaît la valeur de sa partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ également sur tout le spectre (et inversement). En pratique ϵ_1 n'est connue que pour une gamme limitée de fréquences et sa variation dans le reste du spectre est approximée empiriquement.

Il n'est d'ailleurs nullement évident, a priori, de résoudre un système du type $(T(n,k))$ + relations de Kramers-Krönig) pour tirer l'une ou l'autre des constantes optiques. La solution de ce problème a été trouvée récemment⁽⁶⁾ mais elle reste du ressort des seuls spécialistes.

Dans le cadre de notre étude, une détermination très précise du coefficient d'absorption est de peu d'intérêt, car de toutes façons nous ne disposons pas d'un outil théorique rigoureux pour interpréter les variations de ce coefficient. Nous allons donc adopter une approximation qui donne des résultats satisfaisants dans le contexte où elle est appliquée.

Nous allons considérer séparément la contribution de l'absorption et celle des interférences. Ce point de vue est suggéré par la forme des spectres de transmission, où les pics d'absorption apparaissent comme superposés à la figure d'interférences. Celle-ci peut être reproduite dans les régions de transparence du spectre par une forme analytique appropriée, que nous prolongeons dans les régions d'absorption. En divisant le spectre, point par point, par cette fonction d'interférences, on obtient une transmission "nette" T sensiblement calée à 100 % (fig. 3). Le coefficient d'absorption est alors obtenu simplement par

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (71)$$

où d est l'épaisseur de la couche. (fig. 4).

Dans les régions de transparence ($\alpha = k = 0$), l'expression de T (Cf. Annexe II) se simplifie en :

$$T = \frac{16Nn^2}{(n+1)^3 (n+N^2) + 2(1-n^2) (n^2-N^2) \cos 2\phi + (n-1)^3 (n-N^2)} \quad (72)$$

La transmission en mode double faisceau est T/T_s où T_s transmission du substrat de référence vaut $\frac{2N}{1+N^2}$

L'indice de réfraction n de la couche est sensiblement constant dans la région de transparence. Cet indice et l'épaisseur d de la couche sont ajustés en paramètres pour reproduire au mieux la figure d'interférences expérimentale, leurs valeurs initiales étant fournies par les mesures d'optique et d'ellipsométrie dans le visible.

Cette méthode repose directement sur la théorie. D'autre part, elle est simple à mettre en oeuvre et le programme fonctionne de manière entièrement automatique. Malheureusement, dans la pratique cette procédure ne s'applique avec succès que dans un petit nombre de cas. Pour des couches de quelques centaines à quelques milliers d'Å d'épaisseur, la convergence est, systématiquement, d'autant plus mauvaise que le matériau déposé est riche en silicium. Il a été suggéré que cela pouvait être dû à l'existence d'une composante diffuse de la réflexion, variant avec la granularité de la surface, et qui n'est pas prise en compte dans les relations de continuité du champ électrique qui servent à établir (72). Cette hypothèse est contredite par les expériences de transmission et de réflexion dans le visible, qui montrent l'absence de réflexion diffuse (c'est donc a fortiori le cas dans l'infrarouge). Nous pensons que l'explication du phénomène réside dans le caractère légèrement inhomogène en épaisseur (et éventuellement en indice) de nos couches. Il s'agit ici de variations lentes et généralement monotones de l'épaisseur, typiquement sur des distances de quelques mm dans le plan de la surface. Ces variations sont moyennées par le faisceau assez large du spectromètre, de sorte que la figure d'interférences est déformée d'une façon non prévisible, mais non totalement moyennée. Nous ignorons par quels mécanismes la composition du matériau déposé est reliée au degré d'inhomogénéité.

Dans le cas d'échantillons de plusieurs microns d'épaisseur, il n'est jamais possible d'ajuster la figure d'interférences. Plusieurs ordres d'extréma sont alors présents et la déformation par rapport au cas théorique est nettement visible. En admettant que les conditions de dépôt en chaque point du suscepteur soient homogènes au cours du temps, les variations d'épaisseur doivent rester du même ordre de grandeur, en valeur relative, quel que soit le temps de dépôt. Par conséquent l'amplitude absolue des inhomogénéités doit augmenter, en gros, proportionnellement à l'épaisseur de la couche, ce qui est

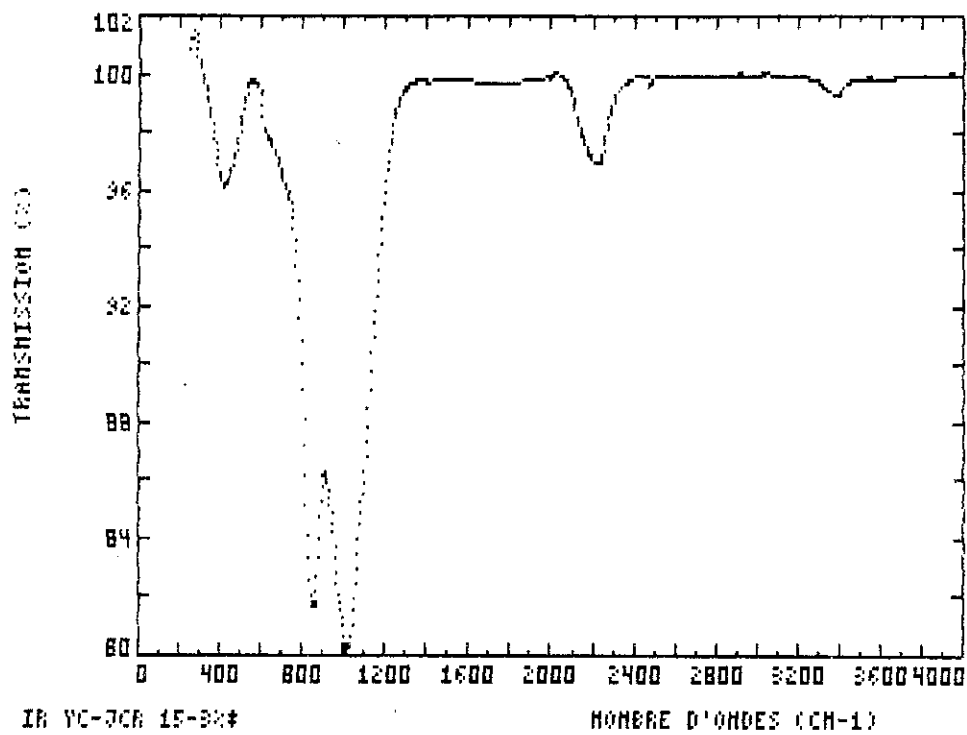


Figure 3 : Spectre de transmission infrarouge après suppression des interférences.

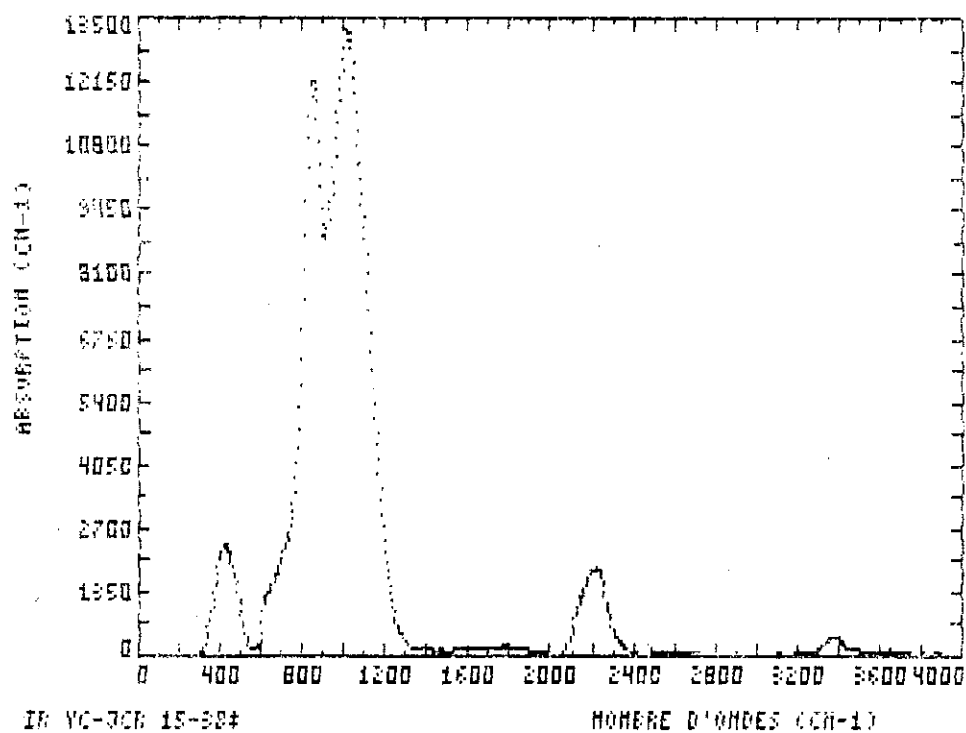


Figure 4 : Spectre d'absorption infrarouge.

effectivement observé. Or c'est bien à ces variations absolues que sont sensibles les phénomènes d'interférences.

L'adéquation de l'approximation consistant à séparer la contribution des interférences de celle de l'absorption peut évidemment être discutée. En particulier, la formule de transmission ne fait pas explicitement apparaître une telle séparation. En fait, l'approximation est tout à fait valable dans le cas de bandes modérément absorbantes. Dans le cas contraire, conformément aux relations de Kramers-Krönig, l'indice subit de très fortes variations à l'intérieur de la bande d'absorption. L'extrapolation de la fonction d'interférences de la région de transparence conduit donc à des résultats incohérents. Le traitement des interférences est particulièrement délicat dans la région du large pic composite situé entre 600 et 1400 cm^{-1} , surtout dans le cas des échantillons épais, et complique beaucoup l'extraction des données quantitatives. Surtout, le pied de la raie rocking Si-O-Si est tronqué à 200 cm^{-1} par la limite de gamme du spectromètre. Il est alors très difficile de caler objectivement l'extrémité du spectre, ce qui conduit à des erreurs importantes sur l'aire intégrée de ce pic qui est pourtant d'un grand intérêt quantitatif.

Chaque fois que le fit de la formule rigoureuse ne converge pas, on essaie de représenter la fonction d'interférences par une forme semi-empirique de sinusoïde inclinée :

$$T = A\sigma + B + \alpha \cos \beta (\sigma - \sigma_0) \quad (73)$$

où les paramètres A , B , α , β et σ_0 sont déterminés par programme ou manuellement. Une telle forme analytique possède certes un fondement physique : on peut par exemple l'interpréter comme un développement limité au premier harmonique de la fonction d'interférences réelle. Cependant, dans le cas des échantillons les plus fins où le spectre ne comporte qu'une fraction de période de sinusoïde, le choix de cette formule est surtout une commodité. Il s'agit simplement dans ce cas de distordre artificiellement le fond d'interférences pour le ramener à 100 %. L'opération laisse généralement des contributions réduites de fond continu au niveau de l'absorption, que l'on approxime ensuite au second ordre par des segments de droites tangents aux pieds des pics. C'est aussi le cas, de toute façon, du traitement dit rigoureux, de sorte que la méthode semi-empirique peut difficilement être regardée comme lui étant inférieure.

La présence d'un fond continu résiduel complique certes le traitement quantitatif des spectres d'absorption, mais l'information utile est généralement conservée et peut être extraite moyennant un traitement approprié. Cela est dû essentiellement à la forme très piquée des bandes d'absorption qui permet de les séparer d'un fond continu lentement

variable, et également au fait qu'un certain nombre de structures du spectre puissent être reproduites très précisément par une forme analytique gaussienne.

On a supposé dans ce qui précède que le fait de travailler avec une référence éliminait la contribution du substrat à la transmission. Ce n'est pas exactement vrai même si l'on suppose que la référence est strictement identique au substrat. En pratique l'épaisseur d'une plaquette de silicium n'est pas définie à mieux que quelques microns près. Or les impuretés présentes dans ce silicium donnent lieu à des modes d'absorption IR parfois très actifs, qui vont contribuer au spectre expérimental si l'épaisseur de substrat est différente de celle de la référence. Ces modes sont généralement recouverts par les bandes d'absorption de la couche, mais il en existe un dû au carbone à $602\text{ cm}^{-1(7)}$ qui peut être très nettement visible dans le cas de couches très minces ($< 500\text{\AA}$, éch. 8).

RÉFÉRENCES

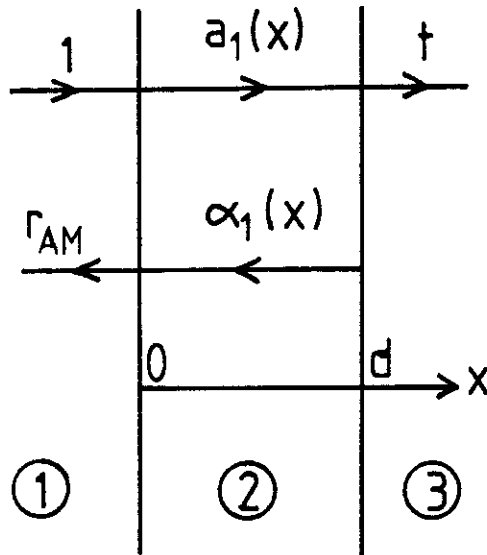
- [1] C. CHAUSSAT, rapport de DEA microélectronique, USMG, 1982 (non publié).
- [2] C. CHAUSSAT, thèse de Docteur Ingénieur INPG, L.E.P.E.S., 1984 (non publié).
- [3] J.P. KERADEC, thèse de 3^{ème} cycle USMG, 1973 (non publié).
- [4] K. HÜBNER and U. TESCHNER, proc. "The Physics and Technology of Amorphous SiO₂, les Arcs, France, juillet 1987, Plenum Publishing Company (à paraître).
- [5] T.S. ERIKSSON and C.G. GRANQVIST, J. Appl. Phys. 60, 2081 (1986).
- [6] G. LEVEQUE, communication privée.
- [7] I.W. BOYD and J.I.B. WILSON, J. Appl. Phys. 53, 4166 (1982).

ANNEXE II
TRANSMISSION D'UNE COUCHE
MINCE ABSORBANTE

ANNEXE II - TRANSMISSION D'UNE COUCHE MINCE ABSORBANTE

Ce problème peut être résolu d'une manière élégante à l'aide du formalisme matriciel. On peut ainsi facilement obtenir l'expression du coefficient de transmission en amplitude t . Mais le passage au coefficient de transmission en énergie T suppose d'expliciter $|t|^2$ puis de l'intégrer sur une période du déphasage dans le substrat pour introduire l'hypothèse de substrat épais, ce qui donne lieu finalement à des calculs très lourds. Dans notre cas, nous avons intérêt à utiliser la méthode suivante, dont l'équivalence avec la première peut être vérifiée.

Nous considérons tout d'abord une lame mince absorbante entre deux milieux semi-infinis selon le schéma :



Le bilan des amplitudes aux interfaces 1-2 et 2-3 fournit les six équations

$$\begin{cases} a_1(0) = t_{12} + r_{21} \alpha_1(0) \\ t = t_{23} a_1(d) \\ \alpha_1(e) = r_{23} a_1(d) \\ r_{AM} = r_{12} + t_{21} \alpha_1(0) \\ a_1(e) = \eta_1 a_1(0) \\ \alpha_1(0) = \eta_1 \alpha_1(d) \end{cases} \quad (1)$$

avec $\eta_1 = \exp \left[i \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1 + i k_1) \right] = e^{i\phi} e^{\frac{-\alpha d}{2}}$

$$t_{ij} = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i} \quad (2)$$

$$r_{ij} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_i}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i} \quad (3)$$

Rappelons que $t_{ji} = t_{ij}$ et $t_{ji} = r_{ij}$

La résolution du système conduit à

$$t = \frac{\eta_1 t_{12} t_{23}}{1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}} \quad (4)$$

$$r_{AM} = \frac{r_{12} + \eta_1^2 r_{23}}{1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}} \quad (5)$$

Pour une onde se propageant cette fois du milieu 3 vers le milieu 1, on obtient en permutant les indices :

$$r_{AV} = - \frac{r_{23} + \eta_1^2 r_{12}}{1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}} \quad (6)$$

On en déduit les coefficients énergétiques :

$$T = \frac{n_3}{n_1} \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 |\eta_1|^2}{|1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}|^2}$$

$$R_{AM} = \frac{|r_{12} + \eta_1^2 r_{23}|^2}{|1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}|^2}$$

$$R_{AV} = \frac{|r_{23} + \eta_1^2 r_{12}|^2}{|1 + \eta_1^2 r_{12} r_{23}|^2}$$

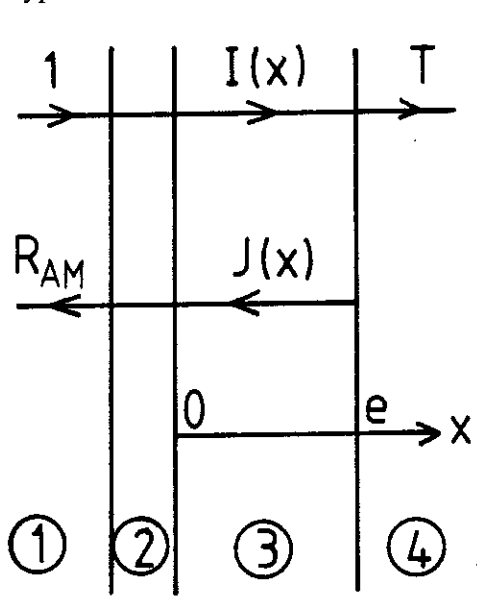
Après développement et en écrivant $r_{ij} = \rho_{ij} e^{i\phi_{ij}}$ il vient :

$$T = \frac{n_3}{n_1} \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12}^2 \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23})} \quad (7)$$

$$R_{AM} = \frac{\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi - \phi_{12} + \phi_{23})}{1 + \rho_{12}^2 \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23})} \quad (8)$$

$$R_{AV} = \frac{\rho_{23}^2 + \rho_{12}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} - \phi_{23})}{1 + \rho_{12}^2 \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23})} \quad (9)$$

Pour passer au cas de la couche mince absorbante sur un support épais absorbant, on réécrit le bilan en utilisant les résultats de la lame mince entre deux milieux semi-infinis. Mais cette fois ce bilan porte sur les flux énergétiques, grâce à l'hypothèse d'incohérence dans le substrat épais :



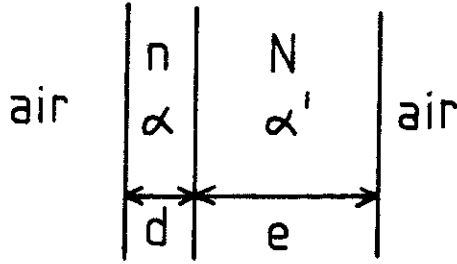
$$\left\{ \begin{array}{l} I(0) = T_c + J(0) R'_c \\ T = T_3 I(e) = (1-R_3) I(e) \\ R_{AM} = R_c + J(0) T_c \\ J(e) = R_3 I(e) \\ I(e) = I(0) e^{-\alpha' e} \\ J(0) = J(e) e^{-\alpha' e} \end{array} \right. \quad (10)$$

avec α' coefficient d'absorption du substrat. T_c , R_c et R'_c désignent les coefficients T , R_{AM} , R_{AV} de la couche mince seule considérés précédemment et $R_3 = |r_{34}|^2 = \rho_{34}^2$.

$$T = \frac{T_c (1 - R_3) e^{-\alpha' e}}{1 - R_3 R'_c e^{-2\alpha' e}} \quad (11)$$

$$R_{AM} = R_c + \frac{T_c^2 e^{-2\alpha' e} R_3}{1 - R_3 R'_c e^{-2\alpha' e}} \quad (12)$$

$$R_{AV} = R_3 + \frac{(1 - R_3)^2 e^{-2\alpha' e} R'_c}{1 - R_3 R'_c e^{-2\alpha' e}} \quad (13)$$



Dans notre cas $n_1 = n_4 = 1$ et $k_1 = k_4 = 0$.

En développant il vient alors :

$$T = \frac{N |t_{12}|^2 |t_{23}|^2 e^{-2\alpha d} (1 - R_3) e^{-\alpha' e}}{1 + \rho_{12}^2 \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23}) - R_3 e^{-2\alpha' e} (\rho_{23}^2 + \rho_{12}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} - \phi_{23}))} \quad (14)$$

$$= \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 |t_{34}|^2 e^{-\alpha' e} e^{-\alpha d}}{1 + \rho_{12}^2 \rho_{23}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23}) - \rho_{34}^2 e^{-2\alpha' e} (\rho_{23}^2 + \rho_{12}^2 e^{-2\alpha d} + 2 \rho_{12} \rho_{23} e^{-\alpha d} \cos(2\phi + \phi_{12} - \phi_{23}))}$$

Si de plus le substrat est transparent ($\alpha' = 0$) :

$$T = \frac{|t_{12}|^2 |t_{23}|^2 e^{-\alpha d}}{1 - \rho_{34}^2 \rho_{23}^2 + 2 \rho_{12} \rho_{23} (\cos(2\phi + \phi_{12} + \phi_{23}) - \rho_{34}^2 \cos(2\phi + \phi_{12} - \phi_{23})) e^{-\alpha d} + \rho_{12}^2 (\rho_{23}^2 - \rho_{34}^2) e^{-2\alpha d}} \quad (15)$$

$$\text{Or } |t_{ij}|^2 = \frac{4(n_i^2 + k_i^2)}{(n_j + n_i)^2 + (k_j + k_i)^2} \quad \text{et} \quad \rho_{ij}^2 = \frac{(n_j - n_i)^2 + (k_j - k_i)^2}{(n_j + n_i)^2 + (k_j + k_i)^2}$$

$$\text{de sorte que } |t_{12}|^2 |t_{23}|^2 |t_{34}|^2 = \frac{64 (n^2 + k^2) N^2}{D}$$

$$\text{avec } D = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + N)^2 + k^2] (N + 1)^2 \quad (16)$$

Nous écrirons par commodité $D = d_{12} d_{23} d_{34}$.

$$1 - \rho_{34}^2 \rho_{23}^2 = \frac{D - d_{12} ((N - n)^2 + k^2) (1 - N)^2}{D}$$

$$= \frac{4 N (k^2 + (n + N^2) (n + 1)) ((n + 1)^2 + k^2)}{D} \quad (17)$$

$$\rho_{12}^2 (\rho_{23}^2 - \rho_{34}^2) = \frac{[(n - 1)^2 + k^2] [((N - n)^2 + k^2) d_{34} - (N - 1)^2 d_{23}]}{D}$$

$$= \frac{4 N ((n + 1)^2 + k^2) [(n - N^2) (n - 1) + k^2]}{D} \quad (18)$$

Le terme facteur de $e^{-\alpha d}$ au dénominateur est

$$2 \rho_{12} \rho_{23} [\cos(\phi_{12} + \phi_{23}) \cos 2\phi - \sin(\phi_{12} + \phi_{23}) \sin 2\phi - \rho_{34}^2 (\cos(\phi_{12} - \phi_{23}) \cos 2\phi - \sin(\phi_{12} - \phi_{23}) \sin 2\phi)] \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \text{Or } \rho_{12} \rho_{23} \cos(\phi_{12} + \phi_{23}) &= \text{Re}(r_{12} r_{23}) \\ \rho_{12} \rho_{23} \sin(\phi_{12} + \phi_{23}) &= \text{Im}(r_{12} r_{23}) \\ \rho_{12} \rho_{23} \cos(\phi_{12} - \phi_{23}) &= \text{Re}(r_{12} \overline{r_{23}}) \\ \rho_{12} \rho_{23} \sin(\phi_{12} - \phi_{23}) &= \text{Im}(r_{12} \overline{r_{23}}) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} r_{12} r_{23} &= \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \frac{N - (n + ik)}{N + (n - ik)} = \frac{[n^2 - (1 - ik)^2] [(N - ik)^2 - n^2]}{D / d_{34}} \\ r_{12} r_{23} &= \frac{n^2 N^2 - 2 n^2 k^2 - n^4 - N^2 + k^2 + n^2 + k^2 N^2 - k^4 + 4 k^2 N}{D / d_{34}} \\ &+ i \frac{-2 k n^2 N + 2 k N - 2 k^3 N + 2 k N^2 - 2 k^3 - 2 k n^2}{D / d_{34}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} r_{12} \overline{r_{23}} &= \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \frac{N - n + ik}{N + n - ik} = \frac{[n^2 - (1 - ik)^2] [(N + ik)^2 - n^2]}{D / d_{34}} \\ &= \frac{n^2 N^2 - 2 n^2 k^2 - n^4 - N^2 + k^2 + n^2 - 4 k^2 N + k^2 N^2 - k^4}{D / d_{34}} \\ &+ i \frac{2 k n^2 N - 2 k N + 2 k N^2 - 2 k^3 - 2 k n^2 + 2 k^3 N}{D / d_{34}} \end{aligned} \quad (22)$$

Avec (19), (21), (22), on peut écrire :

$$\begin{aligned} 2 \rho_{12} \rho_{23} &\left[\cos(\phi_{12} + \phi_{23}) - \rho_{34}^2 (\cos(\phi_{12} - \phi_{23})) \right] \\ &= \frac{2}{D} ((A + 4 k^2 N) (N + 1)^2 - (A - 4 k^2 N) (N - 1)^2) \\ &= \frac{2}{D} 4 N (A + 2 k^2 N^2 + 2 k^2) \end{aligned}$$

avec $A = n^2 N^2 - 2 n^2 k^2 - n^4 - N^2 + k^2 + n^2 + k^2 N^2 - k^4$

et ce terme vaut finalement

$$\frac{4 N}{D} 2 [(1 - n^2 - k^2) (n^2 + k^2 - N^2) + 2 k^2 (N^2 + 1)] \quad (23)$$

De même :

$$\begin{aligned}
 & 2 \rho_{12} \rho_{23} [\rho_{34}^2 (\sin (\phi_{12} - \phi_{23}) - \sin (\phi_{12} + \phi_{23}))] \\
 &= \frac{2}{D} [(B + C) (N - 1)^2 - (B - C) (N + 1)^2] \\
 &= \frac{2}{D} (-4 N B + 2 N^2 C + 2 C)
 \end{aligned}$$

avec $B = 2 k N^2 - 2 k^3 - 2 k n^2$
 $C = 2 k n^2 N - 2 k N + 2 k^3 N$

et ce terme vaut finalement

$$\frac{4 N}{D} 2 k [2 (n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1) (n^2 + k^2 - 1)] \quad (24)$$

Combinant (15), (17), (18), (19), (23), (24), on obtient l'expression de $T(n,k)$:

$$T = \frac{A_1 e^{-\alpha d}}{A'_0 + 2 A'_1 e^{-\alpha d} + A'_2 e^{-2\alpha d}}$$

avec $A_1 = 16 N (n^2 + k^2)$

$$A'_0 = [(n + 1)^2 + k^2] [(n + N^2) (n + 1) + k^2]$$

$$\begin{aligned}
 A'_1 = & [(1 - n^2 - k^2) (n^2 + k^2 - N^2) + 2 k^2 (N^2 + 1)] \cos 2 \phi \\
 & + k [2 (n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1) (n^2 + k^2 - 1)] \sin 2 \phi
 \end{aligned}$$

$$A'_2 = ((n - 1)^2 + k^2) [(n - N^2) (n - 1) + k^2]$$

RESUME

Des couches minces amorphes d'oxydes de Silicium faiblement nitrurés et hydrogénés de différentes compositions ont été préparées par dépôt chimique en phase gazeuse à basse pression assisté par plasma, à basse température. Plusieurs techniques de caractérisation physicochimique ont été mises en oeuvre en parallèle et leurs résultats systématiquement corrélés entre eux : ellipsométrie à longueur d'onde fixe, analyse chimique par ERDA, spectrométrie d'absorption infrarouge, spectrométrie d'absorption visible/UV, résonance paramagnétique électronique, conductivité en courant continu à bas champ.

Les résultats de cette étude apportent de nouveaux éléments et ouvrent des perspectives dans la compréhension des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des composés semiconducteurs et isolants amorphes du Silicium.

MOTS-CLES

PECVD
Couches minces
Oxynitrures
Silicium
ERDA
Désordre
Infrarouge
Structure de bandes

