

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
«HOUARI BOUMEDIEN»  
FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : SAYHI MOSTEFA

Sujet

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES ET ELECTRIQUES DU  
NITRURE DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ( $\alpha$ -SiN:H) DEPOSE PAR  
PULVERISATION DC MAGNETRON**

Soutenu le 02/03/2006, devant le jury composé de :

Mr. M. BENDAOU	Professeur (USTHB-Alger)	Président
Mr. M. AOUCHER	Professeur (USTHB-Alger)	Directeur de thèse
Mr. M. KECHOUANE	Professeur (USTHB-Alger)	Examineur
Mr. D. BRADAI	Professeur (USTHB-Alger)	Examineur
Mr. H. CHABANE	Directeur de recherche (CFN-Alger)	Invité

## DEDICACE

*Ce modeste travail est dédié*

*A la personne qui était toujours présente au moment où j'étais  
toujours absent ...*

*A la personne qui était délicatement discrète pour que je sois  
sereinement paisible ...*

*A la personne qui a tout enduré seule et sans que je me rende  
compte ...*

*A la personne qui renonça aux détentees et aux allergresses  
estivales, pour que sans relâche, demeure mon labeur...*

*A ma providence et destinée, ma femme bien aimée.*

*A mes enfants Rami et Riad pour la peine de résister,  
souvent en vain, au sommeil, en attendant ma rentrée tardive.*

## REMERCIEMENTS

Le travail présent dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Physique des Matériaux au sein de l'équipe Couches Minces et Semiconducteurs, de la faculté de Physique, de l'U.S.T.H.B, sous la direction du Pr. AOUCHER Moussa.

Mr. AOUCHER m'a initié avec enthousiasme à la recherche, à l'endurance, à la pertinence et à l'abnégation au travail. Plus que cela, Mr. AOUCHER m'a ancré les valeurs et les vertus devront distinguer le chercheur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire, pour sa confiance et sa patience.

Je remercie Monsieur M. BENDAOU, Doyen de la faculté de physique pour l'honneur qu'il me fait en président mon jury.

Je remercie Monsieur D. BRADAI, professeur à l'U.S.T.H.B, Monsieur M. KECHOUANE, professeur à l'U.S.T.H.B et Directeur du CNRA ainsi que Monsieur H. CHABANE Chef de la Division Recherche-Développement au près du Commandement des Forces Navales pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de siéger dans le jury.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à mes chefs respectifs de la Recherche-Développement pour leurs encouragements et leurs orientations. Et à travers eux, je remercie le Commandement des Forces Navales pour les efforts permanents consentis pour la promotion de la recherche scientifique. Je tiens à remercier Mr H. LEBAL, Mr. H. CHABANE, Mr. Y. GUELAY et Mr. A. AMARI.

Je remercie tous mes amis (es) et collègues qui rendirent si agréable et fructueux mon passage au laboratoire. Je ne saurais les citer tous chacun par son nom, mais je tiens à remercier particulièrement, Kamal MOKADDEM, Rabah CHERFI, Abdelkrim FEDALA, Hayet ALLAG, Samia FADEL, Affaf ZIKEM et AINOUCHE Lynda.

J'exprime aussi mes remerciements à tous mes amis et collègues au CRD-FN pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie particulièrement Mr. A. FARTASSI qui ne m'a pas privé de ses connaissances et expériences dans le domaine expérimental ainsi que Mr. A. ABDELALI pour avoir, à deux reprises examiner la forme du manuscrit.

Je ne saurais terminer sans citer la personne à qui nous devons moi et ma petite famille la sérénité et la quiétude dans les moments les plus difficiles. Au Dr. A. MATAOUI, je dirai en mon nom et à celui des membres de ma famille : Merci du fond du cœur, et que dieu prend soin de vos petites anges.

# **SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

<b>I. PRÉSENTATION DU MATÉRIAU .....</b>	<b>1</b>
I.1 LE SILICIUM AMORPHE .....	1
I.1.1 Arrangement atomique.....	1
I.1.2 Rôle de l'Hydrogène dans le Silicium amorphe .....	2
I.1.3 Densité d'états .....	3
I.1.4 Gap de mobilité.....	4
I.1.5 Queues de bandes .....	4
I.1.6 Liaisons pendantes.....	5
I.1.7 Processus de conduction électrique.....	6
I.1.8 Propriétés optiques .....	8
I.2 LE NITRURE DE SILICIUM a-SiN <sub>x</sub> :H .....	10
I.2.1 Applications du a-SiN :H.....	10
I.2.2 Densité d'états .....	10
I.2.3 Propriétés électriques .....	12
I.2.4 Propriétés optiques .....	14
I.2.5 Structure du a-SiN :H .....	17
I.3 STRUCTURE MIS À BASE DE a-SiN :H.....	23
I.3.1 La structure MIS idéale .....	23
I.3.2 Polarisation d'une structure MIS idéale.....	24
I.3.3 La charge d'espace dans le semiconducteur .....	26
I.3.4 Capacité dynamique.....	30
I.3.5 La structure MIS réelle ayant comme isolant l'a-SiN :H .....	33
I.3.6 Diagramme de bandes d'énergies d'une structure à base de a-SiN :H.....	38
I.3.7 Régime du Courant .....	38
I.4 METHODES DE DEPOT .....	41
I.4.1 Introduction.....	41
I.4.2 La décomposition chimique (CVD) .....	41
I.4.3 La pulvérisation .....	42
I.5 PULVERISATION DC ASISTEE D'UN MAGNÉTRON.....	45
I.5.1 Le plasma .....	45
I.5.2 Aspect général .....	45
I.5.3 Processus et interaction.....	47

<b>II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>49</b>
II.1 GROUPE DE DÉPÔT .....	49
II.1.1 Les gaz.....	49
II.1.2 Groupe de pompage.....	49
II.1.3 Générateur de tension .....	50
II.1.4 La chambre de dépôt .....	50
II.2 LE DÉPÔT .....	53
II.2.1 Nature et préparation des substrats .....	53
II.2.2 Procédure de dépôt.....	53
II.2.3 Préparation des échantillons .....	54
II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	56
II.3.1 Transmission optique.....	56
II.3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	60
II.3.3 Caracterisations electriques des structures M.I.S.....	65
<b>III RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>76</b>
III.1 PARTIE I.....	77
III.1.1 Conditions de dépôt de la Série EA.....	77
III.1.2 Caractéristiques optiques de la série EA.....	77
III.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge de la série EA .....	80
III.1.4 Procédure de mesure électriques C-V.....	85
III.1.5 Caractéristiques électriques de la série EA.....	90
III.1.6 Conclusion sur la série EA.....	107
III.2 PARTIE II.....	108
III.2.1 Caractéristiques optiques de la série EB .....	108
III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	110
III.2.3 Caractéristiques électriques de la série EB .....	117
III.2.4 Conclusion sur la série EB.....	122
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>123</b>

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné (a-SiN :H) est un matériau semiconducteur à très large gap, considéré comme diélectrique important dans la technologie microélectronique. Il a été intensément étudié tant sur le plan fondamental que sur celui des applications. Grâce à des propriétés remarquables, comme la grande dureté mécanique, la bonne stabilité thermique, la faible réactivité chimique et les bonnes caractéristiques diélectriques, le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné est largement utilisé comme isolateur de grille dans les structures Métal-Isolan-Semiconducteur ( M.I.S) et dans les transistors TFT (Thin Film Transistor), comme couche d'isolation dans les interconnexions multi-niveaux, comme capacité diélectrique dans les mémoires DRAM, comme couche de passivation et revêtement de protection et antireflet dans l'industrie III-V [1-3]. Récemment, le a-SiN :H déposé à faibles températures a atteint une position unique avec son utilisation comme couche diélectrique dans les transistors en plastique et comme couche protectrice dans les applications biologiques [2].

Les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration du nitrure de Silicium stoechiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sont la décomposition en phase gazeuse à basse pression (LPCVD) et la décomposition thermique en phase gazeuse à pression atmosphérique (Thermal CVD) [2-3]. Cependant, ces techniques nécessitent des températures de substrat entre 700 et 900 °C, ce qui limite leurs utilisations [1]. Dernièrement, un grand intérêt est porté sur le nitrure de Silicium préparé à faibles températures (< 400 °C). Ce dernier est utilisé comme diélectrique dans des transistors fabriqués sur des substrats en verre ou en plastique et comme couche d'encapsulation sur les substrats non-conventionnelles (plastique, feuille métallique) [3-6]. La décomposition plasma (PECVD) est une technique qui permet l'obtention de couches de nitrure de Silicium à des températures comprises entre 200 et 500 °C. Ces couches sont généralement non-stoechiométriques, moins denses et contiennent une grande quantité d'hydrogène lié (10-30 at.%) sous forme de groupe de liaisons N-H et Si-H [3], causant ainsi la dégradation des caractéristiques du composant.

Afin de répondre aux exigences nouvelles de l'industrie microélectronique, il est indispensable de produire des couches de nitrure de Silicium de très faible teneur en hydrogène et à de faibles températures de dépôt.

Parmi la variété des techniques alternatives de dépôt, la technique de pulvérisation en continu assistée d'un champ magnétique, désignée aussi par " pulvérisation DC magnétron"

semble être prometteuse grâce à ses avantages intrinsèques par rapport aux techniques LPCVD et PECVD. C'est une technique qui permet l'obtention de couches de a-SiN :H à faibles températures de dépôt (< 400 °C) avec une faible teneur en hydrogène. Cette technique offre également l'avantage de découpler les sources du matériau, permettant le contrôle de la teneur en hydrogène ou en azote par le simple contrôle de la pression partielle correspondante.

Après la maîtrise du dépôt du Silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) par la technique de pulvérisation DC magnétron, notre équipe s'est lancée dans un premier temps dans l'investigation des marges exploitables des paramètres de dépôt du nitrure du Silicium amorphe hydrogéné. Le travail mené par K. Mokaddem [7] a permis de comprendre l'évolution de certaines caractéristiques de ce matériau en fonction des paramètres de dépôt notamment, la pression partielle d'azote.

Dans le même contexte, le présent travail est entrepris pour l'étude des propriétés physicochimiques, optiques et électriques des couches minces de a-SiN :H préparées par pulvérisation DC magnétron, en fonction des paramètres de dépôt. Notre étude porte essentiellement sur les effets de la température de dépôt et de la pression partielle d'hydrogène sur les caractéristiques du matériau, ainsi que sur les mécanismes qui y gouvernent la conduction. Nous nous intéressons en particulier au matériau déposé à faibles températures (150-400 °C).

Dans le premier chapitre nous présentons les propriétés du nitrure du Silicium amorphe hydrogéné ainsi que les techniques les plus utilisées pour sa préparation.

Le deuxième chapitre porte sur les techniques expérimentales utilisées. Nous y décrirons en détail, la méthode de dépôt utilisée pour la préparation de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Nous décrirons en particulier les manipulations que nous avons mis en œuvre dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Nous concluons le présent travail par une synthèse de tous les résultats.

# **CHAPITRE I**

## **PRESENTATION DU MATERIAU**

## I PRESENTATION DU MATERIAU

Dans ce chapitre, nous présentons une description du matériau amorphe en général et du Silicium amorphe hydrogéné en particulier. Nous rappelons l'arrangement atomique, les propriétés électroniques, ainsi que les modes de conduction. Par la suite nous présentons le nitrure du Silicium amorphe hydrogéné (a-SiN:H). Ce dernier est décrit à partir de ses propriétés physico-chimiques.

### I.1 Le Silicium amorphe

#### I.1.1 Arrangement atomique

La structure atomique que possède le Silicium monocristallin est la structure diamant. Dans cette structure, un atome de Silicium est lié aux quatre plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre d'arête 2,35 Å et d'angle de liaison  $109^{\circ}28'$ . Cet ordre est périodique, il se répète dans tout le cristal (Fig. I.1).

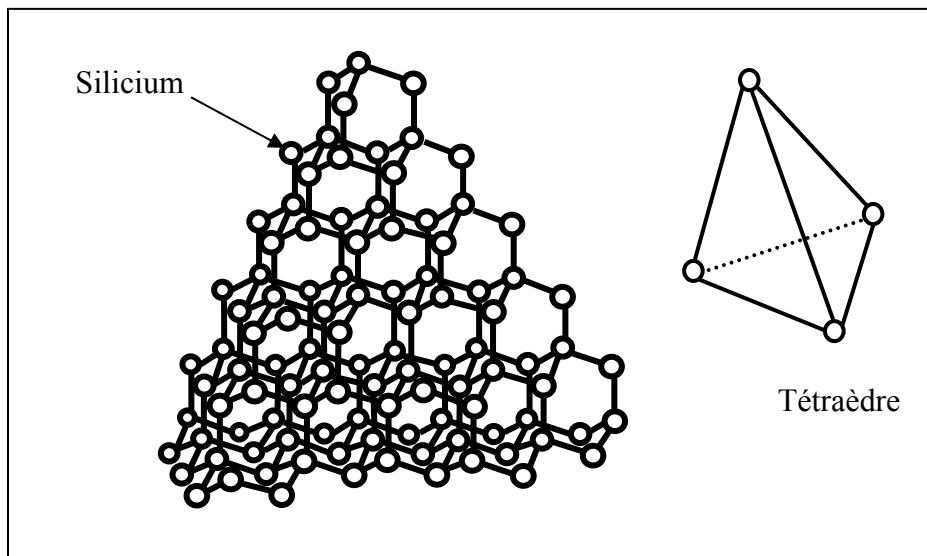


Fig.(I.1) : Structure cristalline du Silicium

Cet ordre à grande distance disparaît dans le Silicium amorphe (a-Si). Néanmoins, un arrangement atomique à courte distance traduit par la conservation de la cellule tétraédrique élémentaire reste maintenu. Les fonctions de distribution radiales déduites à partir des spectres de diffraction X, montrent la préservation de cet arrangement qui peut s'étaler jusqu'aux seconds voisins [8]. Cet ordre est référencé par O.C.D (Ordre à Courte Distance).

À longue distance, la perte de l'ordre engendre des défauts de types structuraux comme la distorsion et la fluctuation des longueurs des liaisons Si-Si, ainsi que des défauts de types ponctuels tels que la non-satisfaction des liaisons de l'atome de Silicium. Ces liaisons brisées sont appelées « liaisons pendantes » (Fig. I.2).

Des mesures par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont montrées que la densité de ces liaisons non satisfaites peut atteindre un ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [9]. Par conséquent, les écarts de structure du Silicium monocristallin par rapport au Silicium amorphe, font que ce dernier est peu performant pour les applications électroniques.

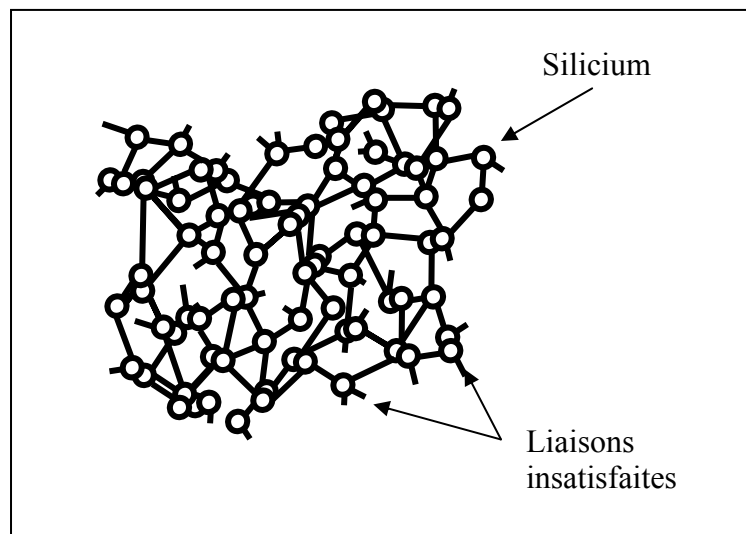


Fig.(I.2): Structure du Silicium Amorphe

### I.1.2 Rôle de l'Hydrogène dans le Silicium amorphe

Afin de diminuer la quantité de liaisons pendantes dans le Silicium amorphe, il fallait passiver ces dernières. Cette passivation a pu se faire d'une façon notable, en injectant de l'Hydrogène dans la matrice du matériau durant son élaboration. L'hydrogène incorporé peut établir une liaison avec les atomes de Silicium en occupant les liaisons brisées (Fig I.3). Par cet apport d'Hydrogène, la densité d'états diminue de plusieurs décades. Dans le bon matériau de Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), la densité de liaisons pendantes est de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [10].

La relaxation provoque également l'élargissement de la bande interdite. Cet élargissement résulte d'après Moustakas [12] en un déplacement de la bande de valence vers le bas. Davis [13] quant à lui, a trouvé que le contenu en hydrogène dans le Silicium amorphe perturbe peu la largeur de la queue d'états localisés. Il a supposé donc, que l'incorporation de l'hydrogène affecte peu la bande de conduction.

La "guérison" des défauts du a-Si par l'hydrogène rend, d'une part, le matériau photoconducteur et d'autre part, efficace le dopage du matériau [14]. Ces deux conséquences ont permis au matériau a-Si:H de trouver des applications diverses dans le domaine de l'électronique.

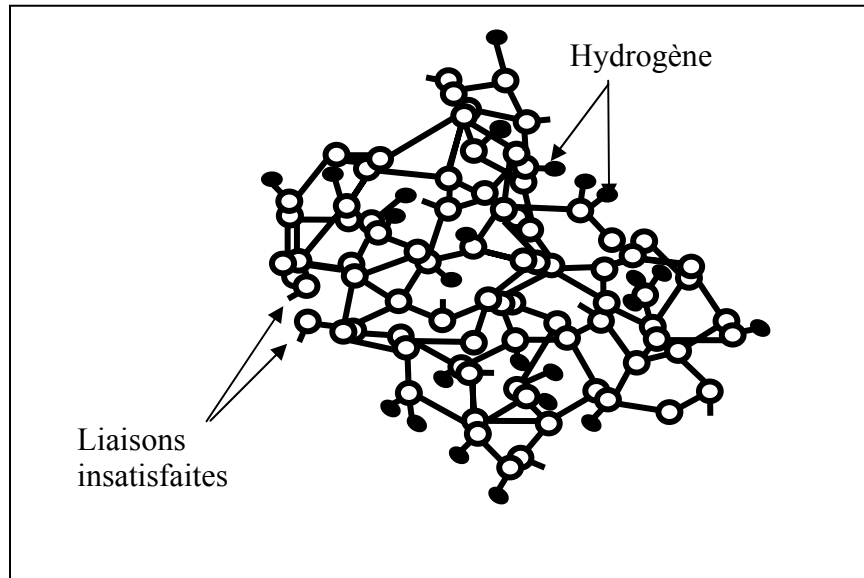


Fig.(I.3): Structure du Silicium Amorphe Hydrogéné

### I.1.3 Densité d'états

Dans le Silicium monocristallin parfait, les atomes forment une structure ordonnée et périodique dont la structure de bande d'énergie peut être déduite à partir de la théorie de Bloch. Cette structure est formée de deux bandes étendues et une bande intermédiaire. Ces bandes consistent en (Figure I.4.a) :

- Une bande de valence, où se trouvent les électrons liés.
- Une bande de conduction, où se trouvent les électrons libres.
- Une bande séparant ces deux bandes, appelée "bande interdite" d'une énergie égale à 1.12 eV et qui théoriquement, ne contient aucun état énergétique.

Les déviations structurales par rapport à la cellule tétraédrique de base se manifestent par la présence d'un grand nombre d'états localisés dans la bande interdite dite « gap de mobilité » ou écart de mobilité. Ces états localisés sont composés de queues de bande et de liaisons pendantes (Fig I.4).

Ces notions sont définies ci-après.

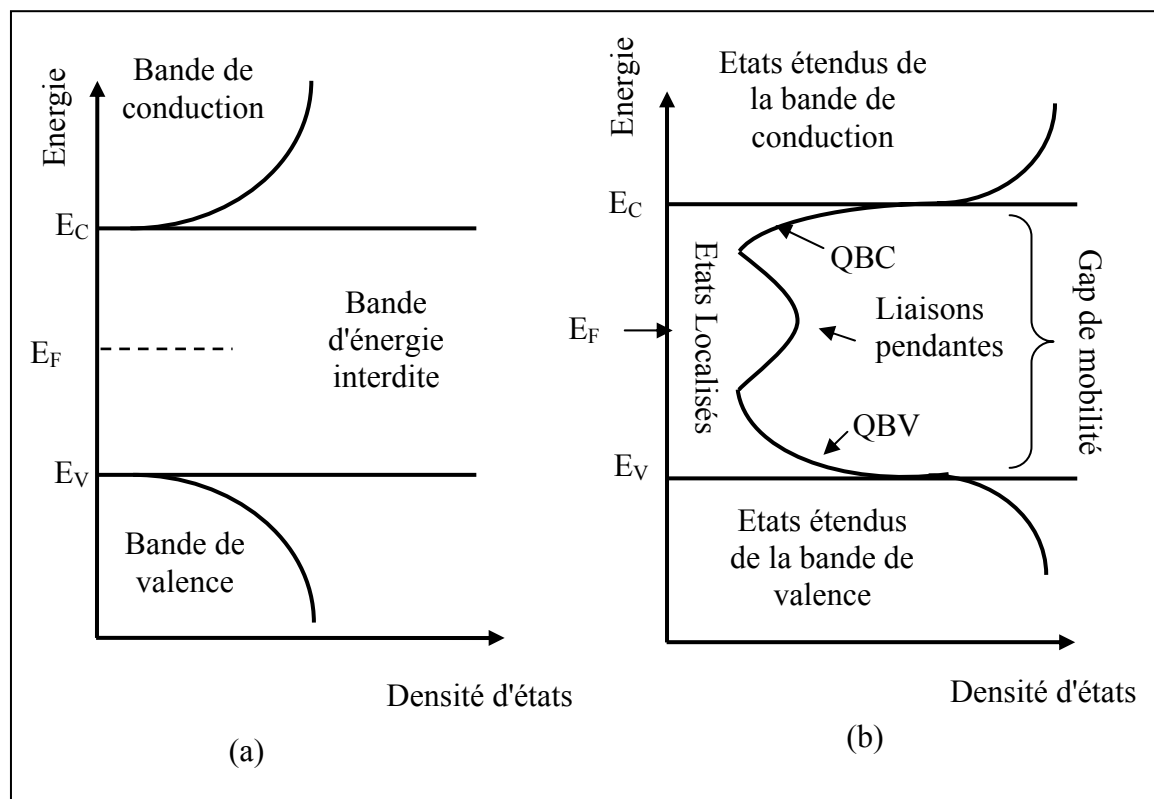


Fig.(I.4): (a) - Densité d'états d'un Semiconducteur cristallin  
 (b) -Modèle général de la densité d'états d'un semiconducteur amorphe.

### I.1.3.1 Gap de mobilité

Mott [15] a montré, que lors du passage des états localisés aux états étendus, la mobilité des porteurs varie de plusieurs ordres de grandeurs. Les énergies correspondantes à cette transition sont désignées par « seuils de mobilité ». La distance énergétique entre les seuils de mobilité est appelée « bande interdite de mobilité » ou « gap de mobilité ». Ceci permet de définir, pour les semiconducteurs amorphes, un gap de mobilité plutôt qu'une bande interdite. La largeur du gap de mobilité  $E_g$  est alors définie par  $E_g = E_C - E_V$  où  $E_C$  et  $E_V$  représentent respectivement les positions énergétiques des seuils de mobilité des électrons et des trous. Dans le Silicium amorphe, cette largeur du gap est plus élevée. Elle est pratiquement de l'ordre de 1,7 eV.

### I.1.3.2 Queues de bande

Les queues de bandes de conduction (QBC) et de valence (QBV) sont des prolongements des états étendus de la bande de conduction et de la bande de valence vers

l'intérieur du gap. Elles traduisent le désordre structural du matériau et sont associées aux distorsions des liaisons présentes dans le matériau. Elles se situent aux bords des bandes (Fig I.4). D'après le modèle de Mott et Davis [16], les queues de bandes sont décrites comme étant des décroissances exponentielles, définies par les expressions suivantes :

$$g(E) = N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{kT_V}\right) \quad (I.1)$$

pour la QBV, et :

$$g(E) = N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{kT_C}\right) \quad (I.2)$$

pour la QBC.

Où :

- $N_V$  et  $N_C$  représentent les densités d'états en  $E_V$  et  $E_C$ , respectivement.
- $KT_V$  et  $KT_C$  les inverses des pentes de la QBV et la QBC respectivement dans la représentation  $\log(g(E))$  en fonction de l'énergie  $E$ .

### I.1.3.3 Liaisons pendantes

Les liaisons pendantes sont des défauts ponctuels. Elles apparaissent quand un atome de Silicium possède des liaisons insatisfaites (Fig I.5). Les liaisons pendantes se manifestent par des états électroniques qui se situent proche du milieu du gap. Ces états électroniques peuvent avoir trois possibilités de charges :

- aucun électron ( $D^+$ ), donc une charge positive;
- un électron ( $D^0$ ), donc neutre;
- deux électrons ( $D^-$ ), donc une charge négative.

Le centre  $D^+$  joue le rôle d'accepteur et le centre  $D^-$  celui de donneur. Les centres  $D^+$  et  $D^0$  sont dans un niveau énergétique  $E_{db}$  et le centre  $D^-$  est dans le niveau ( $E_{db}+U$ ).

$U$  est appelée énergie de corrélation. Les densités généralement associées à ces niveaux sont deux pics jumeaux.

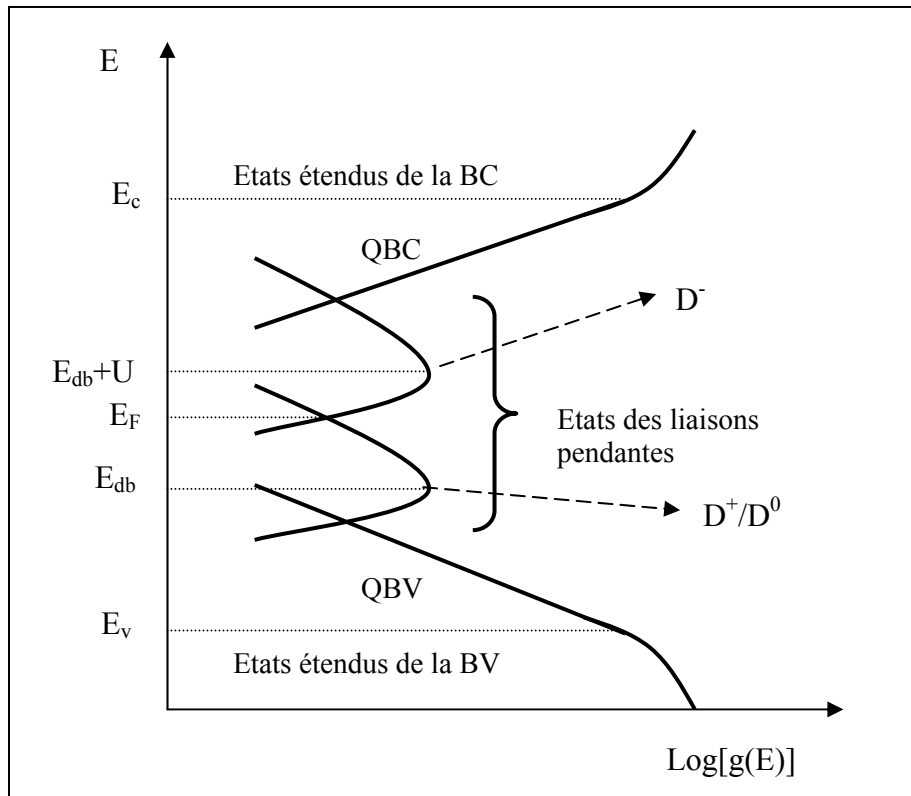


Fig.(I.5): *Modèle de densité d'états proposé par Davis et Mott pour le Silicium amorphe a-Si.*

#### I.1.4 Processus de conduction électrique

Etant donné l'analogie entre le processus de conduction des électrons et celui des trous, seules les expressions relatives aux électrons seront présentées.

Dans les semiconducteurs amorphes, un électron qui participe à la conduction peut se trouver dans trois gammes d'énergie de la distribution d'états : les états étendus (bande de conduction), les états localisés des queues de bande ou les états localisés des niveaux profonds. Par conséquent, la conduction électrique est régie par trois principaux mécanismes de transport de charges dont la prédominance de l'un par rapport aux autres dépend de la gamme de température du matériau (Fig. I.6). Ces mécanismes sont décrits par les modes suivants:

1. **Conduction dans les états profonds (voisins du niveau de Fermi):** Ce mode prédomine à très basse température. D'après Mott [16], la conduction électrique dans ce cas se fait par saut entre les niveaux. Son expression est donnée par :

$$\sigma(T) = \sigma_3 \exp\left(-\frac{A}{T^4}\right) \quad (I-3)$$

2. **Conduction dans les états localisés de la queue de bande de conduction :** Ce mode prédomine à moyenne température. Le transport dans ce cas, est décrit comme étant un saut par effet tunnel assisté par phonons. La conductivité est thermiquement activée. Elle prend la forme suivante:

$$\sigma_2(T) = \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{KT}\right) \quad (I-4)$$

Où  $E_A$  représente le bas de la QBC.

3. **Conduction dans les états étendus :** Ce mode est prédominant à haute température, (autour de la température ambiante et au-delà). La conductivité est alors, thermiquement activée. Elle prend la forme suivante :

$$\sigma_1(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{KT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (I-5)$$

La représentation d'Arrhénius de la conductivité  $\log(\sigma) = f(1000/T)$ , donne accès à la grandeur  $E_c - E_F$  (pente de la droite). Cette grandeur est une caractéristique importante du matériau. Elle représente l'énergie d'activation thermique de la conductivité et est notée  $E_a$ .

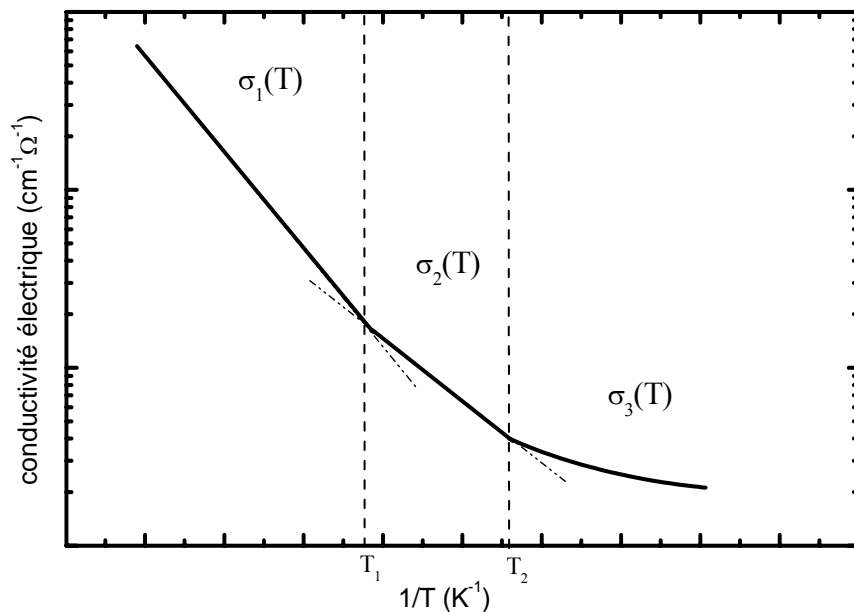


Fig.(I.6): Conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température de mesure pour un semiconducteur amorphe

### I.1.5 Propriétés optiques

Dans le cas du Silicium amorphe, l'absorption optique fait intervenir en plus des états des bandes de valence et de conduction, les états des queues de bandes ainsi que les états profonds dans le gap. Cela se traduit par différents comportements du coefficient d'absorption optique " $\alpha$ " en fonction de l'énergie de photons " $h\nu$ ".

L'absorption des photons incidents est attribuée à trois types de transitions principales dont la prépondérance dépend de la gamme d'énergie du photon incident.

Le spectre du coefficient d'absorption optique du Silicium amorphe présente trois comportements différents selon l'énergie de photons (Fig I.7) :

- **Une zone de forte absorption (Zone I):** Les transitions dans cette zone interviennent entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Dans cette zone le coefficient d'absorption " $\alpha$ " est décrit par l'équation de Tauc [8]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (I-6)$$

$E_g$  est le gap optique introduit par Tauc, B est une constante caractéristique du matériau.

- **Zone de moyenne absorption (Zone II) :** Dans cette zone, les transitions ont lieu entre les états de la QBV et ceux de la bande de conduction et entre les états de la bande de valence et ceux de la QBC. Le coefficient d'absorption " $\alpha$ " dépend fortement de la plus large des queues de bandes exponentielles ainsi il s'écrit comme [17]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \frac{h\nu}{E_0} \quad (I-7)$$

Où  $E_0$  est le paramètre d'Urbach.

- **Zone de faible absorption (Zone III) :** Dans cette région, les transitions électroniques se passent entre les états localisés dans le gap et les états de la bande de valence ou de la bande de conduction. La densité des ces états localisés  $N_d$  peut être estimée dans cette région à partir du coefficient d'absorption.

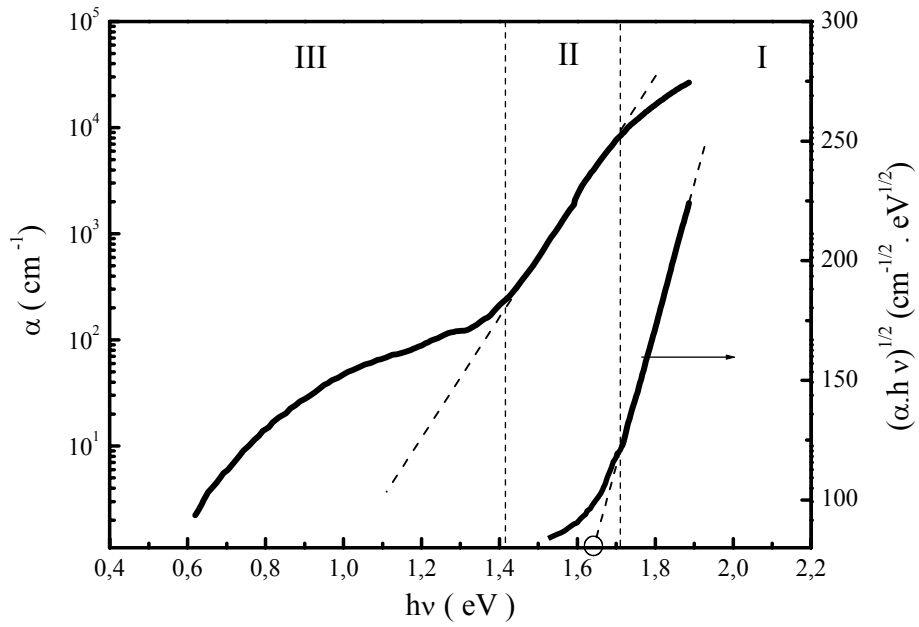


Fig.(I.7): Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons  $h\nu$  pour un semiconducteur amorphe (a-Si).

## **I.2 Le nitrure de Silicium a-SiN<sub>x</sub>:H**

### **I.2.1 Applications du a-SiN :H**

Le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné (a-SiN<sub>x</sub>:H) est très largement utilisé comme isolant dans les structures MIS et les transistors TFT, comme couche finale de passivation des dispositifs électroniques [18-21] et comme barrière de diffusion des impuretés.

Kim et al [21] rapportent que le nitrure de Silicium préparé par pulvérisation RF peut être utilisé comme couche de passivation dans les composants MISFET (transistors FET à base de structure Métal-Isolant-Semiconducteur), les composants MESFET (FET à base de structures Métal-Semiconducteur) et les composants HEMT (transistors à grande mobilité d'électron) et comme une membrane libre dans les systèmes micromachines.

Il est également proposé dans d'autres applications pour ses bonnes qualités de recouvrement de marche et d'adhésion. Bien qu'il soit considéré comme un moins bon isolant (gap plus faible, plus de défauts) que l'oxyde de Silicium, il suscite un intérêt croissant en tant qu'isolant de grille grâce à d'autres avantages tels qu'une constante diélectrique plus élevée, une réactivité chimique moins importante que SiO<sub>2</sub> et une contrainte mécanique plus facilement adaptable.

Récemment, le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné est introduit dans le domaine de la photonique en tant que couche antireflet et composants émetteurs de lumière comme les couples de cavités larges bandes et les microcavités Fabry-Perot [22-23]. Ces dernières sont fabriquées par la déposition alternée des couches à indice de réfraction différent. D'autres applications dans lesquelles l'introduction du a-SiN<sub>x</sub>:H est prometteuse sont, les photo-détecteurs et photo-recepteurs en électrophotographie, les détecteurs de rayons X, les détecteurs d'images et les écrans plats [24-27].

### **I.2.2 Densité d'état**

Dans le Nitrure de Silicium cristallin, les liaisons chimiques sont dues au recouvrement des orbitales hybrides sp<sup>2</sup> des atomes d'Azote avec les orbitales hybrides sp<sup>3</sup> des atomes de Silicium.

La cellule de coordination entre les atomes de Silicium et d'Azote est peu différente de celle rencontrée dans le cristal, malgré quelques distorsions des angles ou des distances de liaisons. Les défauts ponctuels sont attendus dans le matériau amorphe, tels que les liaisons pendantes sur les atomes de Silicium ou d'Azote.

Des mesures de photoémission directe (XPS) et inverse (BIS) réalisées sur des couches PECVD de a-SiH et de a-SiN<sub>1,5</sub>H sont présentées sur la figure I.8. Ces mesures ont permis d'évaluer le déplacement des bords de bandes de valence (1,2 eV) et de conduction (2,2 eV) à l'interface de ces deux matériaux. Ces mesures reflètent aussi l'évolution de la forme et des bords de bandes entre le Silicium amorphe et le Nitrure de Silicium [28].

Les figures I.9 et I.10 présentent les évolutions des bords de bandes, du niveau de Fermi et de la liaison pendante sur le Silicium, en fonction de la composition du matériau hydrogéné [28,29]. On observe un élargissement du gap. Celui-ci est lié au recul du maximum de la bande de valence en raison de la substitution des états profonds N<sub>2pz</sub> aux états Si<sub>3p</sub>, à mesure que la concentration d'atomes d'Azote augmente. Selon Kärcher [29], au delà d'un rapport [N/Si] de 1,25, l'élargissement du gap est principalement régi par le changement qui se produit au niveau des états du bas de la bande de conduction. Les états antiliants associés aux liaisons Si-Si sont remplacés par les états antiliants associés aux liaisons Si-N.

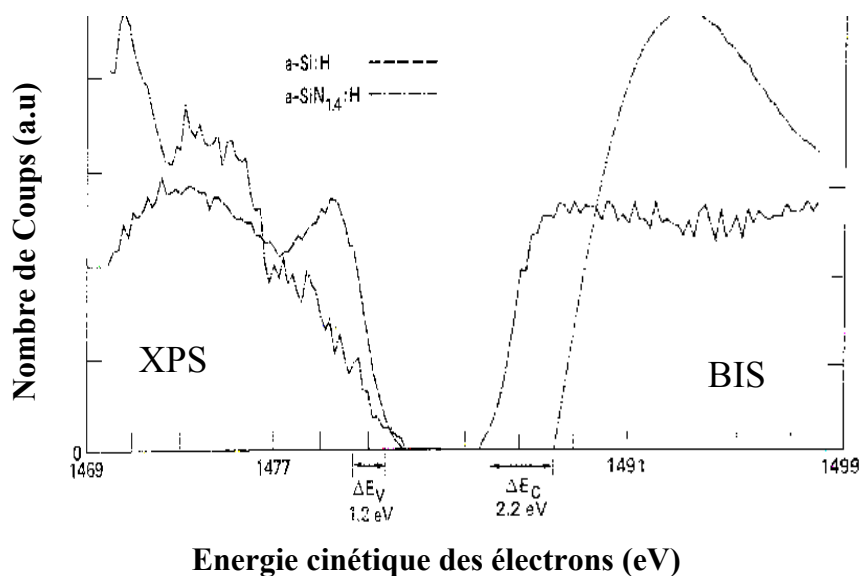


Fig.(I.8): Mesures XPS et BIS des couches PECVD de a-SiH et de a-SiN<sub>1,5</sub>H [28]

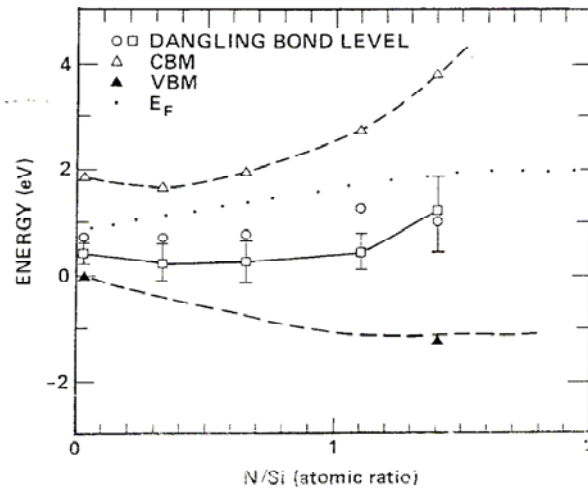


Fig.(I.9): Evolutions mesurées des bords de bandes, du niveau de Fermi et de la liaison pendante sur le Silicium, en fonction de la composition du matériau [28,29]

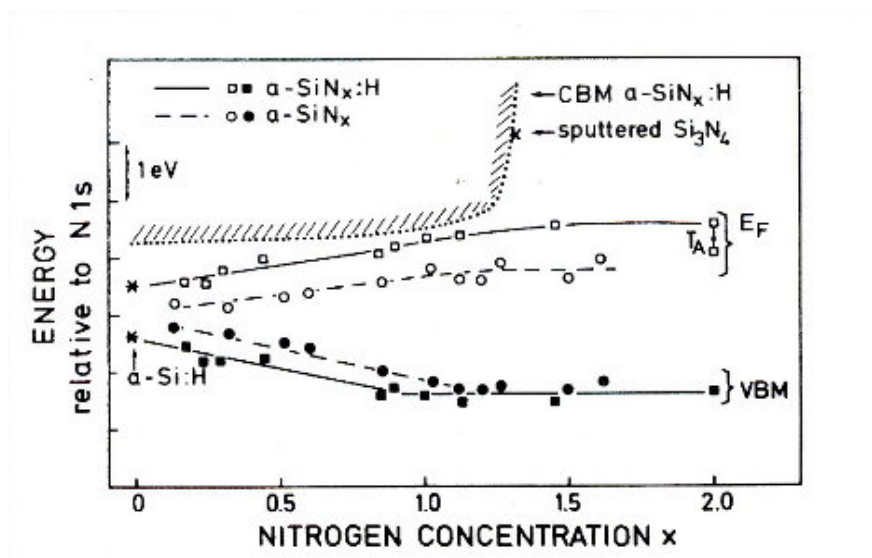


Fig.(I.10): Variations Expérimentales des bords de bandes et du niveau de Fermi dans a-Si<sub>x</sub>H PECVD [28,29]

### I.2.3 Propriétés électriques

Les mesures de conductivité électrique du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné a-Si<sub>x</sub>:H dans la représentation d'Arrhenius montrent une partie linéaire (Fig. I.11). La conductivité est donc activée thermiquement. L'énergie d'activation  $E_a$  associée décroît lorsque le rapport  $R = [\text{NH}_3/\text{SiH}_4]$  augmente [30]. L'incorporation d'une faible concentration atomique d'azote (inférieure à quelque pour-cent) dans le Silicium amorphe hydrogéné, a pour

effet d'augmenter sa conductivité sous obscurité et de diminuer l'énergie d'activation (Fig. I.12), Alors que la largeur du gap de mobilité reste pratiquement constante. Cela ressemble à un effet de dopage de type n [30-32]. Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs [24,33-34] aussi bien sur des matériaux préparés par décharge lumineuse que par pulvérisation cathodique.

Lorsque la concentration d'azote augmente (Fig. I.13), cet effet de dopage disparaît. La conductivité électrique chute. D'après Watanabe [35], la résistivité du  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  préparé par décharge lumineuse à partir d'un mélange de gaz  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  est maximale pour la composition de stœchiométrie. Lorsque le matériau devient plus riche en azote que le nitrure de Silicium stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), la résistivité diminue.

La composition stœchiométrique du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné correspond à un rapport  $\text{N/Si} = 4/3$ , tandis que celle riche en Silicium ou en Azote correspond à un rapport faible ou fort respectivement. Les propriétés des alliages riches en Silicium,  $\text{N/Si} < 1.1$ , ressemblent à celle d'un Silicium amorphe contenant un grand nombre de liaisons Si-Si. Par ailleurs, les alliages riches en Azote,  $\text{N/Si} > 1.4$  avec moins de concentration de liaisons Si-Si, sont considérés comme des isolants de bonnes qualités pour les applications électroniques. Les alliages dont  $\text{N/Si}$  se situent entre 1.1 et 1.4 ont un comportement intermédiaire. Dans cette gamme de composition, il existe de grandes difficultés expérimentales dans le choix du modèle décrivant la structure [24]. Les propriétés du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné varient, d'un simple matériau dopé jusqu'au matériau isolant.

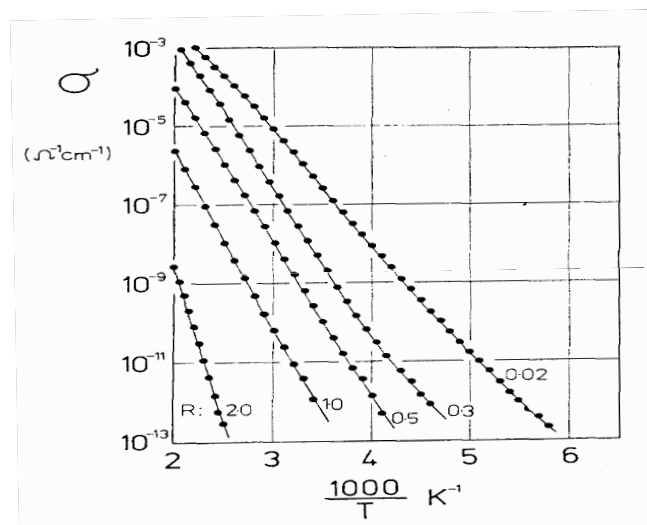


Fig.(I.11) : Conductivité électrique en représentation d'Arrhenus du  $a\text{-SiN}_x\text{H}$ ,  $R$  est le rapport  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  [30]

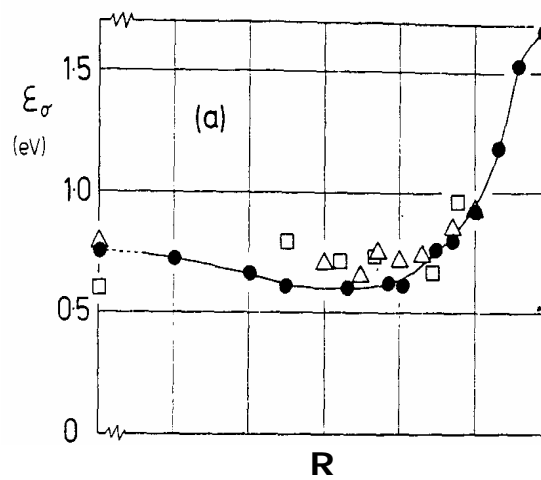


Fig.(I.12): Variation de l'énergie d'activation avec le rapport  $NH_3/SiH_4$  [30].

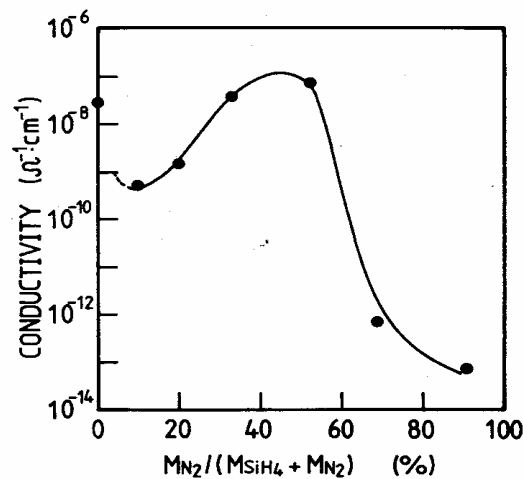


Fig.(I.13): Variation de la conductivité avec le rapport molaire  $M_{N_2} / (M_{SiH_4} / M_{N_2})$  [35].

#### I.2.4 Propriétés optiques

Comme le Silicium amorphe hydrogéné, le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné fait intervenir trois types de transitions lors de l'absorption des photons. Chaque type de transition prédomine dans une gamme d'énergie particulière. Cela donne naissance à trois comportements différents du coefficient d'absorption " $\alpha$ " en fonction de l'énergie des photons (Fig I.14):

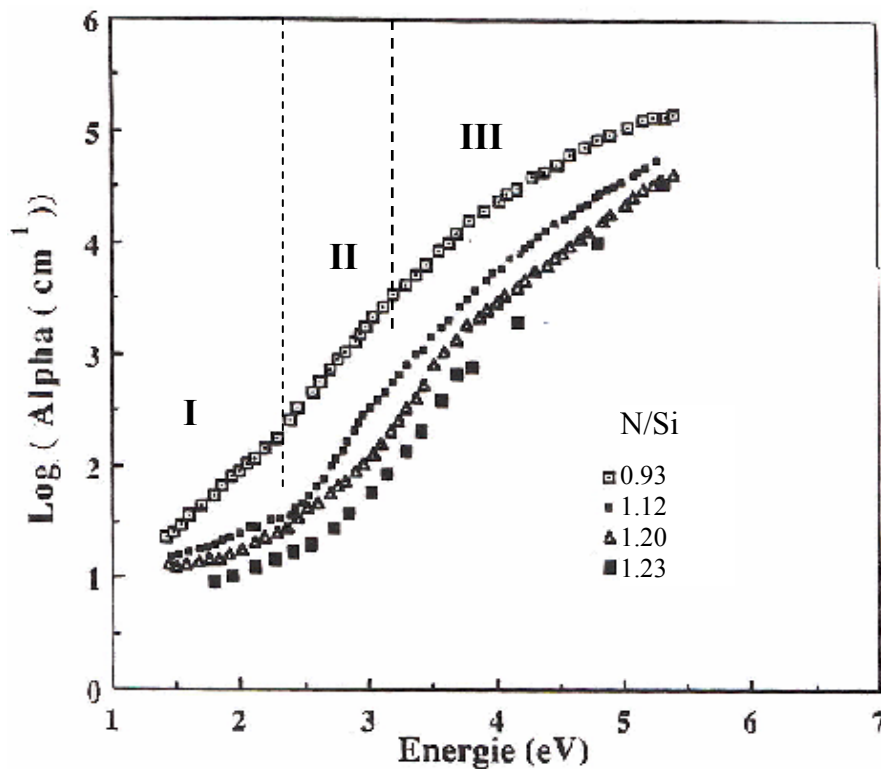


Fig.(I.14): Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons  $h\nu$  pour le  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  pour différentes concentration d'azote [17].

La région haute énergie (I) est associée à des transitions entre états étendus de bande à bande. Le coefficient d'absorption " $\alpha$ " est donné par l'équation (I.6) dans le cas de bandes sous forme parabolique. Si les bandes sont supposées avoir une forme linéaire en énergie, le coefficient d'absorption est donné par l'équation suivante [17]:

$$(\alpha h\nu)^{1/3} = B^1 (h\nu - E_g^1) \quad (I-8)$$

$B^1$  est une constante qui dépend de la forme des bandes et  $E_g^1$  le gap optique obtenu par l'extrapolation à  $\alpha=0$  de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/3}$  fonction de  $h\nu$ .

La région moyenne énergie (II) met en jeu des transitions entre les états de la QBV et ceux de la bande de conduction d'une part et entre les états de la bande de valence et ceux de la QBC d'autre part. Le coefficient d'absorption dans cette zone est donné par l'équation (I.7)

La région basse énergie (III) est attribuée aux transitions entre les états localisés des niveaux profonds et les états étendus de la bande de conduction et de la bande de valence. Bensouda [17] a montré que des transitions entre états localisés liants et antiliants (états liants

et antiliants des liaisons Si-Si en chaîne) peuvent donner naissance à un palier d'absorption dans cette région.

Plus la teneur en azote dans le matériau augmente plus le front d'absorption se déplace vers les grandes énergies [17] (Fig I.4), le gap optique augmente vers 5,3 eV [36] (fig I.15) et l'indice de réfraction statique chute à 1,7 [35,37]. Le facteur de Tauc "B" diminue lors de l'augmentation du contenu en azote jusqu'à la composition du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , par la suite, il ré-augmente.

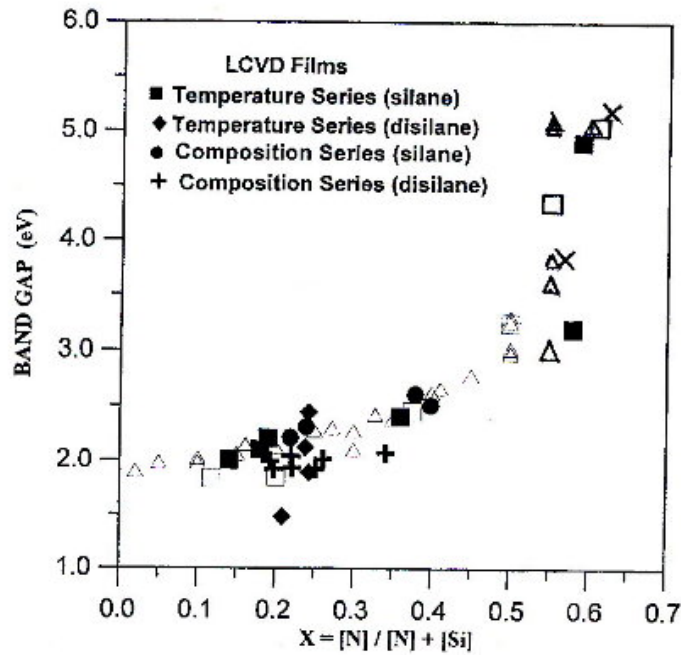


Fig.(I.15): Gap optique en fonction du rapport  $[N]/([N]+[Si])$  [36].

### I.2.5 Structure du a-SiN :H

Le nitrure de Silicium cristallin existe dans la nature sous deux formes désignées par  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Il a été montré [38] que la structure cristalline des deux phases est hexagonale, et que la cellule de base est tétraédrique. A quelques légères distorsions près, l'atome de Silicium lié à trois atomes d'Azote, est sur un site tétraédrique. L'atome d'Azote lié à trois atomes de Silicium, est sur un site plan. La différence entre les deux phases est que la distorsion du tétraèdre est plus grande en phase  $\beta$  par rapport à la phase  $\alpha$ .

Dans le nitrure de Silicium amorphe, le réseau est formé de liaisons covalentes SiN et d'atomes de Silicium tétraédriquement coordonnés dans des sites plans autour des atomes d'Azote. L'incorporation de l'Hydrogène dans le nitrure de Silicium permet la relaxation du matériau et la passivation des liaisons pendantes [7]. Il résulte la formation de liaisons Si-H et N-H en plus des liaisons Si-N, Si-Si et N-N [7,19,21].

Les configurations, les modes et les fréquences de vibrations de ces liaisons ont fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [7, 39-41].

La figure I.16 montre le spectre d'absorption infrarouge d'une couche de nitrure de Silicium amorphe hydrogéné

Dans une couche de a-Si<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> : H, l'hydrogène et l'azote peuvent être liés selon différentes configurations auxquelles correspondent des fréquences de vibration caractéristiques. Pour une chaque liaison, plusieurs modes de vibration sont possibles. Ces derniers sont définis ci-après.

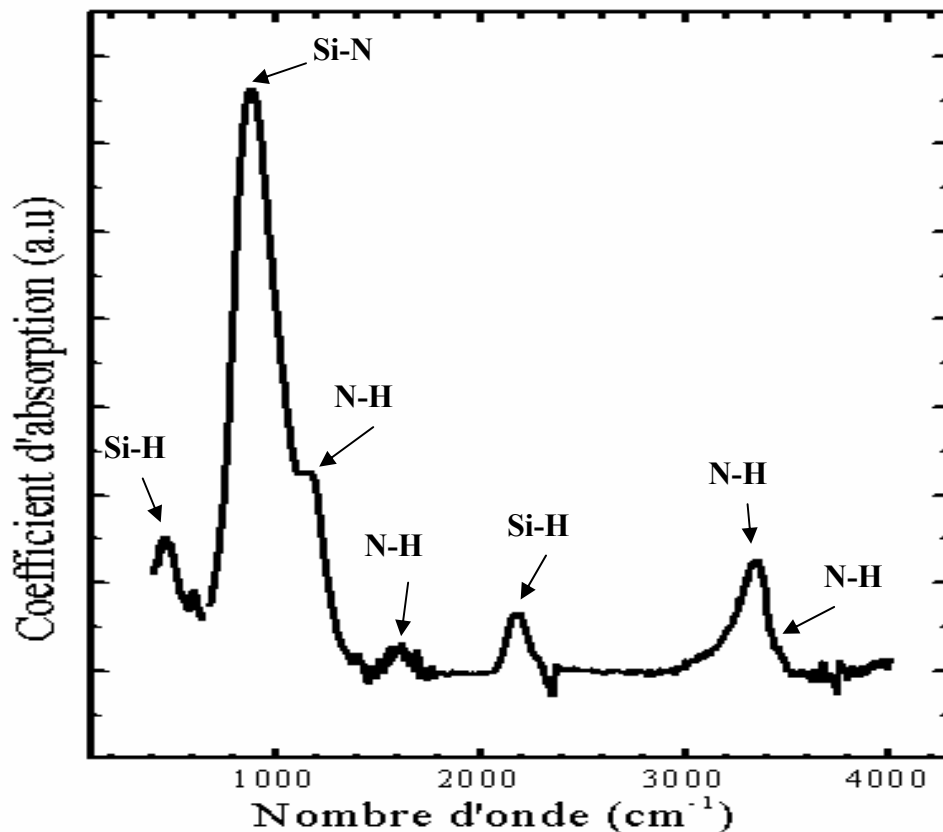


Fig.(I.16): Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  [7]

### I.2.5.1 Les modes de vibration

Les différents modes de vibration observables dans  $a\text{-Si}_x\text{N}_{1-x}\text{:H}$  sont [42, 17]:

**Les modes de déformations** : Ces modes apparaissent quand on considère les liaisons comme rigides et que les seules déformations possibles sont les variations des angles entre ces liaisons ; on distingue :

- **le balancement (Wagging)** : C'est une rotation d'ensemble autour de la bissectrice extérieure de deux liaisons. Dans une liaison Si-H isolée, le mode de balancement apparaît lorsque la vibration ne se fait pas dans l'axe de la liaison. Toutes les liaisons Si-H contribuent à la bande d'absorption située aux environs de  $640\text{ cm}^{-1}$ . On y retrouve les différents groupes présents dans le matériau Si-SiH<sub>3</sub> (un atome Si est lié à 3 atomes H et un atome Si), Si<sub>2</sub>-SiH<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>-SiH.
- **Le Cisaillement (bending)** : Il s'agit d'une variation de l'angle formé par ces liaisons. Ce mode n'est pas observable pour des liaisons Si-H isolées (un seul atome H est lié à Si). Le cisaillement des liaisons Si-H appartient à des

configurations de type  $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ ,  $(\text{SiH}_2)_n$  et  $\text{Si-SiH}_3$  donne naissance à des bandes d'absorptions aux environs de  $890 \text{ cm}^{-1}$  pour le premier et  $845 \text{ cm}^{-1}$  pour les autres.

- **Le mode d'étirement (Stretching)** : dans ce mode, les vibrations des dipôles correspondent à des variations de la longueur des liaisons.

L'étude qualitative des spectres d'absorption infrarouge consiste ainsi à identifier les bandes d'absorption et leurs attribuer un mode de vibration. Les différentes configurations des liaisons et leurs fréquences de vibration sont résumées dans le tableau I.1.

### A- Les Liaisons Si-H

Le spectre infrarouge du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné montre deux bandes [7,19,21]. Ces deux bandes se trouvant autour de  $650 \text{ cm}^{-1}$  et  $2000 \text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations des liaisons Si-H.

*La bande à  $650 \text{ cm}^{-1}$*  : Cette bande est attribuée aux vibrations de déformation (rocking, wagging). Elle est observée sur les spectres des échantillons contenant une faible concentration d'azote.

*La bande à  $2000 \text{ cm}^{-1}$*  : Cette bande est attribuée aux vibrations stretching de la liaison Si-H. Cette bande se déplace vers les hautes fréquences lorsque la concentration d'azote dans le matériau augmente. Certains auteurs ont montré [7,43,44] que cette bande d'absorption peut être décomposée, sur toute la gamme de la composition chimique du nitrure de Silicium amorphe ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ), par la somme de six gaussiennes. Chaque gaussienne est associée à une configuration particulière déduite à partir d'un calcul de charge atomique permanent. Les différentes configurations associées à cette bande avec leurs facteurs de calibrations (K) et leurs largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont résumées dans le tableau N° I.1.

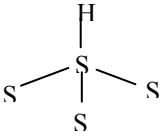
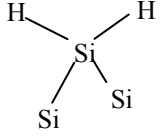
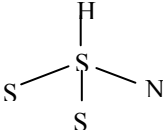
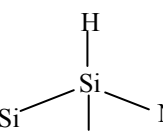
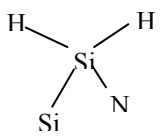
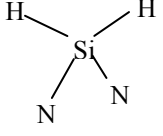
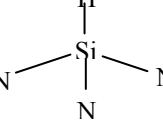
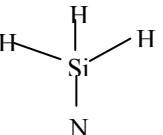
	Configuration	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ) Réf: [43]	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ) Réf: [43]	K ( $10^{19} \text{cm}^{-1}$ ) Réf: [43]	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ) Réf: [24]
<b>HSiSi<sub>3</sub></b>		2005	95	7	2000
<b>H<sub>2</sub>SiSi<sub>2</sub></b>		2065	105	11	2090
<b>HSiNSi<sub>2</sub></b>		2082	100	17	2090
<b>HSiN<sub>2</sub>Si</b>		2140	105	11	2130
<b>H<sub>2</sub>SiNSi</b>					
<b>H<sub>2</sub>SiN<sub>2</sub></b>		2175	80	40	2180
<b>HSiN<sub>3</sub></b>		2220	125	20	2220
<b>H<sub>3</sub>SiN</b>		2265 Réf [17]			

Tableau I.1 : Les différentes configurations associées à la bande  $2000 \text{cm}^{-1}$  de la liaison Si-H.

## B- Les liaisons N-H

Le spectre d'absorption infrarouge du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné montre également trois bandes d'absorption situées à  $1175\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540\text{ cm}^{-1}$  et  $3330\text{ cm}^{-1}$  associées à la liaison N-H. Ces bandes ne sont observées ni sur les spectres infrarouges de a-Si:H ni sur ceux du a-SiN<sub>x</sub> (nitrure de Silicium non hydrogéné), cela permet de croire qu'elles sont dues aux différents modes de vibrations de la liaison N-H.

## C- Les liaisons Si-N

La liaison Si-N se manifeste dans la zone d'absorption  $400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , principalement par deux bandes: une bande large se situant entre  $800$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  et l'autre moins large située entre  $430$  et  $495\text{ cm}^{-1}$  [7, 43-44].

*La bande entre  $430$  et  $495\text{ cm}^{-1}$*  : Elle est due aux vibrations stretching symétrique de la liaison Si-N dite "breathing". Ce mode de vibration n'est pas actif en infrarouge car il ne fait pas intervenir un changement du moment dipolaire du groupe NSi<sub>3</sub> pendant la vibration. Ce mode de vibration devient actif en infrarouge du fait de la distorsion locale du site.

*La bande entre  $800$  et  $900\text{ cm}^{-1}$*  : Elle est attribuée au mode de vibration stretching antisymétrique de la liaison Si-N [74,76]. Cette dernière peut être dans plusieurs configurations chimiques. La fréquence de vibration de la liaison Si-N change d'une configuration à l'autre.

Le tableau I.2 résume les différentes liaisons observées dans le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné avec leurs fréquences et modes de vibration.

Liaison	Bande	Mode de vibration	Observation	Ref:
Si-H	640	Déformation (Rocking, wagging)	- Observé dans les échantillons contenant de faibles concentrations d'azote	18,19
	845 cm <sup>-1</sup> et 890 cm <sup>-1</sup>	Balancement (Bending)	Due respectivement aux configurations Si-SiH <sub>3</sub> et Si <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> . La contribution de ce mode est masquée par le mode d'étirement des liaisons Si-N qui se manifeste entre 840 et 900.	42,45
	De 2000 à 2200	Etirement (Stretching)	- Cette bande peut être décomposée par six gaussiennes sur toute la gamme de composition, chacune de ces gaussiennes est attribuée à une configuration particulière de la liaison Si-H. Tableau(2)	17,43
			La position de cette bande sur le spectre augmente avec la concentration d'azote. Les échantillons présentant une bande d'absorption située entre 2000 et 2100 cm <sup>-1</sup> sont riches en Silicium, alors que les échantillons présentant une bande d'absorption située à environ 2180 cm <sup>-1</sup> sont très proches de la composition stoechiométrique.	39-41,18, 19,7,24,43
N-H	1175	Déformation (Rocking, wagging)	Apparaît à partir d'une concentration d'azote de 40% comme épaulement de la bande principale due aux liaisons Si-N. l'aire sous cet épaulement augmente avec la concentration d'azote pour devenir un pic bien distingué de la bande principale.	42,17
	1540	Balancement (Bending)	Dû à la configuration NH <sub>2</sub> . Apparaît dans le matériau très riche en azote.	46
	3330	Etirement (Stretching)	Cette absorption augmente avec la concentration d'azote. Pour le matériau très riche en azote, elle présente un épaulement à environ 3450 cm <sup>-1</sup> dû à la vibration de l'unité NH <sub>2</sub> .	46
Si-N	430-495	Etirement symétrique « breathing »	En principe, ce mode n'est pas actif en infrarouge car il ne fait pas intervenir un changement du moment dipolaire lors de la vibration. Cependant la distorsion locale du site NSi <sub>3</sub> détruit la symétrie et le mode devient détectable par la spectroscopie infrarouge.	7,17
	800-900	Etirement (Stretching) antisymétrique	La plus grande bande d'absorption sur le spectre. Cette bande est le résultat des contributions des trois configurations suivantes de la liaison Si-N: la configuration N-SiSi <sub>3</sub> se manifeste à 790cm <sup>-1</sup> (atome d'azote isolé), NSi <sub>3</sub> vibre à 840 cm <sup>-1</sup> et Si-NH-Si à 960 cm <sup>-1</sup> Pour le matériau riche en Silicium, la constante de calibration de cette bande est indépendante de la composition chimique du matériau. Cela permet de déterminer la concentration d'azote lié dans le matériau	36,47,48,43

Tableau I.2 résumé les différentes liaisons observées

### I.3 Structure MIS à base de a-SiN :H [49, 50]

#### I.3.1 La structure MIS idéale

Une structure MIS est schématisée par la figure (I-17) où  $d$  est l'épaisseur de l'isolant et  $V_G$  la tension appliquée à la grille (métal), le substrat est relié à la masse.

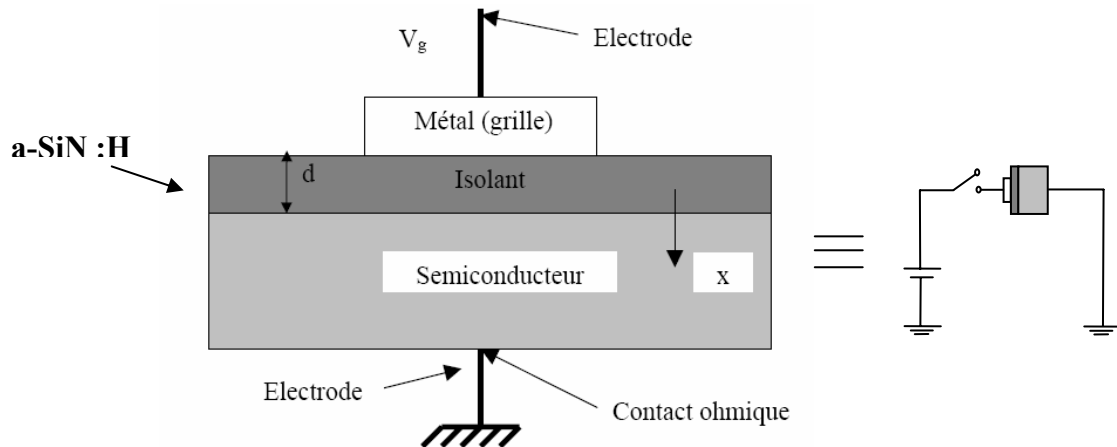


Fig.(I.17) : Représentation schématique d'une structure MIS et circuit de polarisation

Une structure MIS est dite idéale si elle vérifie les trois hypothèses suivantes :

1- Pour une polarisation nulle de la grille, la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur est nulle. Il existe deux charges égales et de signe opposé dont l'une apparaît à l'interface isolant/métal et l'autre à l'intérieur du semi-conducteur.

2- L'isolant est supposé parfait c'est à dire de résistivité infinie et ne participant à aucun transport de charges.

3- Les seules charges existant dans la structure sous polarisation sont la charge d'espace du semi-conducteur et celles qui apparaissent sur l'électrode métallique.

Pour un semi-conducteur cristallin de type n (cas choisi dans tous les raisonnements), le diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS idéale est montré par la figure I.18, où  $\phi_{MS}$  est la différence des travaux de sortie entre le métal et le semi-conducteur,  $\phi_M$  est le travail de sortie du métal,  $\chi$  et  $E_g$  sont l'affinité électronique et la bande interdite du Silicium ;  $\psi_F$  est la différence entre le niveau de Fermi  $E_F$  et le niveau intrinsèque  $E_i$  et  $q$  est la charge de l'électron.

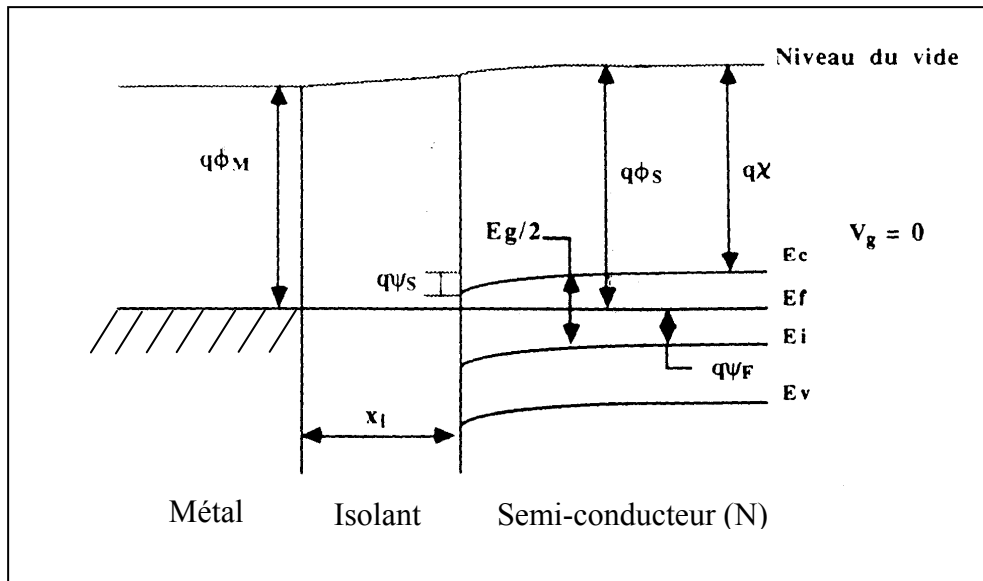


Fig.(I.18) : Diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS (S/C type N)

Dans une structure MIS idéale, l'isolant est considéré parfait et ne présente aucune charge. Aucun courant ne traverse la structure quel que soit le champ appliqué. La différence des travaux de sortie, négative dans notre exemple, induit un transfert d'électrons du métal vers le semiconducteur. Les niveaux de Fermi s'alignent. Une couche d'électrons s'accumule à la surface du semiconducteur où une courbure des bandes vers le bas apparaît. Une chute de potentiel s'établit. Le terme  $\phi_{MS}$  s'écrit :

$$\phi_{MS} = \phi_M - \left( \chi + \frac{E_G}{2q} - \psi_F \right) \quad (I-09)$$

$$\phi_{MS} = \phi_M - \left( \chi + \frac{E_G}{2q} - \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D - N_A}{n_i} \right) \quad (I-10)$$

où  $N_A$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $N_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) sont les concentrations d'atomes accepteurs et donneurs,  $k$  est la constante de Boltzman,  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) est la température et  $n_i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) est la densité d'électrons intrinsèques.

### I.3.2 Polarisation d'une structure MIS idéale

Lorsqu'une structure MIS idéale est polarisée par une tension  $V_g$  à partir de la grille, par rapport au semiconducteur, la charge  $Q_M$  sur le métal est compensée par une charge  $Q_{sc}$  de signe opposé sur le semiconducteur, par principe de neutralité de charge. Ainsi selon que la

tension est positive ou négative, trois cas principaux peuvent apparaître au niveau de la surface du semiconducteur (Fig.I.19).

**a- Accumulation ( $V_G > 0$ ) :**

Si la tension appliquée est positive par rapport au substrat, une population enrichie d'électrons (porteurs majoritaires) s'accumule en surface du semi-conducteur, ceci provoque la courbure des extrémités des bandes énergétiques près de l'interface isolant/ semi-conducteur ;  $E_F$  demeure constant (figure I.19.a).

**b- Déplétion ( $V_G < 0$ ) :**

Si une faible tension négative est appliquée, une charge positive est induite dans le semi-conducteur, les électrons sont alors repoussés hors de l'interface vers le volume. Ils laissent une zone déserte où la densité d'impuretés ionisées devient prépondérante par rapport à celle des porteurs majoritaires. Ainsi, la courbure des bandes s'inverse (figure I.19.b).

**c- Inversion ( $V_G \ll 0$ ) :**

Si la tension appliquée est encore plus négative, la courbure devient plus prononcée de telle manière que l'extrémité du niveau de fermi intrinsèque  $E_F$  se situe au-dessus du niveau de Fermi. La concentration de trous est alors plus grande que celle des électrons (figure I.19.c).

Deux cas peuvent se présenter :

c-1) si la fréquence du signal de mesure est suffisamment basse, les porteurs minoritaires peuvent suivre les variations du signal. Les minoritaires accumulés à l'interface provoquent une augmentation de la capacité du semi-conducteur.

c-2) si la fréquence du signal est trop grande, les porteurs minoritaires ne suivent plus l'excitation de ce signal ; leur densité reste constante et la capacité du semi-conducteur est constituée par une zone de charge d'espace d'atomes donneurs ionisés.

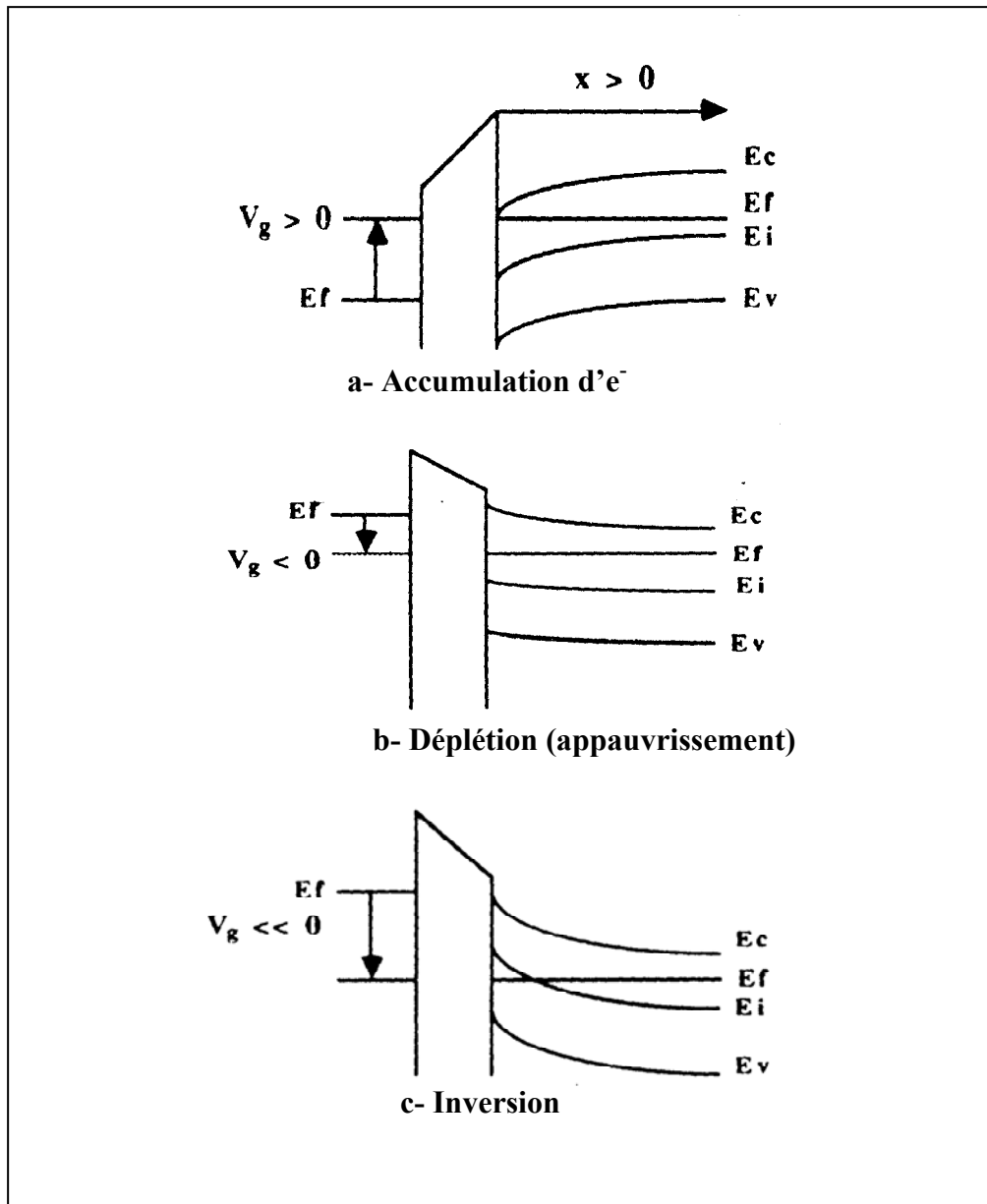


Fig.(I.19) :Structure MIS sous polarisation

### I.3.3 La charge d'espace dans le semiconducteur

Dans la région neutre du semi-conducteur, les densités des électrons ( $e^-$ ) et des trous ( $e^+$ ) sont données par :

$$\begin{cases} n_0 = n_i \exp\left(\frac{-q\phi_{Fi}}{kT}\right) & (I-11) \\ p_0 = p_i \exp\left(\frac{+q\phi_{Fi}}{kT}\right) & (I-12) \end{cases}$$

où :  $n_i$  et  $p_i$  sont respectivement les concentrations intrinsèques des  $e^-$  et des  $e^+$ .

$k$  la constante de Boltzmann ( $k=1.38 \cdot 10^{-23}$  Joule.K<sup>-1</sup>).

$T$  la température.

$$\phi_{Fi} = |E_{Fi} - E_F|$$

L'origine du potentiel étant prise dans la région neutre du semi-conducteur, en un point d'abscisse  $x$  où le potentiel est  $\psi(x)$ , les densités des porteurs sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} n(x) = n_0 \exp\left(\frac{q\psi(x)}{kT}\right) \end{array} \right. \quad (I-13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p(x) = p_0 \exp\left(\frac{-q\psi(x)}{kT}\right) \end{array} \right. \quad (I-14)$$

A la surface du semiconducteur où  $x=0, \psi(x)=\psi_s$ .  $\psi_s$  représente le potentiel à la surface traduit par la courbure de la bande à l'interface induite par la polarisation  $V_g$  est. Les densités des porteurs dans ce cas deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_s = n_0 \exp(\beta\psi_s) = n_i \exp(\beta(\psi_s - \phi_{Fi})) \end{array} \right. \quad (I-15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_s = p_0 \exp(-\beta\psi_s) = n_i \exp(-\beta(\psi_s - \phi_{Fi})) \end{array} \right. \quad (I-16)$$

Avec  $\beta = q/kT$ .

Ces différentes expressions montrent comment le potentiel de surface conditionne les différents régimes de fonctionnement de la structure.

- Pour  $\psi_s < 0$ , on obtient  $n_s < n_0$  et  $p_s > p_0$ , la densité de trous en surface est plus importante qu'en volume, la structure est en *régime d'accumulation* ;
- Pour  $\psi_s = 0$ , on obtient  $n_s = n_0$  et  $p_s = p_0$ , la structure est en *régime de bandes plates* ;
- Pour  $0 < \psi_s < \phi_{Fi}$ , on obtient  $n_s > n_0$  et  $p_s < p_0$  avec  $p_s > n_s$ , la densité d'électrons en surface augmente et la densité de trous diminue, mais le semiconducteur reste de type p, la structure est en *régime de déplétion* ;
- Pour  $\psi_s > \phi_{Fi}$ , on obtient  $p_s < n_s$ , la densité d'électrons est en surface plus grande que la densité de trous, la structure est en *régime d'inversion*.

Les quantités que nous venons de discuter, concernent les densités de porteurs libres à la surface du semiconducteur. Pour obtenir la densité totale de charges développées dans le semi-conducteur, il faut intégrer l'équation de poisson :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_{SC}} \quad (I-17)$$

Où :  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>),  $\epsilon_{SC}$  la constante diélectrique du semiconducteur. En un point d'abscisse x, la densité de charge est donnée par :

$$\rho(x) = q[N_D(x) - N_A(x) + p(x) - n(x)] \quad (I-18)$$

où :

$N_D(x); N_A(x)$  : sont respectivement les densités de donneurs et accepteurs ionisés. Si on suppose que le semiconducteur est dopé uniformément, on a alors :

$$N_D(x) - N_A(x) = N_D - N_A = n_0 - p_0 \quad (I-19)$$

En reportant l'expression (I-11) dans (I-10) on a :

$$\rho(x) = q[n_0 - p_0 + p_0 \exp(-\beta\psi(x)) - n_0 \exp(\beta\psi(x))]. \quad (I-20)$$

En remplaçant l'expression de  $\rho(x)$  dans l'équation de poisson, nous obtenons :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{-q}{\epsilon_0\epsilon_{SC}} [p_0(\exp(-\beta\psi(x))-1) - n_0(\exp(\beta\psi(x))-1)] \quad (I-21)$$

Par ailleurs, comme :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[ \frac{d\psi(x)}{dx} \right] = \frac{d}{d\psi(x)} \left[ \frac{d\psi(x)}{dx} \right] \frac{d\psi(x)}{dx} = E(x) \frac{dE(x)}{d\psi(x)} \quad (I-22)$$

on peut avoir l'expression suivante :

$$E(x)dE(x) = \frac{-q}{\epsilon_0\epsilon_{SC}} [p_0(\exp(-\beta\psi(x))-1) - n_0(\exp(\beta\psi(x))-1)]d\psi(x) \quad (I-23)$$

L'intégration de cette équation à variables séparées se produit depuis la région neutre du semiconducteur vers la région de charge d'espace. Le champ électrique E(x) varie de E=0 dans la région neutre, à une valeur E(x) non nulle dans la zone de charge d'espace. Le potentiel  $\psi(x)$  varie de  $\psi=0$  dans la région neutre à une valeur  $\psi(x)$  non nulle dans la zone de charge d'espace. On obtient :

$$E^2(x) = \left( \frac{2kT}{q} \right)^2 \left( \frac{qp_0\beta}{2\epsilon_0\epsilon_{SC}} \right) [(\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1) + \frac{n_0}{p_0}(\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1)] \quad (I-24)$$

Si on pose :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_D = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SC}}{qn_0 \beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I-25) \\ F\left(\beta\psi, \frac{p_0}{n_0}\right) = \left[ \frac{p_0}{n_0} (\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1) + (\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I-26) \end{array} \right.$$

Où  $L_D$  représente la longueur de Debye extrinsèque pour les électrons.

Le champ électrique devient alors :

$$E(x) = -\frac{d\psi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F\left[\beta\psi, \frac{p_0}{n_0}\right] \quad (I-27)$$

Où les signes + et - sont associés respectivement au régime de déplétion ou d'inversion et à celui d'accumulation. Pour déterminer le champ à la surface, on pose :  $\psi = \psi_s$

$$E_s = -\frac{d\psi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F\left[\beta\psi_s, \frac{p_0}{n_0}\right] \quad (I-28)$$

La densité de charge par unité de volume, requise pour produire le champ  $E_s$  est déterminée par :

$$\boxed{Q_{SC} = -\epsilon_0 \epsilon_{SC} E_s = \pm \frac{\sqrt{2} \epsilon_0 \epsilon_{SC} kT}{qL_D} F\left[\beta\psi_s, \frac{p_0}{n_0}\right]} \quad (I-29)$$

La charge  $Q_{SC}$  est positive pour  $\psi_s$  négatif (régime de déplétion ou d'inversion). Elle est négative pour  $\psi_s$  positif (régime d'accumulation).

### I.3.4 Capacité dynamique

La capacité différentielle  $C_m$  est l'un des paramètres mesurables d'une structure MIS. La mesure est effectuée en superposant un faible signal alternatif  $v_a \exp(j\omega t)$  tel que :  $v_a < k_B T/q$  à une tension  $V_g$  continue variable, la fréquence de mesure étant maintenue constante. Dans ce cas, nous avons :

$$C_m = \frac{dQ_M}{dV_g} = -\frac{dQ_{SC}}{dV_g} \quad (I-30)$$

$dQ_M$  et  $dQ_{SC}$  représentent les variations de charges sur le métal et sur le semiconducteur.

Cette capacité  $C_m$  résulte de la mise en série de la capacité fixe de l'isolant  $C_n$  et de la capacité de semiconducteur  $C_{SC}$  ( $C_{SC} = \frac{-dQ_{SC}}{d\psi_s}$ ) due à la variation de charges dans le semiconducteur.

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_n} \quad (I-31)$$

La figure I.20 représente la courbe théorique de la variation de la capacité  $C_m$  d'une structure MIS idéale obtenue à haute et à faible fréquence en fonction de la tension  $V_g$ .

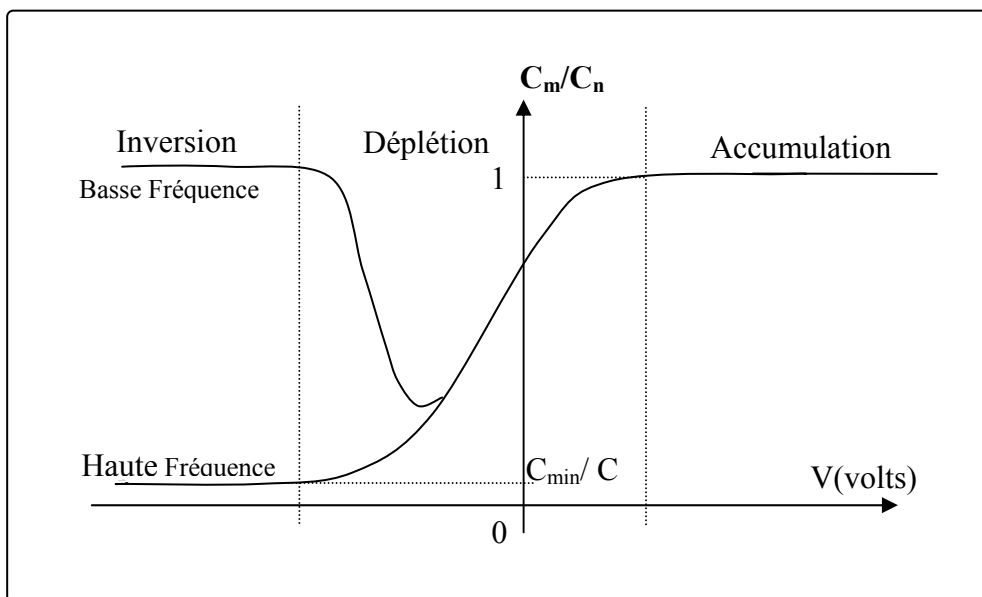


Fig.(I.20) :Caractéristique  $C(V)$  idéale d'une structure MIS cristalline présentant un  $\Phi_{MS}$  négatif.

### I.3.4.1 La capacité dynamique en mode d'accumulation

En mode d'accumulation, c'est à dire sous polarisation positive, les électrons accumulés à l'interface peuvent suivre jusqu'à très haute fréquence la modulation de la tension. La structure se comporte comme une capacité Métal/Isolant/Métal (MIM), avec une électrode métallique (la grille), un diélectrique (la couche isolante) et une seconde électrode (le semiconducteur). Dans ce cas,  $C_m$  ne dépend ni de la polarisation  $V_g$ , ni de la fréquence :

$$C_m = C_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_n}{x_n} \quad (I-32)$$

Où  $\varepsilon_n$  est la constante diélectrique de l'isolant et  $x_n$  est son épaisseur.

### I.3.4.2 La capacité dynamique en régime de bande plates

Sous polarisation nulle, la courbure de bandes  $\psi_s$  dans le semiconducteur est non nulle. La situation de bande plates  $V_{BP}$  dans laquelle  $\psi_s$  est nulle, est établie par d'une tension dite de bande plates  $V_{BP}$  égale à la différence des travaux de sorties  $\phi_{MS}$ . La capacité  $C_m$  de la structure est alors légèrement inférieure à la capacité de l'isolant  $C_n$ . Elle est donnée par

$$\text{l'expression : } C_{mBP} = \frac{C_{SC}(\psi_s = 0)C_n}{C_{SC}(\psi_s = 0) + C_n}$$

En développant au deuxième ordre les exponentielles de l'expression I-29 autour de  $\psi_s = 0$ , nous aurons :

$$C_{SC}(\psi_s = 0) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{L_D} \quad (I-33)$$

En reportant cette expression dans celle de  $C_{mBP}$ , nous obtenons :

$$C_{mBP} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_n}{x_n + \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{SC}} L_D} \quad (I-34)$$

### I.3.4.3 La capacité dynamique en régime de déplétion

Pour des tensions de grille légèrement négatives, la structure se trouve en mode de déplétion. Sa capacité  $C_m$  est alors l'association en série de la capacité de l'isolant et de celle de la zone déplétée du semiconducteur telle que :

$$\frac{1}{C_m} = \frac{x_n}{\varepsilon_0 \varepsilon_n} + \frac{W_{SC}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}} \quad (I-35)$$

Où  $W_{SC}$ , est la largeur de la zone déplétée dans le semiconducteur reliée à la concentration nette de dopants  $N_D - N_A$  par :

$$W_{SC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{SC}\psi_s}{q(N_D - N_A)}} \quad (I-36)$$

A mesure que l'on applique sur la grille des tensions plus négatives, la largeur  $W_{SC}$  augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale  $W_{SC \max}$ . par conséquent  $C_{SC}$  diminue et  $C_m$  diminue aussi.

#### I.3.4.4 La capacité dynamique en mode d'inversion

En mode d'inversion, les trous accumulés deviennent la principale contribution à la charge d'espace.

Si la fréquence de mesure est suffisamment basse, la population de trous suit la modulation de charge de la grille. Pour des tensions suffisamment négatives, le terme de capacité  $C_{SC}$  due aux trous devient nettement supérieur à la capacité de l'isolant  $C_n$  et d'après l'expression  $1/C_m = 1/C_{SC} + 1/C_n$ , la capacité  $C_m$  sera celle de l'isolant. On observe le comportement dit de basse fréquence.

$$C_{mbf} = C_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_n}{x_n} \quad (I-37)$$

Si la fréquence de mesure est élevée, la modulation de charge ne concerne que les impuretés ionisées à l'extrémité de la zone déplétée. Les trous ne peuvent pas ajuster leur concentration. Dans ce cas, la capacité  $C_m$  ne dépend ni de la fréquence ni de la polarisation  $V_g$  et est définie par :

$$\frac{1}{C_{mhf}} = \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_{SC \min}} \quad (I-38)$$

Avec  $C_{SC \min} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{W_{SC \max}} C_{SC \min}$ ,  $W_{SC \max}$  est donnée par l'expression  $W_{SC}$  ou  $\psi_s = 2\psi_F$ .

Le comportement est dit de haute fréquence.

Une situation dite de déplétion profonde peut se produire dans le cas d'un balayage trop rapide de la tension. Dans ce cas la zone d'inversion n'a pas le temps de se former. La zone déplétée s'étend au delà de sa valeur maximale pour compenser la charge de la grille. La capacité  $C_{m DP}$  s'écrit :

$$\frac{1}{C_{mDP}} = \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_{SCDP}} \quad (I-39)$$

Avec  $C_{SCDP} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SC}}{W_{SCDPx}} C_{SC \min}$ ,  $W_{SCDP} > W_{SC \max}$ .

### I.3.5 La structure MIS réelle ayant comme isolant l'a-SiN :H

En pratique, la structure MIS réelle s'écarte du comportement idéal. L'isolant n'est pas parfait et présente généralement une large variété de défauts. Ces derniers y induisent des charges qui sont traditionnellement classées en quatre groupes :

- Les charges mobiles  $Q_m$ , sont en fait des ions qui deviennent mobiles sous l'action d'un champ électrique et à haute température.
- Les défauts localisés dans le volume de l'isolant se comportent comme des pièges. Après piégeage d'un électron ou d'un trou en volume de l'isolant, ils conservent leur état de charge car ils ne sont pas en équilibre avec les bandes à la température ambiante. Ce sont les charges fixes de l'isolant ( $Q_1$ ), insensibles au champ électrique et à la fréquence.
- Toutefois, les états en volume de l'isolant situés près de l'interface avec le semiconducteur ont la possibilité d'échanger des charges avec les bandes de ce dernier. Ce sont les charges ( $Q_2$ ) modulables par le champ électrique.
- Les défauts localisés à l'interface isolant / semiconducteur agissent comme des pièges à porteurs, car leur présence introduit généralement des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semiconducteur. Ces états dits d'interface peuvent échanger des porteurs avec les deux bandes du semiconducteur. Ces pièges d'interface constituent la charge ( $Q_3$ ), et sont dénommés "rapides" ou "lents" suivant qu'ils répondent ou non à la fréquence de mesure.
- Caractère médiocre de l'isolation électrique ; d'où conduction électrique.

#### I.3.5.1 Caractéristique C(V) de la structure MIS réelle

La caractéristique de la capacité MIS idéale se trouve ainsi modifiée en raison des charges présentes dans l'isolant et à son interface avec le semiconducteur. Sous polarisation nulle, ce dernier présente une courbure de bandes à sa surface. La tension  $V_{BP}$  nécessaire pour assurer la condition de bandes plates est :

$$V_{BP} = \phi_{MS} - \int_0^{x_n} \frac{(x_n - x)\rho_1(x)dx}{\epsilon_0\epsilon_n} - \int_0^{x_n} \frac{(x_n - x)\rho_2(x)dx}{\epsilon_0\epsilon_n} - \frac{Q_3(\psi_s = 0)x_n}{\epsilon_0\epsilon_n} \quad (I-40)$$

L'origine  $x=0$  est prise à l'interface entre l'isolant et le semiconducteur.

Le terme :  $\int_0^{x_n} \frac{(x_n - x)\rho_1(x)dx}{\epsilon_0\epsilon_n}$  est dû aux charges fixes dont  $\rho_1(x)$  représente la distribution dans l'isolant.

Le terme :  $\int_0^{x_n} \frac{(x_n - x)\rho_2(x)dx}{\epsilon_0\epsilon_n}$  est dû aux porteurs piégés dans l'isolant et/ou aux ions mobiles, dont la distribution est donnée par  $\rho_2(x)$ . Si la contribution dominante à  $\rho_2(x)$  est celle des ions mobiles ( $Q_m$ ), un changement dans la distribution causé par l'application d'une contrainte (température et/ou champ électrique) produit un cycle d'hystérésis (figure I.21). Cet effet est utilisé pour calculer la quantité d'ions mobiles contenue dans l'isolant. Par application d'une contrainte, tous les ions sont repoussés vers une interface. Une première valeur de la tension de bandes plates est mesurée. Par application d'une contrainte contraire, tous les ions migrent vers l'autre interface et une seconde valeur de la tension de bandes plates est mesurée. La quantité d'ions mobiles est calculée à partir de la différence entre les deux tensions. Un hystérésis, mais de sens contraire, se produit également dans le cas où la contribution dominante à  $\rho_2(x)$  est celle des porteurs piégés ( $Q_2$ ) (figure I.22).

Le terme  $\frac{Q_3(\psi_s = 0)x_n}{\epsilon_0\epsilon_n}$  intervient dans l'expression de la tension de bande plate. Il correspond à la charge additionnelle engendrée par les états d'interface chargés.

La figure 23 représente le décalage et la distorsion de la caractéristique de la capacité MIS à haute fréquence causés par les différents effets énumérés précédemment et énoncés par l'expression (I-40).

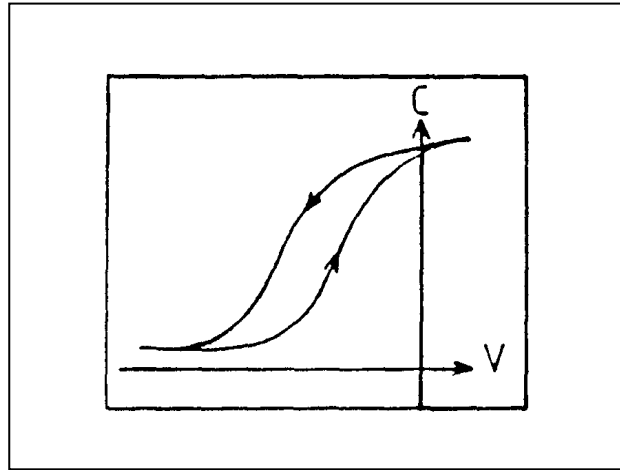


Fig.(I.21) : Type d'hystérésis de la caractéristique  $C(V)$  dans le cas d'une dérive ionique

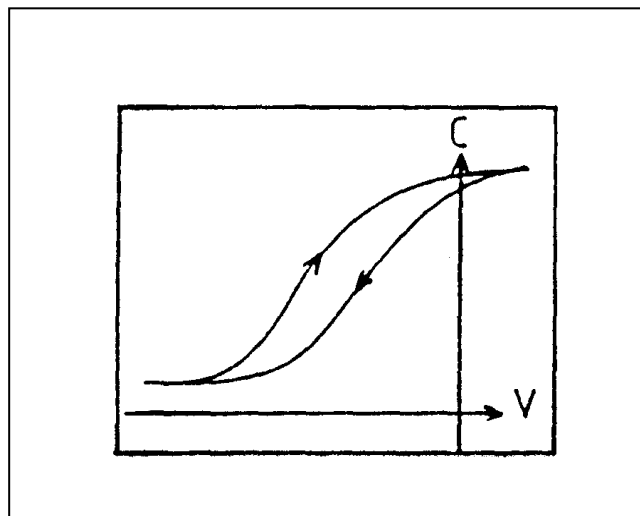
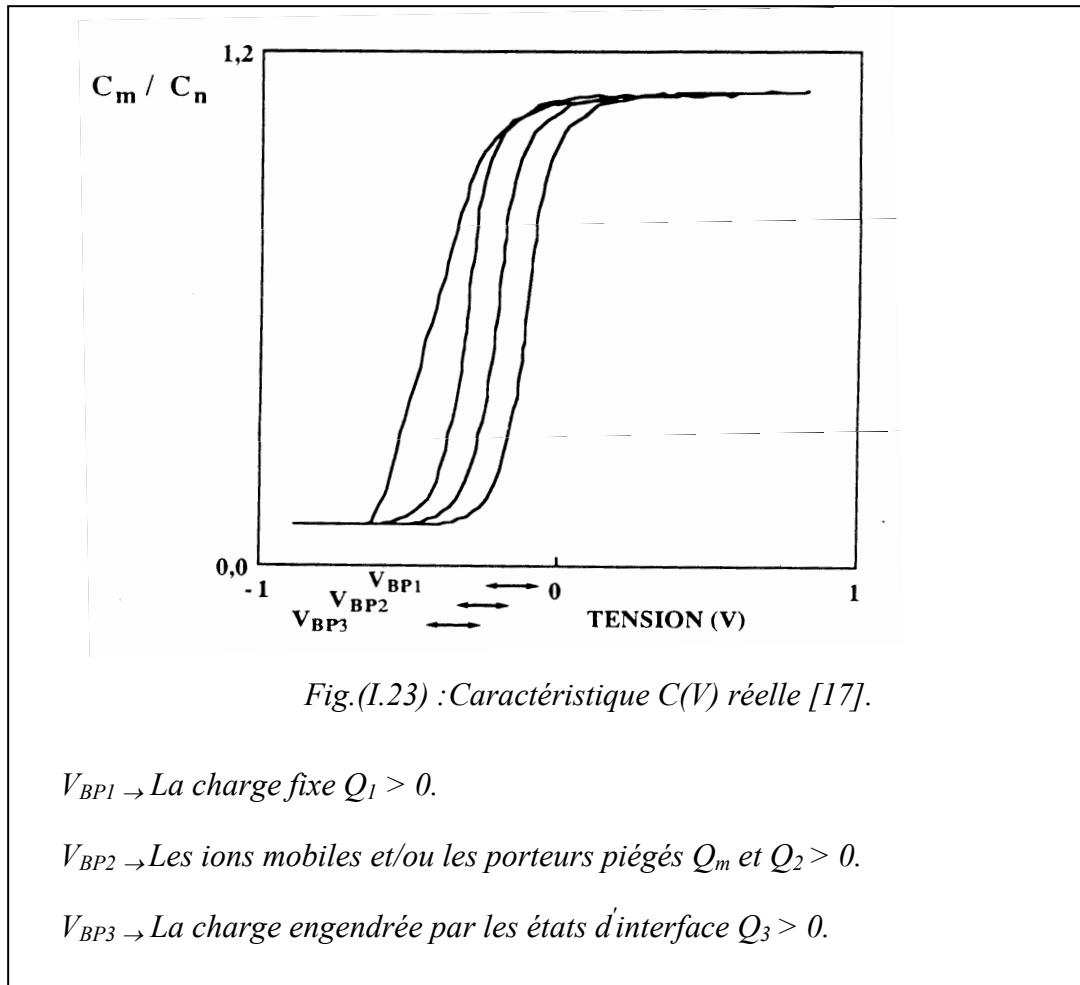


Fig.(I.22) : Type d'hystérésis de la caractéristique  $C(V)$  dans la cas d'un piégeage de charges



### I.3.5.2 Circuits équivalents de la structure MIS

La figure 24 représente le circuit de la structure MIS réelle.  $C_n$  et  $C_{SC}$  sont les capacités de l'isolant et du semiconducteur.  $C_{it}$  et  $R_{it}$  sont associés aux conditions capacitatives et résistives dues aux états d'interfaces qui peuvent suivre le signal de mesure.

L'admittance totale du circuit s'écrit :

$$Y_m = G_m + j\omega C_m$$

Avec :

$$\frac{G_m}{\omega} = \frac{\omega\tau C_{it} C_n^2}{(C_n + C_S + C_{it}) + \omega^2\tau^2(C_n + C_S)^2} \quad (I-41)$$

Et,

$$C_m = \frac{C_n}{C_n + C_S + C_{it}} \left[ C_S + C_{it} \frac{(C_n + C_S + C_{it}) + \omega^2\tau^2(C_n + C_S)}{(C_n + C_S + C_{it})^2 + \omega^2\tau^2(C_n + C_S)^2} \right] \quad (I-42)$$

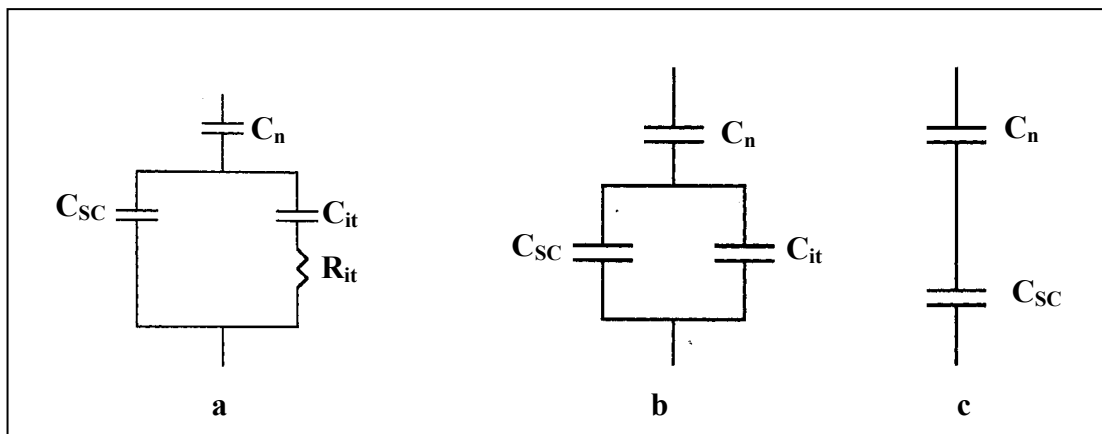


Fig.(I.24) : a) Circuit équivalent d'une structure MIS réelle. b) circuit équivalent à basse fréquence. c) circuit équivalent à haute fréquence.

Dans le cas des basses fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ), les états d'interfaces répondent instantanément à la tension de grille alternative. Leur contribution capacitive est alors maximale. Le changement de leur état d'occupation est en phase avec la tension alternative. Il ne se produit donc pas de pertes d'énergie. Nous obtenons ainsi :

$$C_{bf} = \lim_{\omega \rightarrow 0} C_m = \frac{C_n (C_{sc} + C_{it})}{C_n + C_{sc} + C_{it}} \quad (I-43)$$

$$\left( \frac{G}{\omega} \right)_{bf} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G_m}{\omega} \right) = 0 \quad (I-44)$$

Le circuit équivalent devient celui de la figure (I.24.b).

Dans le cas des hautes fréquences ( $\omega \rightarrow \infty$ ), les états d'interface sont considérés comme gelés. Ils ne sont chargés ou déchargés que par la rampe de tension continue. Ils ne contribuent ni à la capacité ni à la conductance. Nous avons alors :

$$C_{HF} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} C_m = \frac{C_n C_{sc}}{C_n + C_{sc}} \quad (I-45)$$

$$\left( \frac{G}{\omega} \right)_{BF} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G_m}{\omega} \right) = 0 \quad (I-46)$$

Nous retrouvons ainsi le circuit équivalent d'une structure MIS idéale (figure I.24.c).

Dans le cas des fréquences intermédiaires, nous assistons à un "traînage" des états d'interface qui contribuent alors à la capacité  $C_m$ . L'émission ou la capture des porteurs par ces états d'interface entraînent d'autre part une perte d'énergie. La conséquence de ces pertes est l'apparition d'une conductance  $G_m$  dont la variation avec la tension présente un maximum.

### I.3.6 Diagramme de bandes d'énergies d'une structure à base de a-SiN :H

La figure I.25 présente un diagramme des bandes d'énergie d'une structure Al/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-Si [51]. Les hauteurs de barrière d'énergie aux interfaces de cette structure ont été déduites à partir de mesures de photoémission interne. Les déplacements entre les bandes de valence et de conduction du Nitrure de Silicium et celles du semiconducteur sont de  $2,1 \pm 0,1$  et  $1,9 \pm 0,1$  eV respectivement.

Une étude [52] basée sur des mesures de photoémission interne et sur des mesures d'ESCA, a portée sur l'évolution de ces déplacements entre le matériau riche en Silicium a-SiN<sub>x</sub> et le semiconducteur c-Si.  $x$  varie de 0 à 0,8 et le gap optique  $E_g$  est compris entre 1,85 et 2,7 eV. Cette étude a abouti à un déplacement au niveau des bandes de conduction qui reste constante autour de 0,1 eV sur toute la gamme. Le déplacement des bandes de valence par contre, évolue de 0,65 à 1,5 eV avec l'incorporation d'Azote.

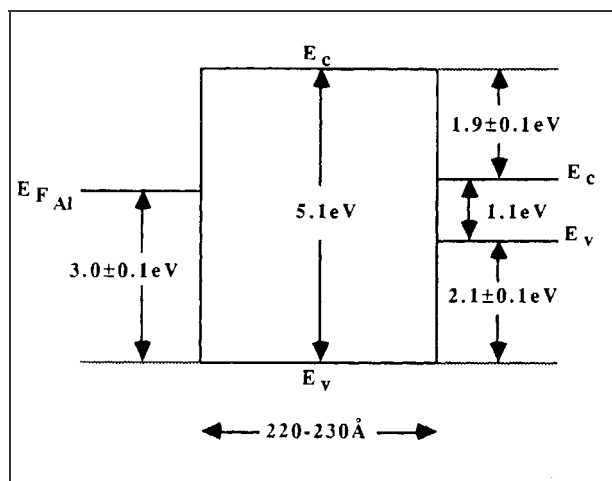


Fig. (I.25) : Diagramme de Bande d'énergie d'une structure (Al/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-Si)

### I.3.7 Régime du Courant

Dans une structure MIS idéale, la conductivité est nulle. Dans le cas réel par contre, un mécanisme de transport s'établit dans la structure sous l'effet d'une variation du champ électrique, les processus de transport dans les isolants étant divers [53] suivant les matériaux et la température.

Dans le cas du Nitrure de Silicium amorphe, il est établi qu'il présente des caractéristiques ohmiques aux faibles champs [53,54]. Cette conductivité fait intervenir des niveaux profonds de la bande interdite du matériau. Elle consiste en des sauts des porteurs excités thermiquement d'un état isolé à un autre. C'est le phénomène dit de conduction par sauts. Les calculs théoriques de Robertson et Powell proposent les centres Si<sub>3</sub>, associés aux

liaisons pendantes sur les atomes de Silicium, comme responsables de la conduction par saut observée expérimentalement aux faibles champs dans le Nitrure de Silicium.

A fort champ, dans le matériau à faible taux d'Azote et pour des gaps optiques allant jusqu'à 3 eV, le courant est limité par la charge d'espace [55]. Le champ de claquage est aux alentours de 2 MV/cm.

A fort contenu d'Azote, le matériau quasistoechiométrique et celui riche en Azote présentent à fort champ et à température ambiante la conduction dite de Poole Frenkel [56]. Ce mécanisme est dû à l'excitation thermique assistée par le champ des porteurs piégés dans le matériau vers une de ses bandes de valence ou de conduction. La densité de courant résultante est de la forme [56]:

$$J = C_1 E \exp\left\{-\frac{(q/kT)\left[\Phi_B - (qE/\pi\epsilon_0\epsilon_d)^{1/2}\right]}{kT}\right\} \quad (I.47)$$

$$\text{Avec } \epsilon_d = 77.087/T^2 [\text{dLog}(I)/E^{1/2}]^2 \quad (I.48)$$

$$\text{Et } \Phi_B = E_a/q + [(5.746 \cdot 10^{-7}) E/\epsilon_d]^{1/2} \quad (I.49)$$

Où  $E$ ,  $\epsilon_d$ ,  $\Phi_B$  sont respectivement, le champ électrique, la constante diélectrique dynamique et la hauteur de la barrière ou la profondeur des centres porteurs de pièges.  $E_a$  est l'énergie d'activation obtenue à partir de la pente de la représentation d'Arrhenius  $\text{Log}(I)-1/T$ . La constante diélectrique dynamique est déterminée à partir de la pente du tracé  $\text{Log}(I)/E^{1/2}$ . Une valeur autour de 1 eV est trouvée quant à la profondeur des centres, porteurs de pièges, intervenant dans ce mécanisme.

A basse température et à fort champ, le processus Fowler Nordheim gouverne la conduction [57, 58]. Il repose sur un transfert par effet tunnel des porteurs de bande à bande, du semiconducteur c-Si vers l'isolant. Le courant produit par ce mécanisme est décrit par la relation suivante [59]:

$$I_{FN} = A_G A E^2 \exp\left(\frac{-B}{E}\right) \quad (I.50)$$

Tels que :  $A_G$  est la surface de la grille,  $E$  est le champ électrique.  $A$  et  $B$  sont des constantes ayant les expressions suivantes :

$$A = \frac{q^3(m/m_i)}{8\pi h \Phi_B} = 1.54 \cdot 10^{-6} \frac{m/m_i}{\Phi_B} \left[ \frac{A}{V^2} \right] \quad (I.51)$$

$$B = \frac{8\pi \sqrt{2m_i \Phi_B^3}}{3qh} = 3.83 \cdot 10^7 \sqrt{m_i/m} \Phi_B^3 \left[ \frac{V}{cm} \right] \quad (I.52)$$

Où,  $m_i$  est la masse effective de l'électron dans l'isolant,  $m$  est la masse de l'électron libre et  $\Phi_B$  est la hauteur de la barrière à l'interface semiconducteur/isolant. Elle est comprise entre 1,3 et 1,7 [60].

L'équation III.7 peut être arrangée sous la forme

$$\text{Log}\left(\frac{I_{FN}}{A_G E^2}\right) = \text{Log}\left(\frac{J_{FN}}{E^2}\right) = \text{Log}(A) - \frac{B}{E} \quad (I.53)$$

Si la conduction est totalement gouvernée par le mécanisme Fowler-Nordheim, le tracé  $\text{Log}(J/E^2)-1/E$  consistera en une droite dont l'intersection en abscisses et la pente traduisent A et B respectivement.

L'effet tunnel de Fowler-Nordheim est essentiellement indépendant de la température [53]. Le champ de claquage dans ce cas est supérieur à 7 MV/cm

Alors que les différents mécanismes de transport que présentent le Nitrure de Silicium sont bien établis, des désaccords subsistent quant à la nature des porteurs (électrons ou trous) régissant la conduction de ce matériau. Certains auteurs suggèrent une conduction par trous dans le cas d'une polarisation positive ou négative sur l'électrode métallique de grille [61]. D'autres proposent par contre une conduction par électrons dans le cas des deux polarités également [62]. Le modèle que suggère Robertson et Powell [63] propose les centres  $N_2^-$ , comme responsables du mécanisme Poole Frenkel. La conduction serait par conséquent due aux trous. Ces centres  $N_2^-$ , se chargeraient négativement par suite d'une capture d'électrons présents sur les centres  $Si_3^0$  par des centres  $N_2^0$ . Les unités  $N_2^-$  ainsi chargées généreraient une queue d'états localisés de largeur 1.5 eV au dessus du haut de la bande de valence. D'un autre côté, la possibilité de l'existence des centres  $Si_3^+$  dans le matériau peut très bien amener à la conclusion d'une conduction par électrons.

## **I.4 METHODES DE DEPOT**

### **I.4.1 Introduction**

L'intérêt technologique que revêt Nitrure de Silicium Amorphe Hydrogéné du fait de son application dans divers domaines a suscité le développement et la diversité des méthodes pour sa mise en œuvre. Les propriétés optoélectroniques du matériau produit dépendent fortement des processus de fabrication dans chaque méthode, et pour la même technique, des paramètres de dépôt. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients, liés à la qualité du matériau produit, d'une part à la mise en oeuvre et aux coûts engendrés par ces techniques d'autre part.

En pratique, il existe deux types de procédures pour la fabrication du nitrure du Silicium amorphe hydrogéné, la décomposition des gaz porteurs d'éléments constitutants et la pulvérisation d'une cible solide. Les gaz typiquement utilisés dans ces dernières sont : l'Ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ou l'Azote ( $\text{N}_2$ ) et le silane ( $\text{SiH}_4$ ) dilué dans de l'Hydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou de l'Argon (Ar)

### **I.4.2 La Décomposition chimique (CVD) :**

Elle consiste à décomposer un gaz porteur de Silicium pour produire des espèces qui réagissent entre elles pour former une couche mince du matériau. Le Silane est le gaz le plus utilisé du fait de la qualité meilleure des couches de Silicium Amorphe Hydrogéné obtenues. Le Nitrure de Silicium, est obtenu en ajoutant de l'ammoniac ou de l'azote moléculaire.

Cette méthode varie suivant le processus de décomposition utilisé. Ainsi on distingue plusieurs variantes, dont les plus importantes sont :

#### **I.4.2.1 La Décomposition thermique à basse pression (LPCVD):**

Appelée LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); cette technique consiste à chauffer les substrats à une température suffisante pour décomposer les gaz utilisés. Les espèces résultantes se déposent sur le substrat pour former le matériau.

Les températures requises par cette technique sont relativement élevées de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [17]. La LPCVD est considérée comme étant une technique à très faible vitesse de dépôt de l'ordre de  $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ .

#### **I.4.2.2 La Décomposition par plasma (PECVD):**

Appelée PECVD (Plasma Enhanced-CVD) ou GDCVD (Glow Discharge-CVD), dans cette technique, l'énergie thermique est substituée par l'énergie du plasma afin de générer les

constituants de la couche. Le plasma peut être à couplage inductif [64] ou à couplage capacitif. Le matériau déposé par cette technique présente une faible densité de défaut.

#### **I.4.2.3 La Décomposition par un filament chaud (HWCVD):**

Appelée HWCVD (Hot Wire-CVD) ou HFCVD (Hot filament-CVD), dans cette technique les molécules de gaz sources sont dissociées par un filament chaud (généralement du tungstène ou du tantalium). Les atomes rejetés par le filament se relient pour former des radicaux qui sont par la suite adsorbés par le substrat pour former la couche.

Cette technique permet de déposer des couches de Silicium amorphe hydrogéné et de nitrure de Silicium de qualité nettement meilleure que celle des couches déposées par LPCVD, avec des vitesses de dépôt relativement grandes ( $17 \text{ \AA}/\text{sec}$ ) et des températures de dépôt entre  $230^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  [27].

#### **I.4.3 La pulvérisation**

La pulvérisation consiste à arracher des atomes à partir d'une cible solide suite à son bombardement avec des ions d'une énergie suffisante (généralement de l'Argon).

Les techniques de pulvérisation se distinguent suivant le type de création des ions. On trouve :

##### **I.4.3.1 La Pulvérisation par faisceau d'ions:**

Les ions d'argon dans cette technique sont créés dans un canon à ions. Le faisceau d'ions pulvérise la surface d'une cible solide. Les atomes ou les amas d'atomes ainsi arrachés, se déposent sur des substrats placés selon des angles étudiés, afin de former la couche.

##### **I.4.3.2 La Pulvérisation plasma:**

Les ions d'argon dans les techniques de pulvérisation par plasma, sont produits dans un plasma à couplage capacitif dont la cible à pulvériser constitue l'une des armatures (électrodes).

Selon le type du champ électrique utilisé pour maintenir le plasma, on distingue deux techniques: Pulvérisation RF et Pulvérisation DC

##### **I.4.3.3 Pulvérisation RF:**

Le plasma est entretenu par une tension en radio fréquence appliquée à la cible. Cette technique est surtout utilisée pour pulvériser des matériaux diélectriques, car ceux-ci ne

peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions lors du bombardement. En effet, la polarisation alternative fait que, pendant l'alternance négative, les ions sont attirés vers la cible pour la pulvérisation et pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont attirés vers la cible pour neutraliser les charges accumulées et donc décharger la cible. Cette technique produit des couches à faibles vitesses de dépôt (de  $1^\circ\text{A}/\text{sec}$  à  $3^\circ\text{A}/\text{sec}$ ).

Afin d'améliorer la vitesse de dépôt, on produit un champ magnétique permanent perpendiculaire au champ électrique (Fig. I.26). Dans ce cas, la trajectoire des électrons s'enroule autour des lignes du champ magnétique, augmentant ainsi leur densité au niveau de la cible. Ainsi, le taux d'ionisation (par choc inélastique) dans cette région augmente, augmentant de la sorte, le nombre d'atomes pulvérisés. Cette technique est appelée "**pulvérisation RF assistée d'un champ magnétique**" (RF Magnétron Sputtering)

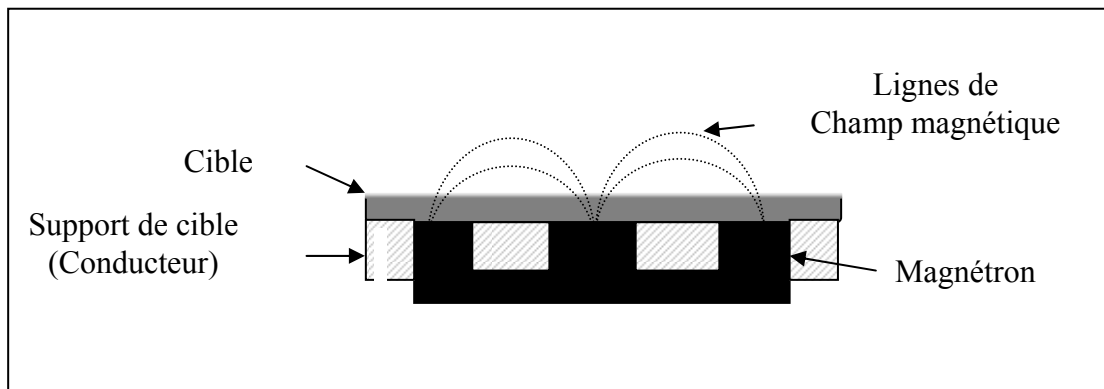


Fig.(I.26) : Disposition du magnétron et du champ magnétique (planar magnétron)

Cependant, du fait que le champ électrique appliqué soit alternatif, les couches subissent un bombardement alterné par les électrons et les ions positifs. Ce bombardement (ou repulvérisation) cause des défauts structurels supplémentaires dans le matériau et le rend plus rugueux [65], entraînant ainsi, une augmentation de la densité de défauts présents dans le matériau.

L'obtention de matériau de bonne qualité est donc étroitement liée à la réduction de la repulvérisation; ce qui nécessite la réduction de la puissance fournie. Ceci rend cette technique (R. F. Magnétron Sputtering) relativement lente (vitesses de dépôt relativement faibles : de  $3^\circ\text{A}/\text{sec}$  à  $5^\circ\text{A}/\text{sec}$ ) [45].

#### I.4.3.4 Pulvérisation en continu (pulvérisation DC) :

Afin de réduire les défauts structurels engendrés par le phénomène de repulvérisation, dans les techniques de pulvérisation RF, la tension alternative de la cible est remplacée par une tension de polarisation continue. C'est la pulvérisation DC.

La pulvérisation DC est communément utilisée pour la pulvérisation de cibles conductrices du fait de leurs capacités à écouler les charges électriques qui s'accumulent sur leur surface. Pour les semiconducteurs c'est une technique très lente.

La superposition d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique, rend le procédé DC plus efficace pour les métaux et pour les semiconducteurs. Ce procédé, désigné sous la dénomination de « **Pulvérisation DC assisté d'un champ magnétique** » (DC Magnétron Sputtering) est celui avec lequel nous avons élaboré nos échantillons. Il est détaillé plus loin.

Parmi les avantages des techniques de pulvérisation on peut citer :

- La simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention de vitesse de dépôt importante. Jusqu'à 30Å/sec pour le procédé DC magnétron.
- Le contrôle de la teneur en hydrogène dans la couche en contrôlant la pression partielle d'hydrogène injecté, indépendamment des autres paramètres.
- Le caractère mécanique du processus de pulvérisation offre la possibilité de pulvériser des cibles composées de plusieurs éléments que des cibles monoatomiques.
- La diversité des moyens de dopage « in-situ ». En injectant des gaz porteur de dopant, en pulvérisant une cible solide de dopant en même temps que la cible intrinsèque (co-pulvérisation) ou encore en pulvérisant des cibles dopées.
- La possibilité de dépôt en grande surface.

## **I.5 PULVERISATION DC ASSISTEE D'UN MAGNÉTRON**

La pulvérisation DC magnétron est la technique que nous utilisons pour l'élaboration des échantillons de nitrure de Silicium amorphe hydrogéné.

Dans ce qui suit nous décrivons succinctement les phénomènes qui rentrent en jeu dans le processus de dépôt.

### **I.5.1 Le plasma :**

Le plasma est un état de la matière caractérisé par une ionisation relativement élevée, voir même complète de ses composants.

Les plasmas utilisés pour la pulvérisation sont des plasmas froids (gaz faiblement ionisés), dans lesquels la densité de charges est très faible devant la densité totale du gaz. Généralement, ce sont des systèmes hors équilibre thermodynamique. Car l'énergie des électrons est à peu près cent fois plus importante que celle des ions. Il faut donc un apport d'énergie continue pour les maintenir. Ce qui est assuré généralement par l'application d'un champ électrique. Dans notre cas ce champ est constant.

Lorsqu'un gaz est soumis à une décharge électrique, les collisions entre les électrons libres et les atomes du gaz suscitent l'ionisation de ces derniers. Sous l'effet du champ électrique, ces ions sont accélérés vers la cathode (la cible à pulvériser). Si lors du bombardement de la cathode l'énergie cinétique de l'ion est suffisante, une partie de ces ions va éjecter des électrons de celle-ci. Sous l'effet du même champ électrique ces électrons secondaires, sont accélérés à leur tour vers le plasma pour participer au processus de d'ionisation.

La densité d'électrons minimale pour laquelle le maintien du plasma est assuré, correspond à une pression minimale en dessous de laquelle le plasma ne s'enclenche pas.

### **I.5.2 Aspect général :**

Dans la configuration la plus utilisée, la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées par une distance "D" (système diode). Dans cet espace interélectrodes on distingue trois zones (fig. I.27) :

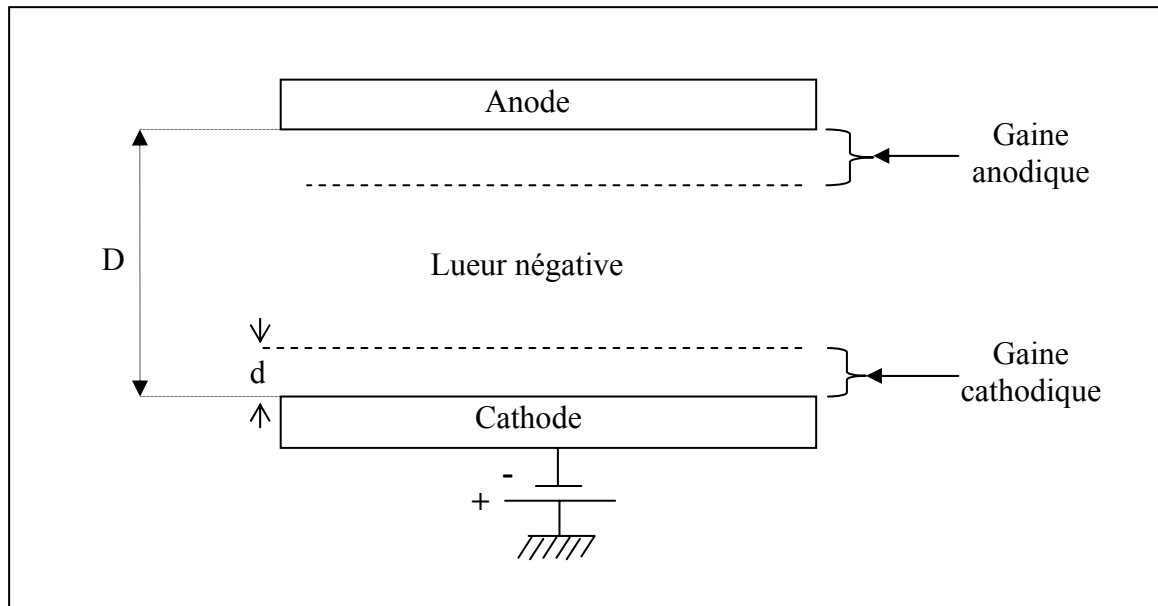


Fig.(I.27) :Aspect général des zones de la décharge.

### I.5.2.1 Gaine cathodique (ou espace sombre cathodique) :

Cet espace, au voisinage de la cible, consiste en une zone de charge d'espace dans laquelle a lieu la chute de la grande partie du potentiel appliqué. Son épaisseur " $d$ " est la distance moyenne traversée par un électron sans subir une collision inélastique ionisante avec les atomes de gaz (cette distance ne doit pas être confondue avec le libre parcours moyen, car elle n'inclut pas les collisions élastiques non ionisantes). La décharge ne peut donc pas avoir lieu si la distance interélectrodes est inférieure à l'épaisseur de cette zone.

### I.5.2.2 Lueur négative

C'est la zone centrale de la décharge dans laquelle les électrons entrent en collision avec les atomes de gaz. Elle est très lumineuse, du fait des photons émis par certaines espèces du plasma lors de leur désexcitation. La couleur de la lueur est caractéristique des gaz utilisés.

### I.5.2.3 Gaine anodique (ou espace sombre anodique) :

C'est une zone de charge d'espace proche de l'anode (porte-substrats), elle dépend beaucoup des conditions de travail. Si l'anode est électriquement isolée, elle subit un bombardement par les électrons et les ions. La mobilité des électrons étant très supérieure à celle des ions, l'électrode se charge négativement et acquiert un potentiel négatif. Puis les électrons seront repoussés et les ions attirés de façon à équilibrer les charges ioniques et électroniques. Le potentiel de l'anode pour lequel cet équilibre est atteint s'appelle "potentiel flottant".

Si l'anode est reliée à la masse, la nature des substrats est importante. Un substrat conducteur se trouvera à la masse alors qu'un substrat isolant sera porté au potentiel flottant.

### I.5.3 Processus et interaction

Les ions positifs formés dans le plasma sont accélérés vers la cible sous l'effet du champ électrique appliqué. La surface de la cible, est bombardée donc par ces ions qui ont acquis une certaine énergie cinétique.

Lorsque un solide est bombardé par des ions les phénomènes suivants peuvent avoir lieu (figure I.28) :

1. L'ion incident peut être réfléchi et neutralisé.
2. L'éjection d'électron secondaire à partir de la surface du solide.
3. L'émission de photons (énergétiques).
4. L'implantation de l'ion dans le solide.
5. L'éjection d'atomes de la cible après que les ions soient entrés en collision mécanique avec la surface de cible. C'est le mécanisme de " PULVERISATION ".

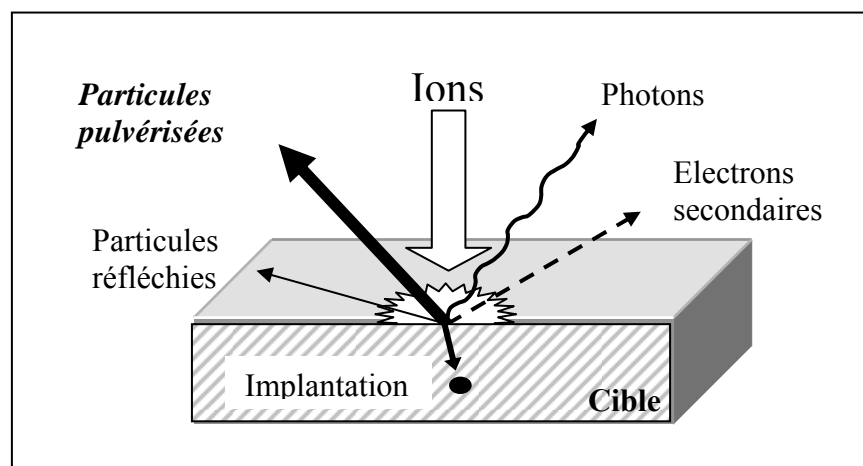


Fig.(I.28) :Phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction d'ions avec un solide

Le mécanisme de pulvérisation entraîne des effets importants comme :

- Une grande proportion de l'énergie des ions incidents se transforme en chaleur. Ce qui entraîne l'échauffement de la cible, d'où l'importance de son refroidissement pour maintenir une température constante.

- Les particules pulvérisées, neutres en grande partie, ont une énergie qui peut être importante. Elles peuvent bombarder les couches déposées.

De plus, on observe un confinement du plasma autour des lignes de champ magnétique. Par conséquent, il apparaît une érosion non uniforme de la cible [45].

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes composantes du groupe de dépôt avec lequel nous avons élaboré nos échantillons. La procédure suivie pour effectuer le dépôt est également décrite. Nous présentons en suite les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

### II.1 Groupe de dépôt

Le groupe de pulvérisation DC magnétron utilisé pour le dépôt de nos couches minces est composé principalement des parties suivantes (Fig II.1):

- Des bouteilles de gaz.
- Un groupe de pompage.
- Une chambre à vide.
- Un générateur de tension.
- Un système de chauffage du porte-substrat et de mesure de sa température.

#### II.1.1 Les gaz

Les gaz utilisés dans ce travail sont :

- L'argon pour la pulvérisation.
- L'azote moléculaire.
- L'hydrogène moléculaire.

Le contrôle de la pression partielle de chaque gaz, est assuré au niveau de chaque bouteille par un détendeur. Chaque gaz est véhiculé vers l'enceinte par le biais de circuit de tuyaux en acier inoxydable. Sur chacun de ces circuits nous disposons d'une microvanne de dosage qui permet de contrôler la pression partielle de gaz et d'un débitmètre à bille sur le circuit d'argon.

#### II.1.2 Groupe de pompage

Le groupe de pompage consiste en deux pompes à vide :

- Une pompe primaire avec laquelle nous atteignons une pression de  $10^{-3}$  mbar.
- Une pompe secondaire à diffusion d'huile, à l'aide de laquelle nous atteignons une pression plus basse que  $10^{-5}$  mbar.

### II.1.3 Générateur de tension

Le groupe de dépôt dispose d'un générateur de tension continue muni d'un système d'asservissement en puissance. Ce dernier peut délivrer une puissance maximale de 1,8 kW avec une tension maximale de 1200V. Le suivi de la tension et du courant est effectué manuellement.

### II.1.4 La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est à symétrie cylindrique, elle est composée des éléments principaux suivants :

- **Une cloche** : c'est un couvercle renfermant une résistance chauffante à l'intérieur assurant le chauffage de tous les éléments de la chambre.

- **Une cible à pulvériser**, de Silicium monocristallin de pureté supérieure à 99.9999 %, de 7.5 cm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Elle est brasée sur la surface d'une plaque de cuivre sous laquelle un magnétron est placé pour produire le champ magnétique (Fig II.1). L'ensemble, bloc de Silicium cristallin et plaque de cuivre, représente la cathode. Elle est refroidie par une circulation d'eau et emboîtée dans un bloc de Téflon qui assure une isolation électrique.

- **Un porte-substrat** est une plaque de cuivre de 5cm de diamètre. Le porte-substrat peut être chauffé jusqu'à une température de 660°C par le biais d'un élément chauffant brasé à l'intérieur de la plaque de cuivre. Il est fixé sur un support d'acier inoxydable à une distance de 3.3 cm de la cible. A cette distance, la couche est uniforme sur une grande surface. La température du porte-substrat est relevée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel (type K). Il est placé sur la face arrière du porte-substrat.

Un schéma détaillé du porte substrats et de la cible est représenté dans la (Fig II.2)

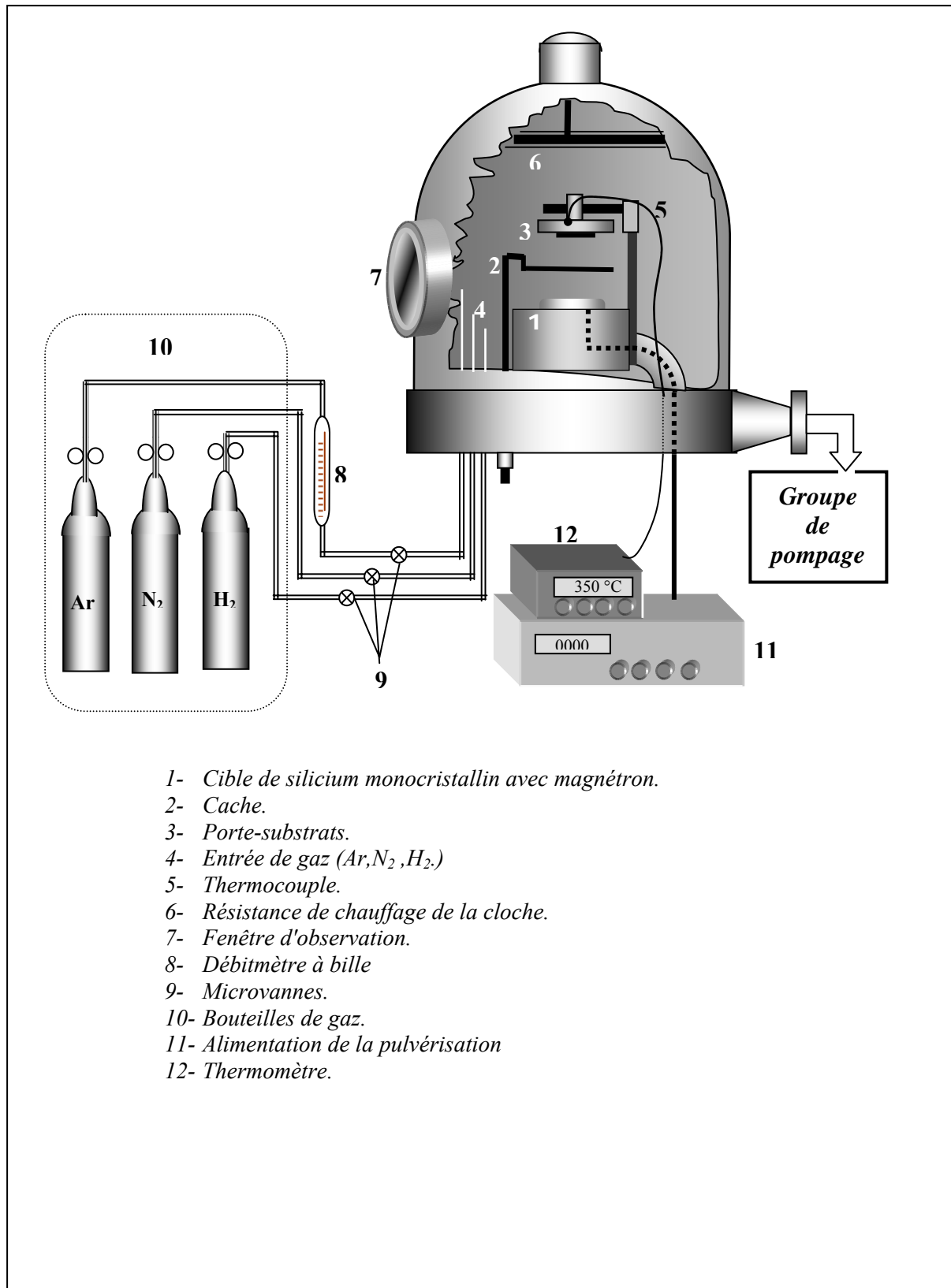
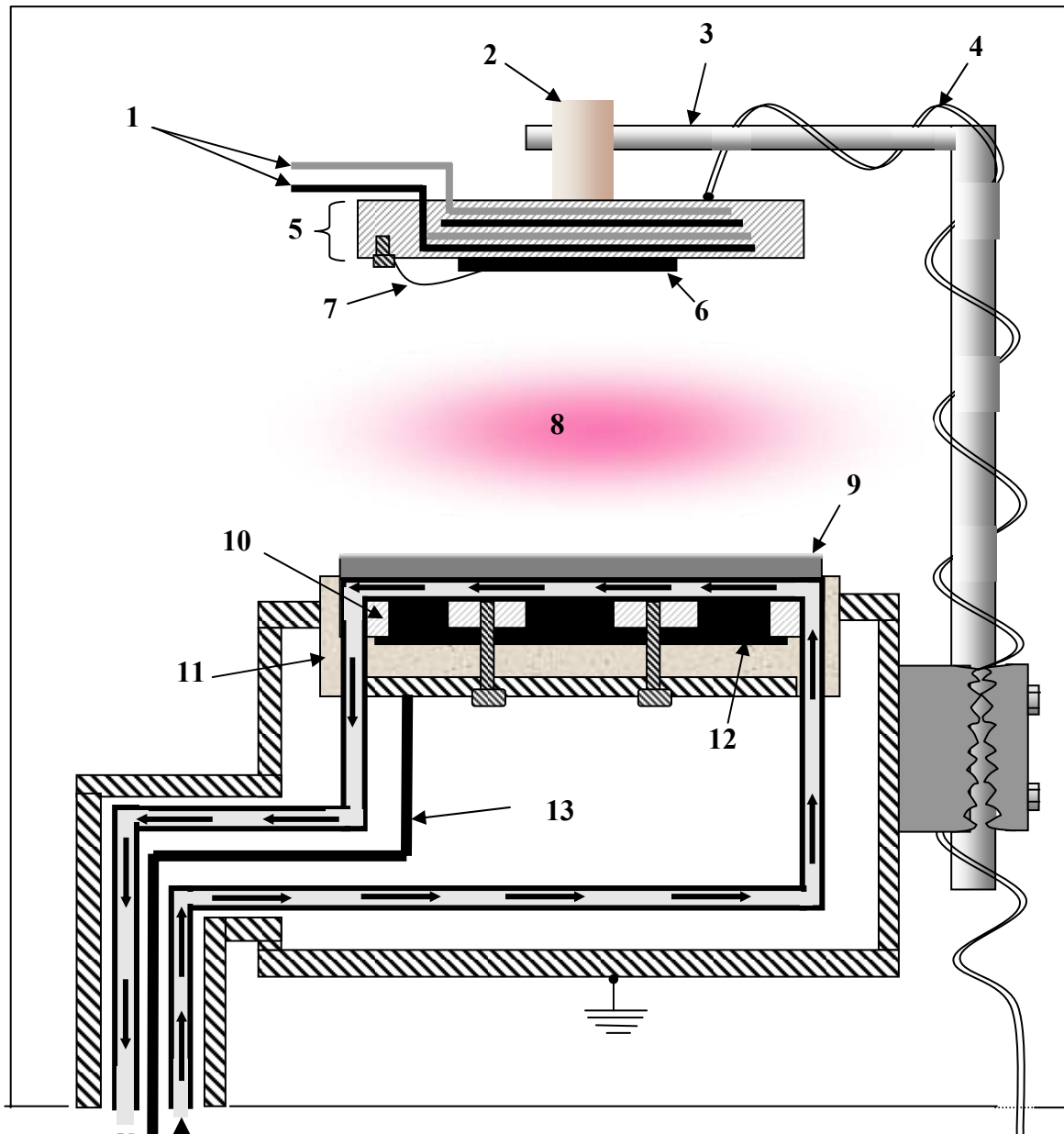


Fig.(II.1): Descriptif général du groupe de dépôt



- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. Élément chauffant.                               | 8. Zone de plasma.             |
| 2. Bague isolante.                                  | 9. Cible.                      |
| 3. Barre de support.                                | 10. Support de cible.          |
| 4. Thermocouple.                                    | 11. Isolant (Téflon).          |
| 5. Porte-substrat.                                  | 12. Magnétron.                 |
| 6. Substrat.  | 13. Fils de polarisation de la |
| 7. Pincette de maintien du substrat<br>(Tungstène). | cible.                         |

Fig.(II.2): Détails de la chambre de dépôt.

## II.2 Le dépôt

### II.2.1 Nature et préparation des substrats

Comme tout dépôt de couches minces ne peut être effectué que sur un support dont le choix de la nature est imposé le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon.

Les types de substrats que nous utilisons sont :

- verre de type "corning glass 9075" pour les mesures électriques en coplanaire et les mesures de transmission optique.
- Silicium monocristallin intrinsèque (de résistivité entre 5 et 10  $\Omega/\text{cm}$ ) pour les mesures de transmission infrarouge.
- Silicium monocristallin dopé N ou N<sup>+</sup> pour les mesures électriques des structures Métal-Isolan-Semiconducteur (MIS).

Avant d'introduire les substrats dans la chambre de dépôt, ces derniers subissent un nettoyage adéquat qui consiste en :

- un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage, suivi d'un séchage sur papier absorbant.
- un passage à l'acide Fluorhydrique très dilué pour enlever la couche d'oxyde présente sur les substrats.
- un dernier lavage à l'alcool.

### II.2.2 Procédure de dépôt

Après introduction des substrats dans l'enceinte, le pompage primaire est amorcé. Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mbar, le pompage secondaire est enclenché.

Quand la pression résiduelle atteint une pression de  $10^{-4}$  mbar, on procède à un dégazage des composantes de la chambre moyennant la résistance chauffante du couvercle de la chambre. Le dégazage des substrats et du porte-substrats est effectué par le chauffage de ce dernier à une température supérieure à la température de dépôt.

Quand la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre  $2 \cdot 10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar, on arrête le chauffage de la cloche et on rabaisse la température du porte-substrats. Par la suite, les gaz (Argon, Azote, Hydrogène) sont injectés dans l'enceinte afin d'effectuer un lavage des parois internes du couvercle ainsi que de toutes les composantes de la chambre.

Nous procédons par la suite à l'injection des gaz et aux réglages des pressions partielles et des débits. Nous attendons ensuite la stabilisation de la température du porte-substrats et la pression totale.

Après stabilisation de cette dernière, le plasma est lancé pour une phase de prépulvérisation tout en gardant les substrats couverts. Cela permet de nettoyer la surface de la cible.

Après cinq à dix minutes de prépulvérisation, nous retirons le cache pour découvrir les substrats et entamer le dépôt proprement dit.

La durée de dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée.

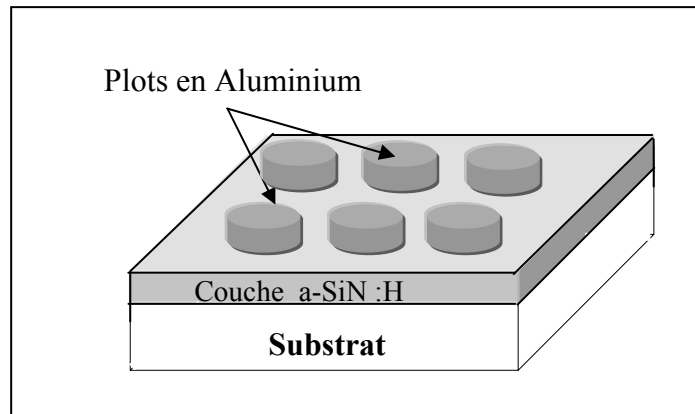
Après l'écoulement de la durée fixée pour le dépôt, la procédure commune pour l'arrêt de l'expérience se déroule comme suit :

- arrêt du plasma et du chauffage du porte-substrats.
- coupure des gaz séparément et vérification des pressions résiduelles et de la pression totale après le dépôt.
- réintroduction de l'azote pour laisser refroidir les échantillons sous flux d'azote moléculaire.
- coupure du gaz d'azote après avoir abaissé la température jusqu'aux environs de 200 °C. L'enceinte est gardée sous pompage secondaire.
- arrêt du pompage secondaire quand la température du porte-substrats revient à l'ambiante.

Les échantillons ne sont enlevés de l'enceinte que le lendemain.

### **II.2.3 Préparation des échantillons :**

Pour accomplir les mesures électriques, nous déposons des électrodes en Aluminium dans la configuration sandwich (Figure II.3). Ces électrodes sont déposées par évaporation sous vide de l'Aluminium. Le chauffage de la source à évaporer se fait par effet Joule.



*Fig.(II.3): Préparation des échantillons pour les mesures électriques en coplanaire et en sandwich*

## II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Le matériau subit quelques caractérisations physiques ainsi que des caractérisations électriques dans une structure MIS.

La caractérisation par transmission optique nécessite des supports transparents dans le domaine de longueurs d'ondes Ultra-Violet, Visible et Proche Infrarouge (UV-VIS-NIR). Pour la caractérisation par absorption IR (Spectroscopie IR), nous déposons le matériau sur un support transparent à l'IR, qui est le Silicium monocristallin  $\langle 111 \rangle / \langle 100 \rangle$

### II.3.1 TRANSMISSION OPTIQUE

La connaissance de l'indice complexe  $n_c = n + ik$  d'un solide nous renseigne sur l'indice de réfraction «  $n$  » du matériau, ainsi que son coefficient d'extinction «  $k$  ».

La mesure de la transmission optique est utilisée pour la détermination de l'indice de réfraction «  $n$  », le coefficient d'absorption «  $\alpha$  » ainsi que l'épaisseur «  $e$  » de la couche, pour chaque longueur d'onde «  $\lambda$  ». Pour ce type de mesure, le matériau, qu'il soit amorphe ou polycristallin, doit être transparent à la radiation incidente. Ainsi le domaine spectral exploité dans la transmission optique est celui des énergies proches ou inférieures au gap optique du matériau. Dans le domaine d'énergie dont les valeurs sont supérieures au gap optique du matériau, la transmission du matériau devient très faible. Dans ce cas, on utilise la réflexion optique ou l'ellipsométrie pour déduire les paramètres caractéristiques de la couche.

Dans notre étude, nous avons procédé à des mesures de transmission optique dans le domaine spectral de longueurs d'onde comprises entre 350nm et 2500 nm. Ces mesures s'avèrent techniquement plus faciles à effectuer et renseignent mieux sur les caractéristiques optiques des couches du nitrure de Silicium dans la gamme spectrale choisie.

#### II.3.1.1 Obtention et exploitation d'un spectre de transmission optique

La formulation théorique de la transmission optique d'une couche mince de nitrure de Silicium déposée sur des substrats épais en verre transparent consiste donc à écrire les équations relatives à la transmission d'une onde électromagnétique (o.e.m) à travers un milieu semi-transparent d'indice  $n$  (la couche de nitrure de Silicium dans notre cas) pris entre deux milieux semi-infinis d'indice  $n_0$  et  $n_s$  (l'air et le substrat) (Figure II.4). Ces expressions permettront ainsi d'exploiter les spectres expérimentaux de transmission pour en tirer les différentes constantes optiques caractérisant le matériau.

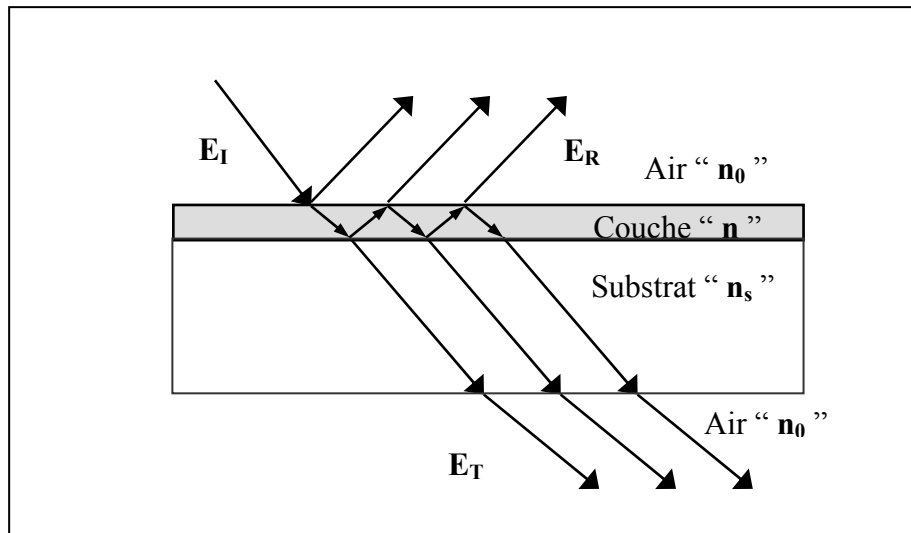


Fig.(II.4): Représentation de la transmission d'une o.e.m à travers une couche de nitrure de Silicium déposée sur un substrat en verre.

La transmission dans le cas de réflexions multiples dans la couche est donnée par [66] :

$$T = \frac{A \exp(-\alpha e)}{B + 2C \exp(-\alpha e) + D \exp(-\alpha e)} \quad (\text{II-1})$$

Où :

$e$  : épaisseur de la couche

$\alpha$  : coefficient d'absorption de la couche

$$A = 16n_s(n^2 + k^2)$$

$$B = (k^2 + (n+1)^2) ((n+n_s^2)(n+1) + k^2)$$

$$C = ((n^2 + k^2 - 1)(n_s^2 - n^2 - k^2) + 2k^2(n_s^2 + 1)) \cos 2\phi + k(2(n^2 + k^2 - n_s^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 + k^2 - 1)) \sin 2\phi$$

$$D = ((n-1)^2 + k^2)(n - n_s^2)(n-1) + k^2$$

$n$  : indice de réfraction de la couche

$k$  : coefficient d'extinction donné par :  $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$

$n_s$  : indice de réfraction du support

$\phi$  : déphasage engendré lors d'une traversée de la couche. Il a pour valeur:

$$\phi = \frac{2\pi n e}{\lambda}$$

### **II.3.1.2 Zones de transmission optique**

Les spectres de transmission présentés dans le cadre de ce travail, sont réalisés par un spectrophotomètre PERKIN-ELMER LAMBDA9 UV / VIS / NIR.

Un spectre typique de transmission optique d'une couche de nitrure de Silicium est montré sur la figure (II.5).

On distingue sur ce spectre de transmission optique trois zones:

- Une zone de transparence, où l'absorption est négligeable. Les maxima et les minima de la transmission ont une valeur pratiquement constante. L'étude de cette zone permet de déterminer l'ordre d'interférence, l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction statique
- Une zone de faible absorption, dans laquelle des franges d'interférence peuvent être distinguées. L'étude de cette zone permet la détermination de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. La connaissance de l'indice de réfraction et les valeurs de transmission permet de déterminer le coefficient d'absorption dans cette zone.
- Une zone de forte absorption, caractérisée par la disparition des franges d'interférence, ce qui nous empêche la détermination de l'indice de réfraction. Nous utilisons alors l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenues dans la zone de faible absorption et les valeurs de la transmission pour déterminer le coefficient d'absorption.

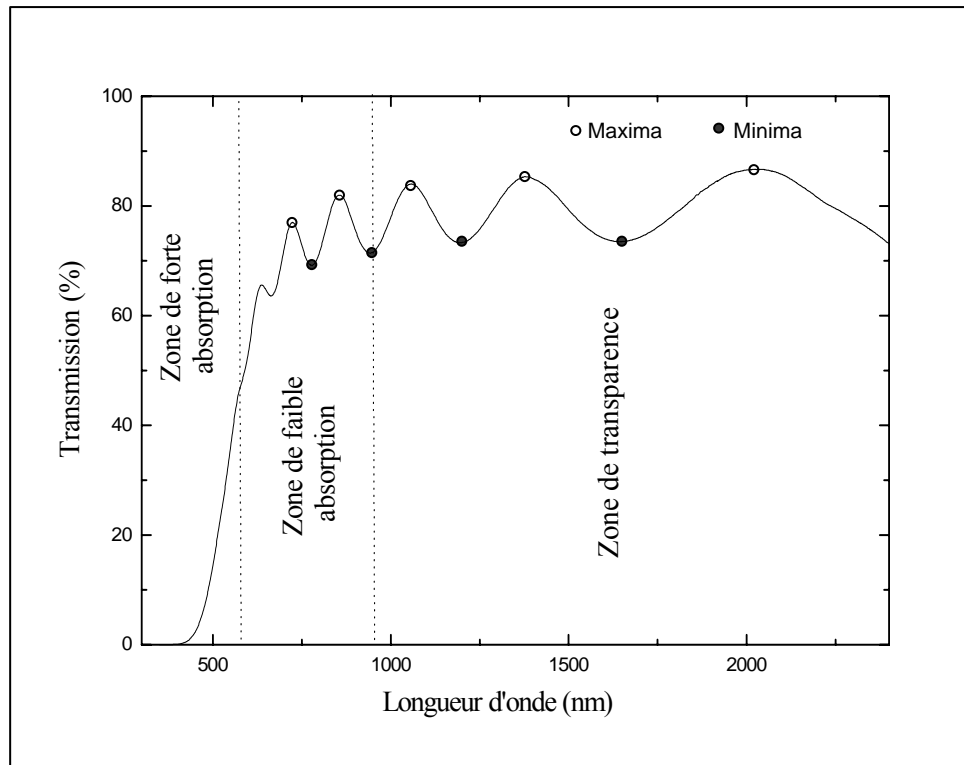


Fig.(II.5): Spectre de transmission optique typique pour une couche de nitrure de Silicium amorphe hydrogéné

Deux grandeurs caractéristiques du matériau sont obtenues. Il s'agit du coefficient d'absorption  $\alpha$  et de l'indice de réfraction. A partir du coefficient d'absorption, il est possible d'extraire le gap optique  $E_g$  en utilisant l'expression de Tauc [8] donnée comme suit :

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

Où B est une constante caractéristique du matériau appelée: facteur de Tauc [8].

## II.3.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

### II.3.2.1 Présentation de la Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à un rayonnement électromagnétique infrarouge. Lorsque les vibrations du matériau irradié interagissent avec les photons incidents; il y a échange d'énergie. Nous mesurons alors l'énergie lumineuse transmise. Cette dernière porte des informations sur les liaisons chimiques. Dans cette partie nous traitons les interactions du rayonnement électromagnétique infrarouge avec les vibrations de type "moléculaire".

On assimile la molécule vibrante à un modèle comprenant une série de dipôles, où les atomes sont connectés par un ressort. Ces dipôles sont ensuite soumis à un champ électrique. Quand la fréquence de ce champ coïncide avec celle de l'un des modes de vibration "normaux" du modèle, la résonance apparaît, et le modèle vibre. Si la fréquence d'excitation ne coïncide avec aucun mode, le modèle reste stable [7]. Il n'y aura pas absorption de rayonnement par passage d'une molécule d'un état rotationnel à un autre que si :

- 1- la molécule possède un moment dipolaire permanent.
- 2- la transition s'effectue d'un niveau rotationnel vers un niveau immédiatement supérieur.

Chaque mode normal peut être caractérisé par une simple coordonnée normale qui varie périodiquement. Comme les modes normaux peuvent être excités indépendamment les uns des autres, ils peuvent apporter séparément leur contribution à l'énergie potentielle et cinétique totale. Chaque contribution peut alors être traitée séparément. L'énergie est égale à la somme des énergies et la fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde de chaque mode normal.

### II.3.2.2 Etude qualitative

Dans un alliage binaire ou tertiaire amorphe  $a\text{-SiX}$  ou  $a\text{-SiXY}$ , les liaisons formées entre divers atomes d'électronégativités différentes, constituent des dipôles permanents. Ces liaisons vibrent à des fréquences correspondant à des modes de vibration particuliers. La fréquence de tout mode d'absorption infrarouge dépend aussi bien de la masse réduite du dipôle oscillant, que de la force de liaison entre les atomes constituant le dipôle. Aussi

la technique infrarouge est-elle un moyen de connaître la structure physicochimique du matériau par l'identification des différents types de liaison.

Parmi les techniques employées dans l'étude quantitative des propriétés vibrationnelles des modes locaux, on distingue deux techniques complémentaires. La première est le modèle des amas d'atomes intermédiaires tandis que le deuxième est celui du réseau de Bethe [17,40]. La complémentarité de ces deux méthodes réside dans le sens où, l'une permet d'aboutir aux valeurs des fréquences et aux modes de vibrations associés, alors que l'autre donne accès à la densité d'états vibrationnels du réseau.

L'étude qualitative des spectres d'absorption infrarouge consiste donc à identifier les bandes d'absorption et à attribuer à chaque liaison vibrante, une position de la bande et un mode de vibration.

### II.3.2.3 Etude quantitative

En plus de la caractérisation des espèces par leur mode de vibration, la spectroscopie infrarouge permet aussi d'accéder au nombre de liaisons vibrantes. La densité de liaisons vibrantes [A-B] est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption relative au mode de vibration des liaisons en question [16, 43]:

$$[A-B] = K_{\text{mode A-B}} I(A-B)_{\text{mode}} \quad (II-3)$$

Avec :

$$K_{\text{mode A-B}} = \frac{1}{\Gamma} = \frac{2\mu\varepsilon_0 n c \omega_t}{\pi(e^*)^2} \quad \text{et} \quad I(A-B)_{\text{mode}} = \int_{\omega_t} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

$\Gamma$  : La force d'oscillateur de la liaison.

$\mu$  : La masse réduite du dipôle dans le solide.

$\varepsilon_0$  : La permittivité du vide.

$e^*$  : La charge effective de dipôle dans le solide.

$n$  : L'indice de réfraction.

$c$  : La vitesse de la lumière.

$\omega_t$  : La fréquence d'excitation.

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption.

Les facteurs de calibration  $K$  dépendent de la composition chimique de matériau et sont déterminés par d'autres techniques qui permettent la mesure de la concentration absolue des différentes composantes du matériau. Ainsi à faible concentration d'azote, le facteur du balancement/rotation (wagging/rocking) des liaisons Si-H ( $K_{Si-H_{w/r}}$ ) est constant à une valeur de  $(7.8 \pm 0.4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  pour  $x = \frac{[N]}{[Si]} > 0,6$ . Par ailleurs, pour des concentration  $x < 0.8$  le facteur du stretching asymétrique des liaisons Si-N ( $K_{Si-N_S}$ ) est constant à une valeur de  $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Ce dernier varie proportionnellement avec la concentration dans la gamme  $1 < x < 1.5$ .

La connaissance de la densité des liaisons Si-H, N-H et Si-N, permet la détermination des concentrations de l'hydrogène et de l'azote selon les équations suivantes :

$$[H] = [Si-H] + [N-H] \quad (II-4)$$

$$3[N] = [Si-N] + [N-H] \quad (II-5)$$

#### II.3.2.4 Mesure et traitement des spectres infrarouges

Nos mesures de transmission infrarouge ont été effectuées avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du type : NICOLET MAGNA-IR 560. La bande des nombres d'onde balayée est comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons préparés à cet effet, sont des couches du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné déposées sur des substrats de Silicium monocristallin poli des deux faces. Le double polissage à pour effet de réduire les pertes par diffusion. Afin d'extraire la contribution de l'absorption du substrat, la mesure du spectre de transmission de l'échantillon est suivie par la mesure de celui d'un substrat vierge dans les même conditions de mesure.

La procédure du traitement des spectres infrarouges est décrite comme suit :

- retrait de l'absorption due au substrat, par la division du spectre de transmission de l'échantillon par celui du substrat.
- élimination des franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche-substrat par la division du spectre par une fonction périodique (Fig. II.6).

Le coefficient d'absorption est calculé par l'intermédiaire de la formule de Beer-Lambert moyennant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log} \frac{1}{T} \quad (II-7)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $d$  (cm) est l'épaisseur de la couche et  $T$  est la transmission corrigée des franges d'interférences.

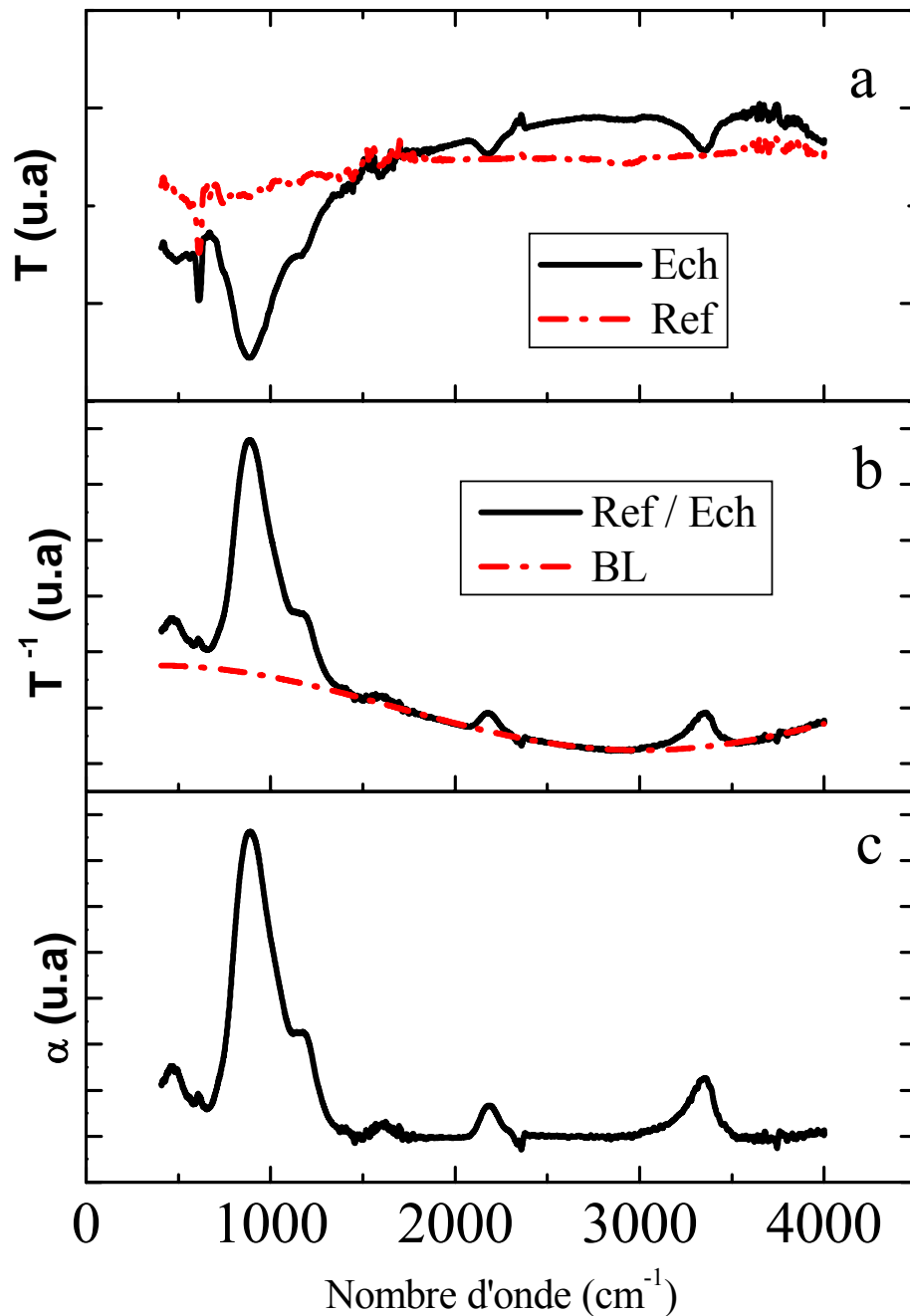


Fig.(II.6): Différentes étapes du traitement d'un spectre de transmission infrarouge

- (a) Spectres de transmission de l'échantillon "ech" (Couche + Substrat) et de la référence (substrat nu).
- (b) Spectre résultant de la division du spectre de transmission de la référence par celui de l'échantillon plus la fonction "BL" de la ligne de base.
- (c) Spectre du coefficient d'absorption infrarouge " $\alpha$ "

## II.3.3 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES STRUCTURES MIS

### II.3.3.1 Introduction

Pour déterminer les propriétés électriques du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné, nous avons réalisé des échantillons dont nous avons assimilé le comportement à celui des structures Métal/a-SiN :H/Semiconducteur (MIS).

Dans le but d'effectuer les diverses mesures électriques, nous avons mis en œuvre des dispositifs expérimentaux au niveau de notre laboratoire. Les éléments communs dans tous ces dispositifs sont le cryostat et le dispositif de régulation de la température.

### II.3.3.2 Cellule de mesure (cryostat) :

Le cryostat est l'enceinte dans laquelle l'échantillon est placé. Il est conçu pour permettre des mesures dans un environnement de vide secondaire et dans des conditions de températures particulières. Le cryostat comporte trois parties principales. 1)- Le corps : de forme cylindrique, il représente la partie fixe du dispositif. 2)- Une extrémité : de forme circulaire est reliée à un groupe de pompage primaire et secondaire pouvant atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar. 3)- Une autre extrémité : de forme circulaire, confectionnée en grande partie au laboratoire, comporte le porte-échantillons et les entrées/sorties électriques étanches de hautes impédances. La figure II-7 montre un cryostat où seuls les éléments principaux sont schématisés. Le porte-échantillons, élément de base, consiste en une plaque métallique en cuivre traversée au niveau de son volume par un enroulement d'un élément chauffant (coaxial), qui diffuse de la chaleur suite à son excitation (effet joule). La température du porte-échantillons est prélevée par une sonde platine placée à proximité de la surface.

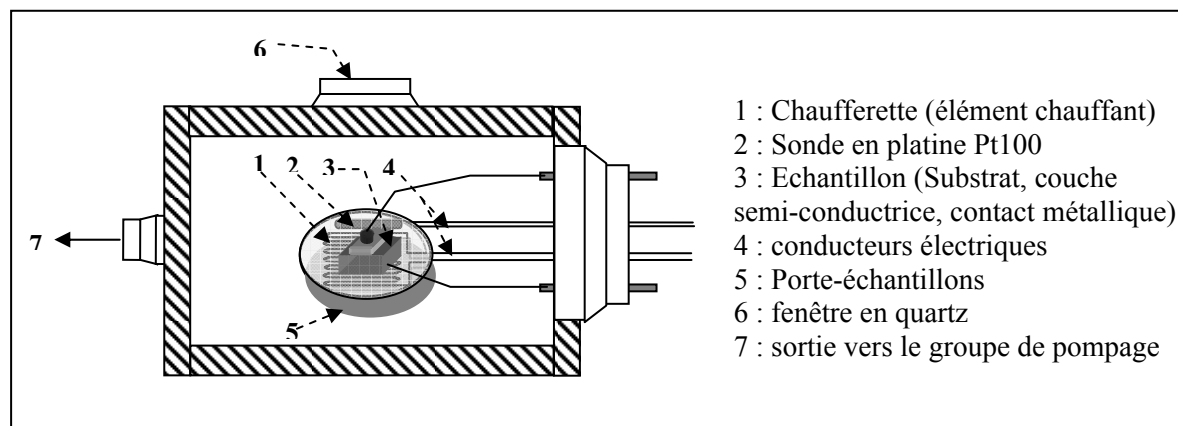


Fig.(II.7): Les éléments de base du cryostat

L'échantillon est composé d'un plot métallique évaporé sur une couche semi-conductrice. Cette dernière est déposée sur un substrat en Silicium. L'échantillon est fixé sur une fine lamelle en verre collée sur le porte-échantillons avec de la laque d'argent. Il est assumé que la température du porte-échantillons est égale à la température de l'échantillon.

### II.3.3.3 Dispositif de régulation de température

Dans toutes manipulations de caractérisation des matériaux et dispositifs semiconducteurs, la température de mesure est un paramètre déterminant pour l'étude et l'interprétation des résultats. C'est ce qui rend, la régulation de température une tâche prioritaire dans le montage de toutes manipulations de caractérisation. Le dispositif décrit ci-dessous est intégré dans toutes les manipulations de caractérisations électriques montées dans le cadre de ce travail.

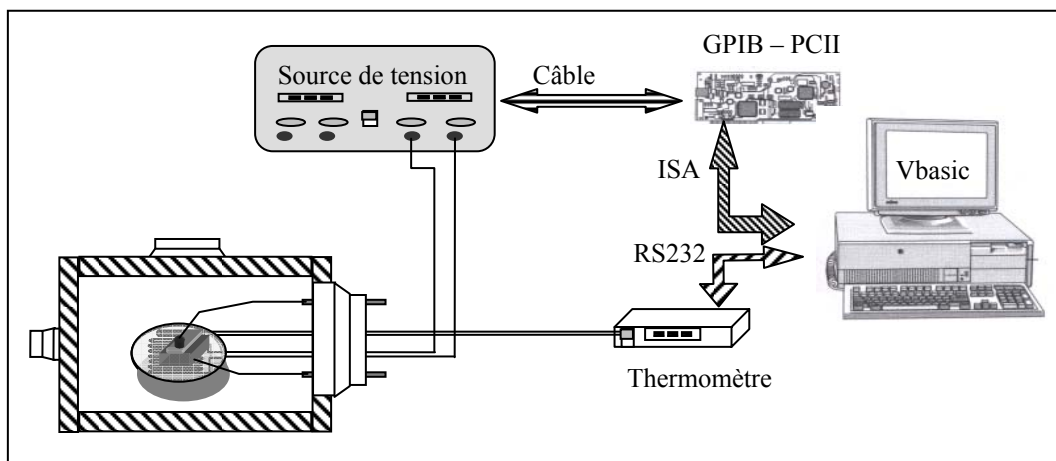


Fig.(II.8): Dispositif de régulation de la température

Le dispositif de régulation de température est schématisé par la figure II.8. La mesure de la température est transmise par la sonde de platine vers le thermomètre sous forme de variation de tension. Le thermomètre conditionne le signal et le convertit en degré Celsius, puis le transmet vers le microordinateur à travers le port RS 232 (port série).

Le programme de régulation est basé sur la loi de commande par les actions Proportionnel, Intégrale et Dérivée (PID) de la puissance de chauffage. Cette loi anticipe et régule la puissance de chauffage à partir de la comparaison instantanée de la température relevée avec la température de référence Tref (consigne imposée par l'utilisateur ou estimée par le programme). Selon le cas envisagé par la loi de commande à savoir, augmentation,

diminution ou maintien de la température; Le micro-ordinateur communique à la source de puissance à travers la carte GPIB, la tension qu'il faut fournir à l'élément chauffant pour corriger la température.

La température est affichée en temps réel par un tracé graphique. La vitesse de chauffage et les paramètres P.I.D peuvent être mis à jours interactivement au cours du processus.

Sur la Figure II.9, on montre les variations de la température réelle et de référence en fonction du temps. On distingue que pour une température de référence constante, comme pour une référence variable (une montée en température), la régulation est très précise.

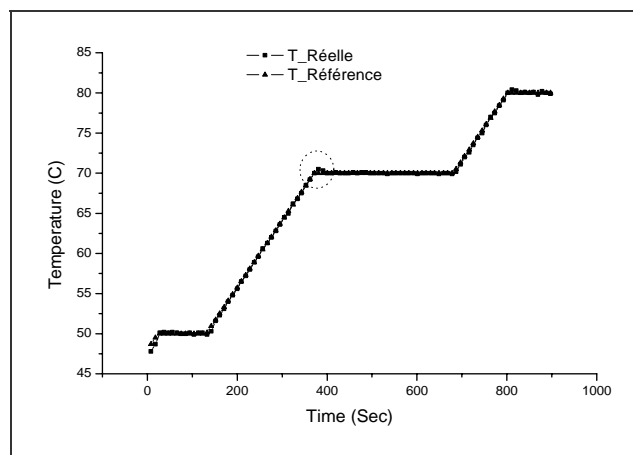


Fig.(II.9): Evolution de la température réelle avec la consigne.

Les mesures sont relancées après stabilisation complète de la régulation.

#### II.3.3.4 Mesures Courant – Tension - Température (I-V-T)

Les mesures courant – tension sont effectuées sur des structures Al/a-SiN :H/Si. Le schéma synoptique du dispositif de mesure est montré dans la figure II-10. Le courant électrique est mesuré par un électromètre de type Keithley 619. La tension de grille est appliquée aux plots métalliques moyennant la source de tension Keithley 230.

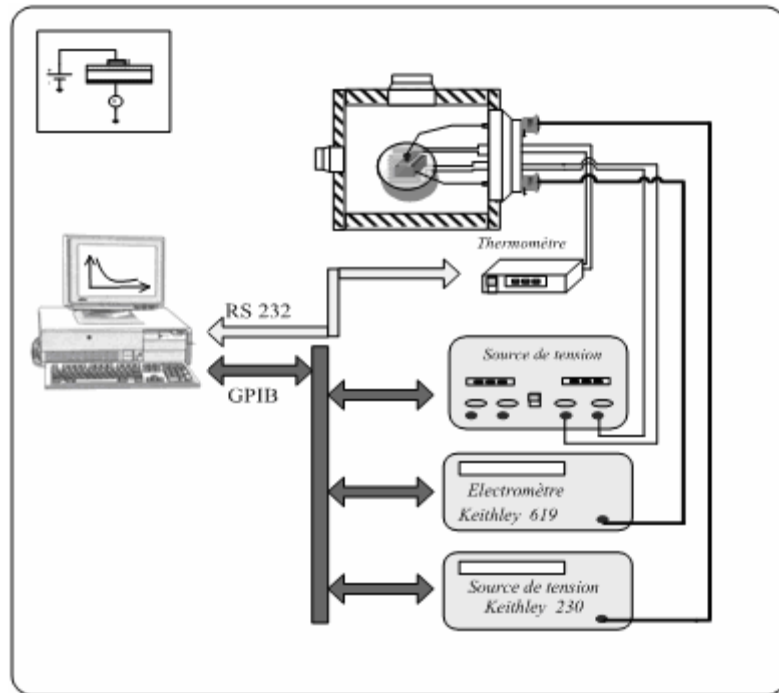


Fig.(II.10): Schéma synoptique du dispositif de mesure Courant-Tension

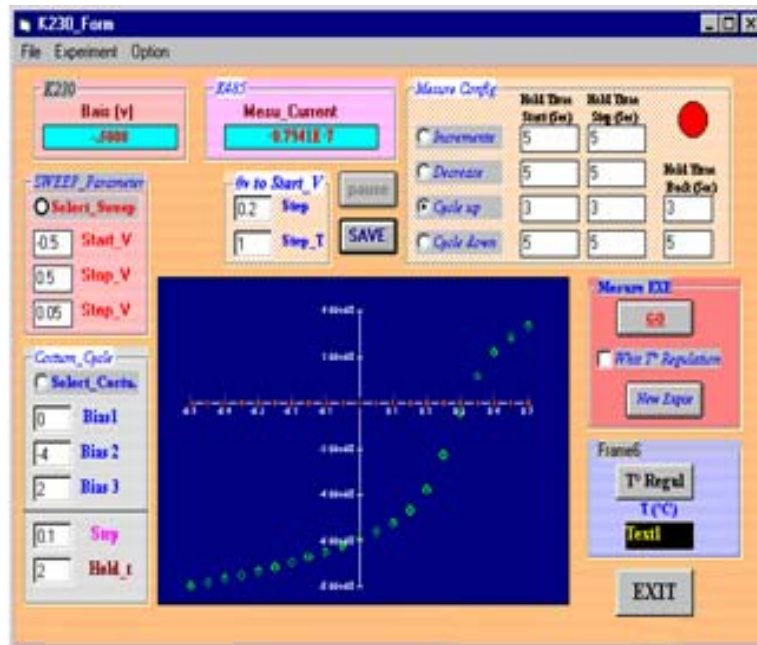


Fig.(II.11): Interface utilisateur du programme I-V-T

Le programme I-V (Fig. II.11) est conçu de manière à effectuer tous les protocoles de mesures possibles. Les paramètres accessibles sont :

- 1- Le sens de balayage : l'utilisateur peut commencer la mesure à partir d'une tension négative vers les tensions positives (incrémente), ou dans le sens contraire (décrémente). Un balayage aller et retour dans les deux sens est également possible.
- 2- Le temps d'application : pour chaque balayage l'utilisateur choisit le temps d'application du champ électrique au démarrage, pour chaque pas de mesure et en fin du balayage.
- 3- Les valeurs de tension : les valeurs de la tension de démarrage, le pas en tension et celle de la tension finale sont également paramétrables par l'utilisateur.
- 4- Température de mesure : la température introduite par l'utilisateur est maintenue stabilisée pendant la durée des mesures. Sa valeur est affichée en temps réel.
- 5- Cycle personnalisé : l'utilisateur moyennant les paramètres de cet ensemble, peut effectuer des cycles de mesures non conventionnelles.
- 6- De 0 à StartV : avec cette option, l'utilisateur effectue des mesures même à des valeurs de tensions de démarrage très élevées. Cette dernière est atteinte progressivement depuis la tension 0V, avec un pas précis.

### II.3.3.5 Mesures de la Capacité à 1MHz (C-V-T)

Afin d'effectuer des mesures Capacité-Tension à haute fréquence (1 MHz), nous avons mis en œuvre le dispositif donné par la figure II.12. La mesure C-V est accomplie à l'aide du capacimètre HP 4284. La polarité est établie de façon à ce que la sortie *High* est connectée à la grille (plot métallique) et la sortie *low* est connectée à l'arrière de la structure MIS. Le capacimètre est configuré sur le mode de mesure parallèle.

La conception du programme C-V-T (Fig. II.13), repose sur celle du programme I-V-T, avec à la place d'un cycle personnalisé, un cycle désigné par Up-Down permet d'effectuer un cycle aller-retour-aller.

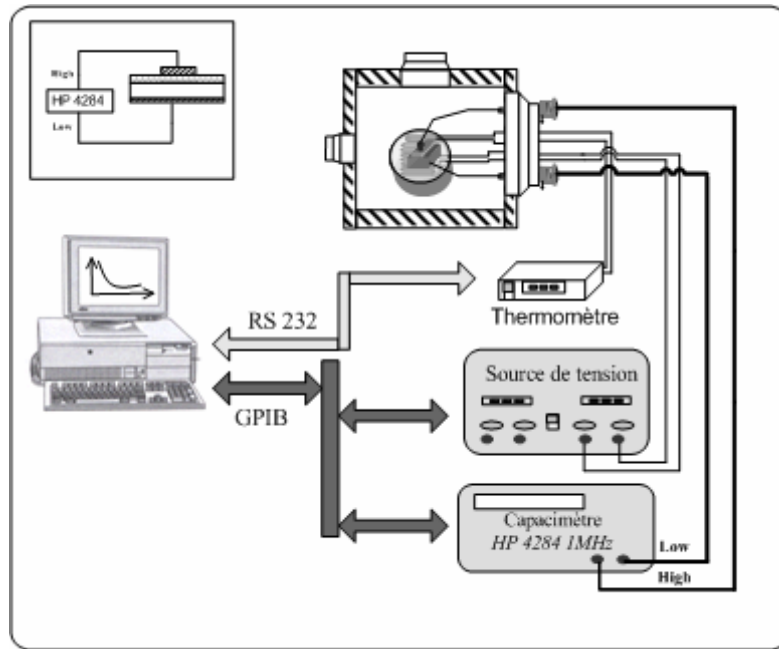


Fig.(II.12): Schéma synoptique du dispositif de mesure C-V-T

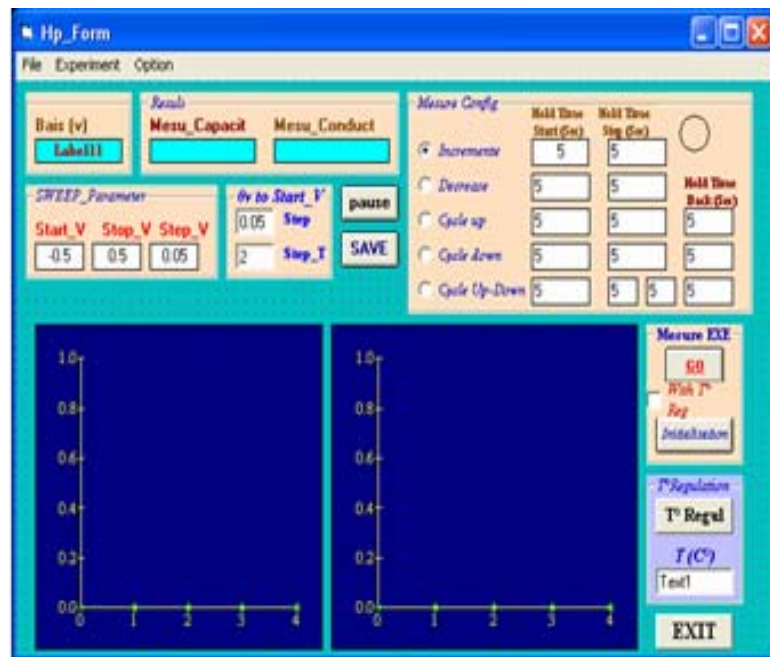


Fig.(II.13): Interface utilisateur du programme C-V-T

### II.3.3.5.1 Détermination des paramètres à partir de la courbe C-V.

Les paramètres essentielles pouvant être déduites de la caractéristique C-V sont : la capacité de l'isolant et sa permittivité relative, la capacité d'inversion, le dopage du substrat, la tension de bandes plates et la quantité de charges dans l'isolant [67-68].

Le schéma équivalent haute fréquence de la structure MIS, est la mise en série de deux capacités, celle de l'isolant et l'autre du semiconducteur (Fig. II.14).

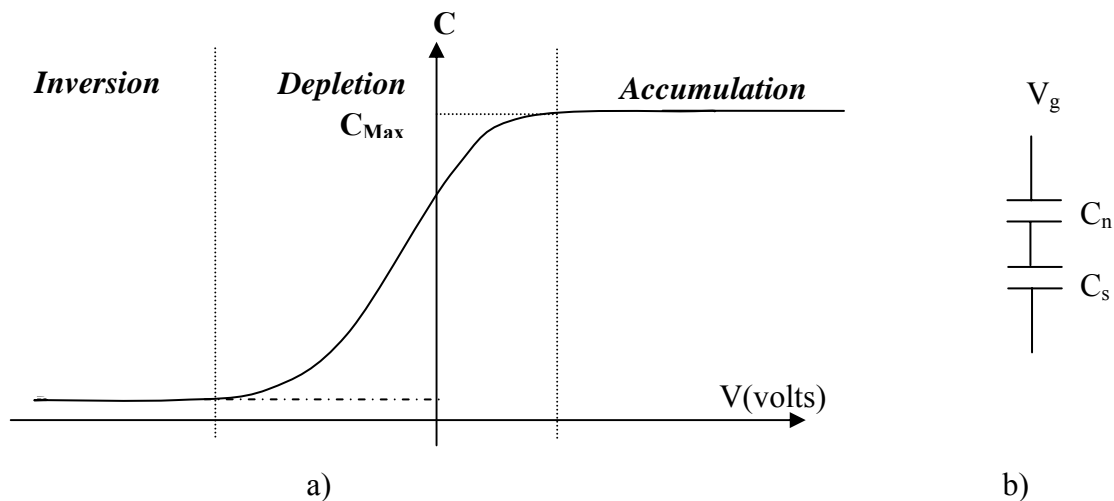


Fig.(II.14): Caractéristique C-V typique d'une structure M.I.S

La capacité de l'isolant  $C_n$  en régime d'accumulation correspond directement de la capacité maximale sur la courbe C-V. Elle permet alors de calculer la permittivité relative de l'isolant,  $\epsilon_n$ , d'après la formule suivante :

$$C_n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_n S}{d_n} \quad (II.8)$$

Où :

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide S est la surface du plot métallique et  $d_n$  est l'épaisseur de l'isolant.

La capacité du semiconducteur résulte de la mise en série de la capacité maximale avec la capacité minimale qui est directement tirée de la courbe C-V.

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{\min}} - \frac{1}{C_n} \quad (II.9)$$

D'après la valeur de  $C_s$ , on en déduit la valeur maximale de la zone de déplétion  $X_{\max}$  définie comme suit :

$$C_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s S}{X_{\max}} \quad (\text{II.10})$$

Ceci conduit au calcul du dopage  $N_a$ , défini par :

$$N_a = 4\varepsilon_0 \varepsilon_s \frac{\psi_b}{qX_{\max}^2} \quad (\text{II.11})$$

Avec :  $q$  la charge élémentaire de l'électron et le potentiel  $\psi_b$  est défini par :

$$\psi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (\text{II.12})$$

Où  $n_i$  est la densité de porteurs intrinsèques.

La valeur du dopage  $N_a$  est alors obtenue par itération. On impose tout d'abord une valeur à  $\psi_b$ , ce qui permet de calculer  $N_a$  d'après l'équation II.11. Cette valeur de  $N_a$  permet de recalculer  $\psi_b$  grâce à l'équation II.12 et ainsi de suite.

Afin de pouvoir déterminer la capacité de bandes plates,  $C_{BP}$ , il faut calculer la longueur de Debye  $L_D$  et la capacité de Debye  $C_D$ .

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 S}{q^2 N_a}} \quad (\text{II.13})$$

$$C_D = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 S}{L_D} \quad (\text{II.14})$$

$$C_{BP} = \frac{1}{\frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_D}} \quad (\text{II.15})$$

A partir de  $C_{BP}$ , on peut déterminer la tension de bandes plates ( $V_{BP}$ ) sur la courbe expérimentale.

### II.3.3.6 Mesures Capacité - Fréquence - Température (C-W-T)

Le dispositif de la figure II.15 a été mis en œuvre afin d'effectuer des mesures en fonction de la fréquence. Il est composé d'une détection synchrone et d'une source de polarisation continue (Keithley 230).

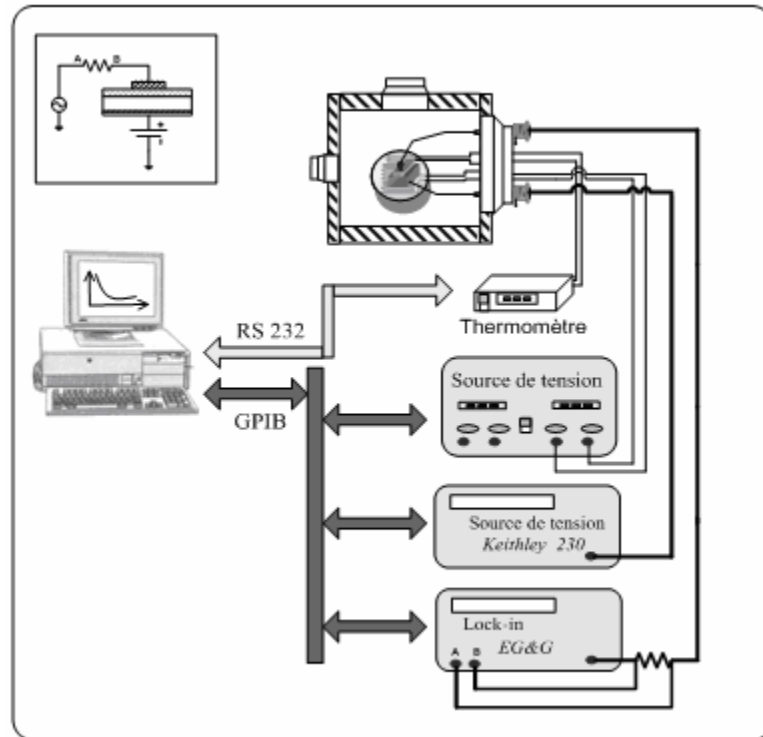


Fig.(II.15): Schéma synoptique du dispositif de mesure C-W-T

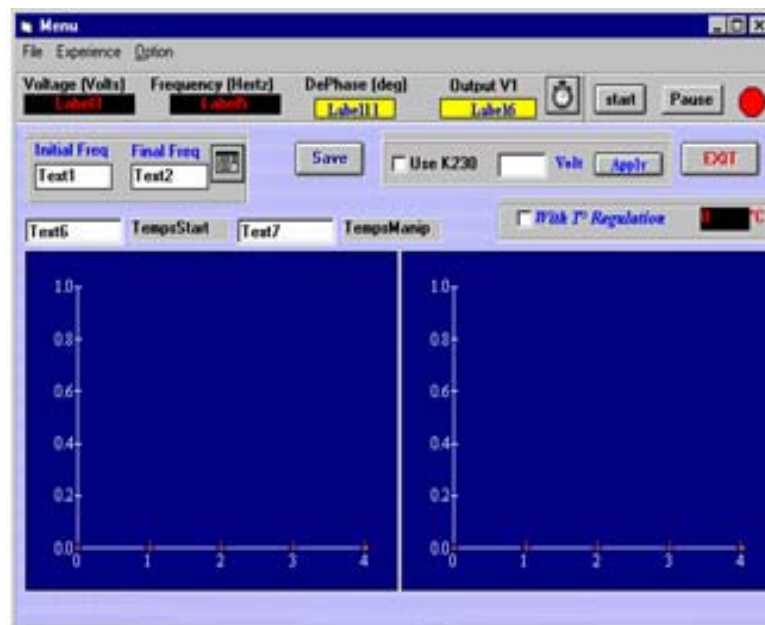


Fig.(II.16): Interface utilisateur du programme C-W-T

La structure Al/a-SiN :H/Si est polarisée par les deux signaux simultanément. Le signal mesuré par la détection synchrone aux bornes d'une résistance de charge dans la configuration A-B est représenté par son amplitude et sa phase.

Pour extraire la capacité de la structure, on suppose que cette dernière consiste en un dipôle RC en parallèle.

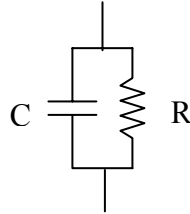


Fig.(II.17): Circuit équivalent simplifié de la structure Al/a-SiN :H/Si

D'où les relations suivantes :

$$V_m = V_{m0} e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (II-39)$$

Tel que  $V_m$  représente le signal de sortie du dipôle RC, dans sa forme complexe.  $V_{m0}$  est l'amplitude mesurée par la détection synchrone et  $\varphi$  est la phase mesurée par la détection synchrone

$$v = v_0 e^{j\omega t} \quad (II-40)$$

$v$  est le signal sinusoïdal délivré par la détection,  $V_0$  est son amplitude (0.025v).

$$v = Zi + v_m \quad (II-41)$$

$Z$  est l'impédance complexe du circuit équivalent de l'échantillon (RC //).

$$i = \frac{v_m}{R_l} \quad (II-42)$$

$R_l$  est la résistance de charge.

$$v = v_m \left( \frac{Z}{R_l} + 1 \right) \quad (II-43)$$

$$v = \left( \frac{Z + R_l}{R_l} \right) v_m \quad (II-44)$$

$$Z = R_l \left( \frac{v}{v_m} - 1 \right) \Rightarrow \frac{1}{Z} = \frac{1}{R_l} \frac{v_m}{v - v_m} \quad (II-45)$$

D'autre part :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_e} + jC_e w = \frac{1}{R_l} \left( \frac{1}{\frac{v}{v_m} - 1} \right) \quad (II-46)$$

$$\text{or : } \frac{v}{v_m} = \frac{v_0 e^{j\omega t}}{v_{m0} e^{j(\omega t + \varphi)}} = \frac{v_0}{v_{m0}} e^{-j\varphi} = \frac{v_0}{v_{m0}} (\cos \varphi - j \sin \varphi) \quad (II-47)$$

$$\text{de (II-46) : } \frac{v}{v_m} - 1 = \frac{v_0}{v_{m0}} (\cos \varphi - j \sin \varphi) - 1 = \frac{v_0}{v_{m0}} \cos \varphi - 1 - j \frac{v_0}{v_{m0}} \sin \varphi \quad (II-48)$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_e} + jC_e w = \frac{1}{R_l} \left( \frac{v_0}{v_{m0}} \cos \varphi - 1 - j \frac{v_0}{v_{m0}} \sin \varphi \right) \quad (II-49)$$

Après multiplication par le conjugué et identification des parties réelles et imaginaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_e = \frac{1}{\omega R_l} \frac{\frac{v_0}{v_{m0}} \sin \varphi}{\left( \frac{v_0}{v_{m0}} \cos \varphi - 1 \right)^2 + \left( \frac{v_0}{v_{m0}} \sin \varphi \right)^2} \\ \frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_l} \frac{\frac{v_0}{v_{m0}} \cos \varphi - 1}{\left( \frac{v_0}{v_{m0}} \cos \varphi - 1 \right)^2 + \left( \frac{v_0}{v_{m0}} \sin \varphi \right)^2} \end{array} \right. \quad (II-50)$$

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

### III RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux de quelques échantillons des séries EA et EB. Ces deux séries d'échantillons ont été sélectionnées parmi un lot d'échantillons déposé au cours de cette étude. Dans ces deux séries, nous étudions respectivement l'effet de la température de dépôt et l'effet de la pression partielle d'hydrogène.

Rappelons que nos couches de a-SiN :H sont déposées par pulvérisation DC magnétron sur des substrats de Silicium monocristallin dopé n ou n+. Les plots métalliques sont déposés par évaporation sous vide.

Le matériau est étudié à partir des mesures optiques : la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Nous avons également étudié nos échantillons par les techniques courant-tension (I-V), capacité-tension (C-V) et capacité-fréquence (C- $\omega$ ).

Les conditions de dépôt des échantillons des séries EA et EB sont résumées dans le tableau III.1. La série EA contient deux échantillons dont le paramètre variable est la température du dépôt. Elle est égale à 200°C pour l'échantillon EA1 et à 400°C pour EA2. La série EB contient trois échantillons. Le paramètre variable dans cette série est la pression d'hydrogène. Elle varie de  $7.9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Echantillons	Température de dépôt $T_d$ (°C)	Pression partielle d'azote $P_{N_2}$ (mbar)	Pression partielle d'hydrogène $P_{H_2}$ (mbar)	Pression partielle d'argon $P_{Ar}$ (mbar)	Tension de décharge $V_{dech}$ (V)
<b>EA</b>	<b>de 200 à 400</b>	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	309-314
<b>EB</b>	150	$3.2 \cdot 10^{-4}$	<b>de <math>7.9</math> à <math>9 \cdot 10^{-5}</math></b>	$2.2 \cdot 10^{-3}$	100-118

Tableau III.1 : conditions de dépôt des série EA et EB

Nous présentons les résultats de la série EA dans la première partie et ceux de la série EB dans la deuxième partie.

### III.1 PARTIE I

#### III.1.1 Conditions de dépôt de la Série EA

La première série d'échantillons (désignée par EA) a été déposée à une pression partielle d'azote de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Les pressions partielles de l'argon et de l'hydrogène sont  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar et  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. La puissance du plasma, représentée par la tension de décharge varie entre 309 à 314 V. Le paramètre variable dans cette série est la température du dépôt. Elle est de 200°C pour l'échantillon EA1 et de 400°C pour EA2.

Les conditions de dépôt des échantillons de la série EA sont résumées dans le tableau III.2.

Echantillons	Température de dépôt $T_d$ (°C)	Pression partielle d'azote $P_{N_2}$ (mbar)	Pression partielle d'hydrogène $P_{H_2}$ (mbar)	Pression partielle d'argon $P_{Ar}$ (mbar)	Tension de la décharge $V_{déch}$ (V)
<b>EA1</b>	200	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	309 - 314
<b>EA2</b>	400	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	309 - 314

Tableau III.2 : conditions de dépôt des échantillons EA1 et EA2

#### III.1.2 Caractéristiques optiques de la série EA

Les spectres de transmission optique des échantillons EA1 et EA2 avec celui du substrat de Corning sont montrés dans la figure III.1. Nous remarquons que les fronts d'absorption dans la gamme des faibles longueurs d'ondes, des deux échantillons sont limités par celui du substrat du Corning. Ce qui rend difficile l'exploration dans la partie des faibles longueurs d'ondes. Les épaisseurs des échantillons EA1 et EA2 déduites des spectres de transmission optique sont 3,40 et 3,66  $\mu\text{m}$  respectivement.

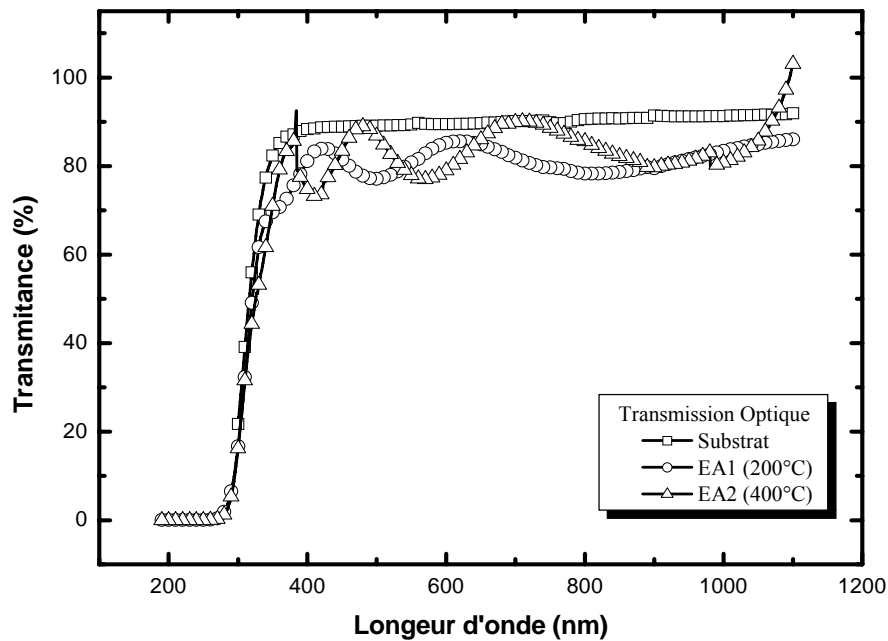


Fig.(III.1) : Spectres de transmission optique des échantillons EA1 et EA2 et du substrat

Les indices de réfraction des deux échantillons sont 1,83 pour l'échantillon EA1 et 1,94 pour EA2. L'évolution de ces indices en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'énergie des photons est montrée par les figures III.2 et III.3. Nous remarquons que l'indice de réfraction augmente avec la température de dépôt.

Pour une longueur d'onde de 1000nm, l'indice de réfraction augmente de 1,73 à 1,92 lorsque la température augmente de 200 à 400°C. Pour  $\lambda = 632,8\text{nm}$ , l'indice de réfraction de EA1 est 1,82, celui de EA2 égale à 1,95 (Tableau III.3). A  $\lambda = 632,8\text{nm}$ . L'indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est de 1,95 [35].

$\lambda$ (nm)	Indice de réfraction ( $n_r$ ) (T=200°C)	Indice de réfraction ( $n_r$ ) (T=400°C)
1000	1,73	1,92
632,8	1,82	1,95

Tableau III.3 Indices de réfraction des échantillons EA1 et EA2 pour deux longueurs d'onde.

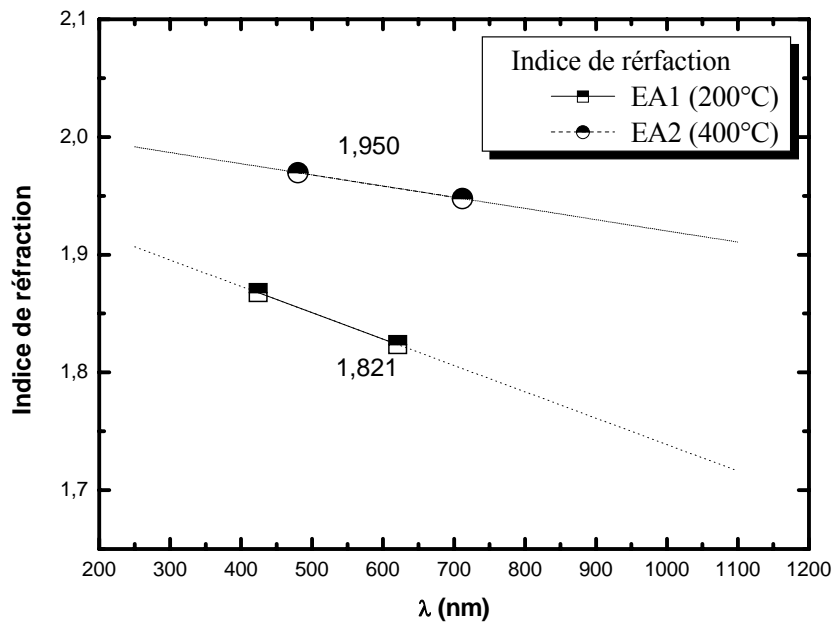


Fig.(III.2) : Indice de réfraction des échantillons EA1 et EA2 en fonction de la longueur d'onde

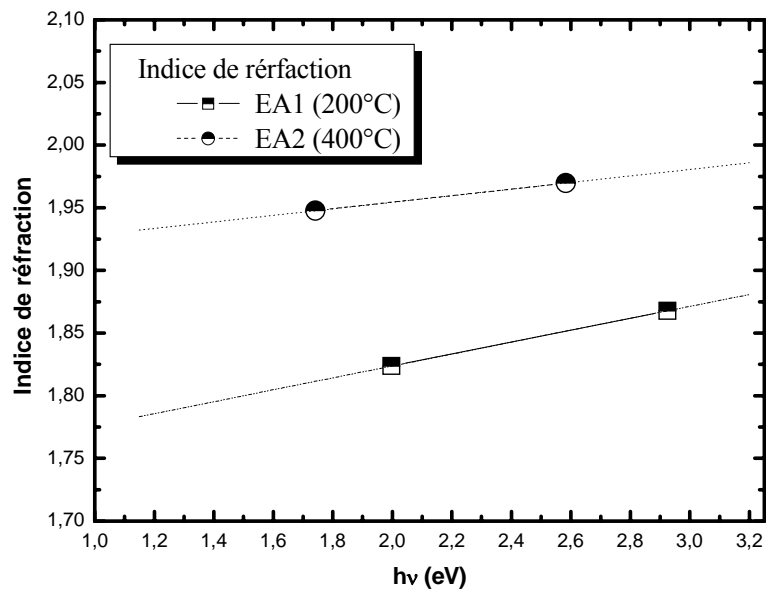


Fig.(III.3) : Indice de réfraction des échantillons EA1 et EA2 en fonction de l'énergie

### III.1.3 Caractérisation par Spectroscopie infrarouge de la série EA

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons EA1 et EA2 sont présentés par la figure (III.4).

Les modes de vibration pouvant être identifiés sur ces spectres sont les suivants :

- L'absorption à  $650\text{ cm}^{-1}$  attribuée au wagging/rocking des liaisons Si-H [7, 39-41]
- La bande à  $840\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration stretching asymétrique de la liaison Si-N dans la configuration  $\text{NSiN}_3$ .
- L'absorption à  $1180\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations wagging/rocking des liaisons N-H.
- La bande à  $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations stretching des liaisons Si-H.

Lorsque la température de dépôt augmente de  $200^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  nous pouvons constater une légère diminution de l'aire sous la bande Si-H (wagging/rocking à  $650\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que celle sous la bande Si-N (stretching asymétrique à  $850\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci indique que la densité des liaisons Si-H et Si-N diminue faiblement dans cette marge de température. La diminution apparente est en effet visible dans les aires sous les bandes N-H (wagging / rocking à  $1180\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-H (stretching à  $2200\text{ cm}^{-1}$ ).

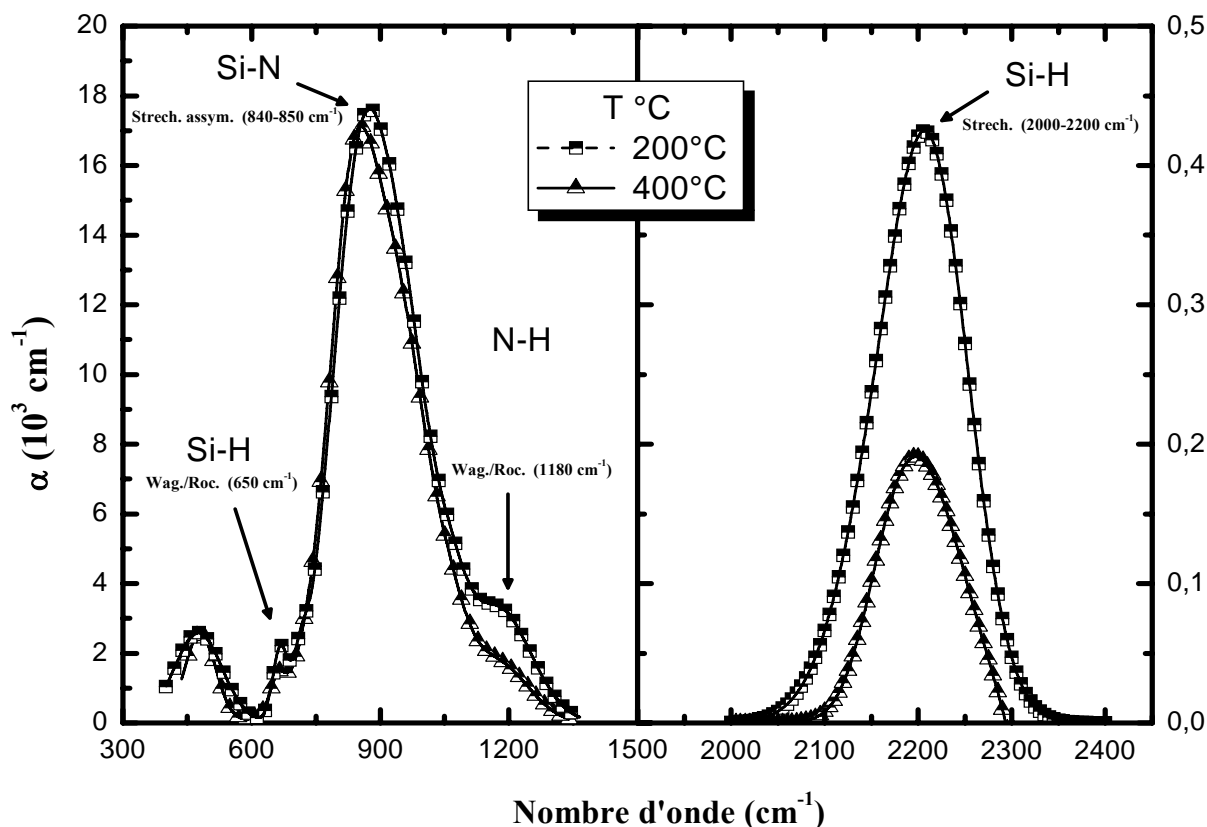


Fig. (III.4) : Spectres d'absorption infrarouges des échantillons EA1 et EA2

### III.1.3.1 La bande Si-H

La bande "Si-H 2000" peut être décomposée en deux gaussiennes centrées sur 2175 et 2220  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux vibrations stretching des liaisons Si-H dans les configurations  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  et  $\text{HSiN}_3$  respectivement (Tableau I.1). La figure (III.5) montre l'aire de ces composantes en fonction de la température de dépôt. Nous pouvons constater une décroissance linéaire des aires sous les composantes à 2175  $\text{cm}^{-1}$  et à 2220  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la température de dépôt augmente de 200 à 400 °C. En effet, à 200 °C, l'aire sous la composante à 2175  $\text{cm}^{-1}$  est égale à 20.70  $\text{cm}^{-1}$ . A 400 °C, cette aire diminue jusqu'à 7.82  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant ainsi la diminution de la densité des liaisons Si-H dans la configuration  $\text{H}_2\text{SiN}_2$ . De même, à 200 °C, la valeur de l'aire sous la composante à 2220  $\text{cm}^{-1}$  était à 29.02  $\text{cm}^{-1}$  puis a régressé jusqu'à 13.36  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui permet de conclure sur la diminution de la densité des liaisons Si-H dans la configuration  $\text{HSiN}_3$ .

Par ailleurs, Pour les deux températures de dépôt, nous remarquons que l'aire de la composante associée à la configuration  $\text{HSiN}_3$  est supérieure à celui de la composante associée à la configuration  $\text{H}_2\text{SiN}_2$ . Ces deux configurations ne contiennent pas des liaisons Si-Si qui dominent dans un matériau riche en Silicium.

Température de dépôt (°C)	200	400
L'aire sous la composante 2175 ( $\text{cm}^{-1}$ )	23,70	7,82
L'aire sous la composante 2220 ( $\text{cm}^{-1}$ )	29,01	13,36

Tableau III.4 L'aire des composantes de la bande Si-H à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le tableau III.5 nous montrons les densités des liaisons Si-H et N-H dans le matériau en fonction de la température de dépôt. Lorsque la température de dépôt varie de 200 à 400 °C, la densité des liaisons Si-H diminue de  $1,52 \cdot 10^{22}$  à  $5,80 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et celle des liaisons N-H diminue également de  $1,10 \cdot 10^{22}$  à  $4,70 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Nous pouvons par ailleurs remarquer que la densité des liaisons N-H demeure faible dans EA1 devant celle des liaisons N-H. Cependant pour EA2, ces deux densités sont très proches.

Température de dépôt (°C)	200	400
Densité des liaisons [Si-H]	$1,52 \cdot 10^{22}$	$5,80 \cdot 10^{21}$
Densité des liaisons [N-H]	$1,10 \cdot 10^{22}$	$4,70 \cdot 10^{21}$

Tableau III.5 Densité des liaisons [Si-H] et [Si-N] en fonction des températures de dépôt des échantillons EA1 et EA2

Le rapport  $[N]/[Si]$  est estimé dans les sites hydrogénés à partir des densités des configurations  $H_2SiN_2$  et  $HSiN_3$  de la liaison Si-H et celle de la liaison N-H. Afin de calculer ce rapport, nous supposons ce qui suit :

1. Toutes les liaisons sont satisfaites. Ceci est acceptable du fait que la densité des liaisons pendantes (de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) est très faible devant celle des liaisons satisfaites [Masuda].
2. Le matériau est homogène.
3. Le matériau ne contenant pas de liaisons Si-Si ou N-N. Les spectres d'absorption infrarouge des deux échantillons montrent l'existence de la liaison Si-H dans deux configurations ( $H_2SiN_2$  et  $HSiN_3$ ) avec absence de liaisons Si-Si. L'existence de ces derniers aurait apparu sur les spectres avec l'une des configurations de la liaison Si-H (comme la configuration  $H_2SiNSi$  à  $2140 \text{ cm}^{-1}$ ). D'autres part, la densité des liaisons N-N dans ce cas, est faible [69].

Le calcul du rapport  $[N]/[Si]$  dans les sites hydrogénés du matériau est effectué ensuite par dénombrement du nombre d'atomes de chaque élément qui participe dans les sites :

Le site  $H_2SiN_2$  (à  $2175 \text{ cm}^{-1}$ ) contient  $\{1Si, 2H \text{ et } 2/3N\}$ .

Le site  $HSiN_3$  (à  $2220 \text{ cm}^{-1}$ ) contient  $\{1Si, 1H \text{ et } 1N\}$ .

Le site  $HNSi_2$  (à  $1180 \text{ cm}^{-1}$ ) contient  $\{1/2Si, 1H \text{ et } 1N\}$ .

La densité d'azote et celle de Silicium dans le sites hydrogéné du matériau sont donc données par:

$$[Si] = [H_2SiN_2] + [HSiN_3] + 1/2[HNSi_2]$$

$$[N] = 2/3[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + [HNSi_2]$$

D'ou:

$$\frac{[N]}{[Si]} = \frac{2/3[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + [HNSi_2]}{[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + 1/2[HNSi_2]} \quad \text{(III-1)}$$

Sachant que:

$[H_2SiN_2]$  est égale à la moitié de la densité des liaisons se trouvant dans cette configuration.

Et  $[HNSi_2]$  est égale à la densité des liaisons N-H.

Le tableau III.6 montre le rapport  $[N]/[Si]$  calculé à partir de la relation (III-1) en fonction de la température de dépôt. Ce rapport augmente de 1.24 à 1.27 lorsque la température de dépôt augmente de 200 °C à 400 °C. Le rapport  $[N]/[Si]$  du nitrure de Silicium stoechiométrique  $Si_3N_4$  égale à 1.33 [17].

<b>Température de dépôt (°C)</b>	<b>200</b>	<b>400</b>
<b>Rapport <math>[N]/[Si]</math></b>	1,24	1,27

*Tableau III.6 Rapports  $[N]/[Si]$  en fonction des températures de dépôt des échantillons EA1 et EA2*

### III.1.3.2 La bande Si-N

La position de la bande Si-N en fonction de la température de dépôt est montrée sur le tableau III.7. Lorsque cette dernière augmente de 200 à 400 °C, la position de la bande Si-N diminue de 855 à 875  $cm^{-1}$ . Ce déplacement de la bande Si-N est dû au changement de l'environnement de la liaison Si-N. Il est attribué à l'augmentation du nombre des liaisons N-H et à la diminution de celui des liaisons Si-H [7].

<b>Température de dépôt (°C)</b>	<b>200</b>	<b>400</b>
<b>Position de la bande Si-N (<math>cm^{-1}</math>)</b>	875	855

*Tableau III.7 Position de la bande Si-N en fonction de la température de dépôt*

Le tableau III.8 résume les résultats des obtenues à partir des mesures optiques et de spectroscopie infrarouge. Ces résultats sont comparés avec ceux du nitrure de Silicium stoechiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Echantillons	Indice de réfraction à 632.8 nm	[N]/ [Si]
EA1	1.82	1,24
EA2	1.95	1,27
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1.95	1.33

Tableau III.8 résultats des échantillons EA1 et EA2 et comparaison avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### III.1.4 Procédure des mesures électriques C-V

Afin d'établir un protocole de mesure standard pour tous nos échantillons, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres de mesure sur la caractéristique C-V. Cette dernière est effectuée sous vide secondaire, avec un signal alternatif d'une fréquence de 1 Mhz. Nous avons choisi le vide comme environnement de mesure afin d'éliminer les effets d'oxydation et d'adsorption des particules chargées. La mesure sous vide conserve également la structure des échantillons dans le cas des recuits.

Les paramètres dont nous avons analysé les effets sont : la température de mesure, la valeur de la tension de retour et la durée d'application de la tension au retour (temps de maintien au retour).

#### III.1.4.1 Effet de la température de mesure sur la caractéristique C-V

Nous avons analysé la variation de la caractéristique C-V en fonction de la température de mesure. La figure (III.5) montre une caractéristique C-V mesurée sur une plage de tension comprise entre 1.6V et -5V aller-retour, avec une vitesse de balayage de 0.2V/s.

A 25°C comme à 30°C, les deux caractéristiques sont presque superposées et conservent la même largeur du cycle hystérésis. La capacité maximale est égale à 520 pF, la capacité minimale vaut 310 pF. La capacité de bandes plates est égale à 475 pF. Cependant, à la température de 50°C, la caractéristique C-V s'est décalée vers les grandes valeurs. La capacité maximale et la capacité minimale tendent vers des valeurs légèrement supérieures à

savoir, 540 pF et 320 pF respectivement. La capacité de bandes plates dans ce cas est égale à 493 pF.

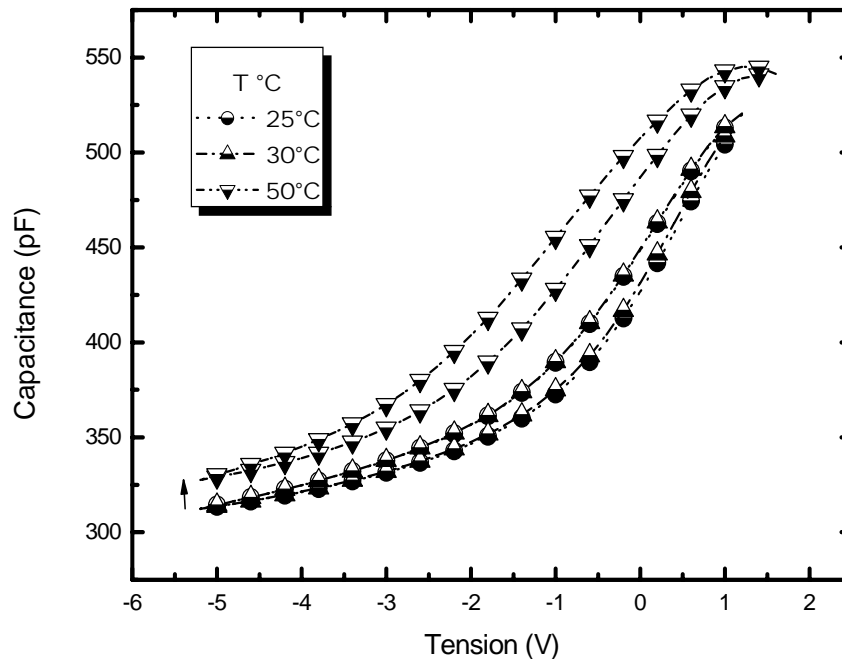


Fig.(III.5) : Influence de la température de mesure sur la caractéristique C-V

#### III.1.4.2 Effet de la valeur de la tension de retour sur la caractéristique C-V.

La variation de la caractéristique C-V a été également suivie en fonction de celle de la tension de retour. Cette dernière est définie comme étant la première valeur de la tension de polarisation appliquée à la structure à la suite d'un balayage en sens direct. Cette mesure nous permet de déterminer la tension de polarisation pour laquelle la capacité minimale est constante, comme dans le cas d'une structure MIS idéale. La figure III.6 montre la variation d'une caractéristique C-V mesurée à T=50 °C pour des tensions de retour comprises entre -6V et -21V. Nous remarquons que pour l'ensemble des mesures, la capacité d'accumulation tend vers une valeur autour de 572 pF. Nous constatons également que la portion « aller » des deux premières courbes dont les valeurs de retours sont -6V et -9V respectivement sont totalement superposées. Plus la valeur de retour s'éloigne vers des valeurs négatives, plus la portion « aller » se décale vers la gauche, ce qui par conséquent, fait tendre la tension de bandes plates vers des valeurs négatives. Cela indique la présence de charges positives dans notre isolant [17].

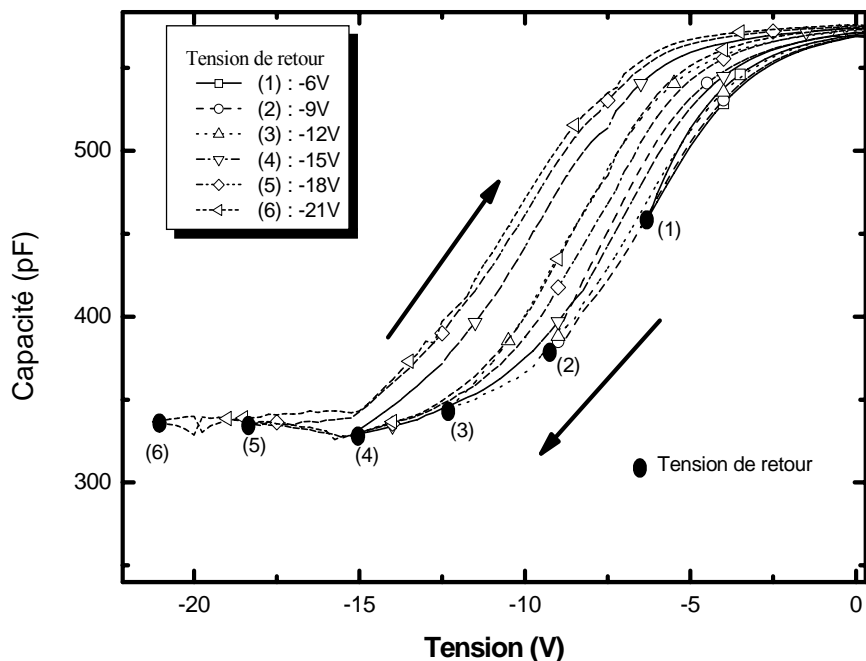


Fig.(III.6) : Influence de la tension de retour.

La capacité minimale quant à elle, correspond à la valeur de retour quand celle-ci est inférieure à -15V. Au-delà de cette valeur, la capacité minimale se stabilise autour de 335 pF. Nous remarquons cependant, que dans le cas d'une tension de retour de -21V, des distorsions apparaissent au niveau de cette région.

Pour ce qui est de l'hystérésis, ce dernier s'élargit proportionnellement avec l'éloignement de la tension de retour. Au-delà de -15V, cet élargissement est moins prononcé et sa valeur tend à se stabiliser autour de 2.14V.

### III.1.4.3 Effet du temps de maintien en retour sur la caractéristique C-V

La dépendance de la caractéristique C-V avec le temps de maintien en retour ( $t_{mr}$ ), qui représente la durée pendant laquelle la tension de retour est appliquée, est montrée dans la figure III-7. Ces caractéristiques sont prélevées successivement, à une température de 50 °C avec des vitesses moyennes de balayage identiques. Nous avons cependant maintenu la tension de retour pendant 0s, 3s, et 120s respectivement. Une quatrième mesure avec un  $t_{m.r}$  égale à 3s est effectuée dans le but d'examiner le retour à l'état initial.

Nous constatons le décalage de la caractéristique vers les valeurs négatives, et ce, dans toutes les mesures. Les tensions de bandes plates calculées pour les quatre mesures sont -

3,39V pour t.m.r = 3s, -3,93V pour t.m.r = 0s, -4,25V pour t.m.r = 120s et -4,44V pour t.m.r = 3s. Ce décalage de la bande plate vers les valeurs négatives est attribué en grande partie aux charges positives fixes dans le nitrure [70].

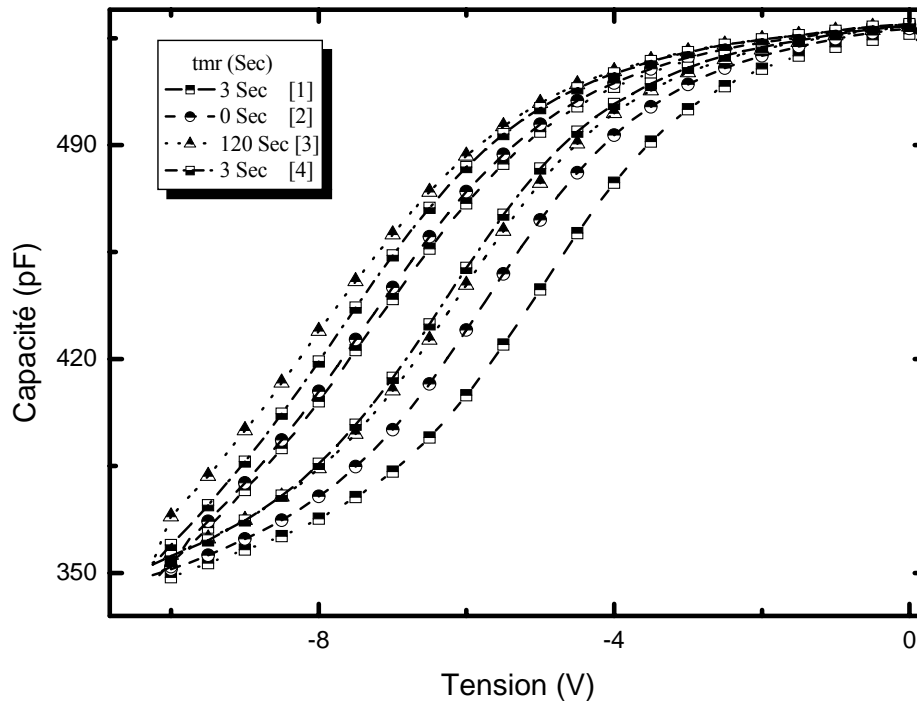


Fig.(III.7) : Influence de la durée de la tension de retour

La largeur du cycle d'hystérésis à  $V_{bp}$  diminue de 1,66V jusqu'à 1,17V quand le t.m.r varie de 3s à 0s. Ce qui indique la diminution des charges injectées. Quand le t.m.r augmente à 120s, la largeur du cycle d'hystérésis augmente jusqu'à 1,26V faisant ainsi augmenter la densité des charges injectées. Le retour à la valeur initiale du temps de maintien en retour, n'est pas suivi par un retour à la largeur initiale du cycle d'hystérésis. Cette dernière diminue davantage jusqu'à 0,94V. Ce qui est peut être attribué au processus de dépiégeage de charges qui n'a pas eu suffisamment de temps pour s'accomplir [70]. La figure III.8 réconforte cette constatation du fait que la première mesure correspondant à l'état initial de la figure III.7 est reproduite sept jours après, sous les mêmes conditions.

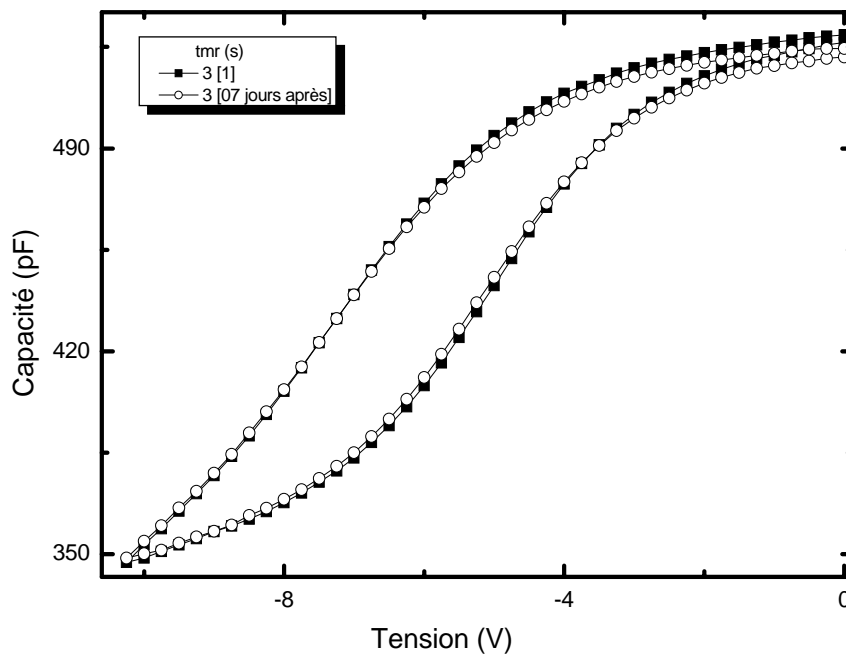


Fig.(III.8) : *Reproductibilité de l'état initial*

#### III.1.4.4 Procédure adoptée pour la mesure C-V

la caractéristique C-V est influencée par la valeur et la durée d'application du champs au niveau de la région d'accumulation, par le sens de balayage de la tension de polarisation ainsi que par le temps de mesure entre chaque pas de tension [70]. Nous avons constaté une faible variation en fonction de la vitesse de balayage [70,71]. A l'issue de ces constatations nous avons adopté un protocole qui consiste à effectuer un recuit thermique à une température entre 60 °C et 70 °C pendant une dizaine de minutes aussitôt que les fils électriques soient connectés. Cela va permettre à la laque d'argent d'adhérer solidairement avec le plot métallique. Des mesures I-V sont effectuées sous vide secondaire et à une température de 50°C. Les mesures C-V sont entamées dans le sens aller depuis des polarisations positives de quelques voltes, jusqu'aux polarisations négatives et dans le sens retour depuis les polarisations négatives jusqu'aux polarisations positives. Ceci constitue un cycle avec une polarisation haute (+V) et une polarisation basse (-V). La polarisation basse est diminuée jusqu'à ce que la capacité minimale soit atteinte. Les paramètres expérimentaux des mesures sont tels que les durées de maintien à l'aller, entre chaque mesure et au retour sont comprises entre 3 et 5 secondes. La vitesse de balayage est 250 mV/s. La température de recuit ne dépasse en aucun cas la température de dépôt du matériau.

### III.1.5 Caractéristiques électriques de la série EA

#### III.1.5.1 Effet du recuit thermique sur la caractéristique C-V

L'échantillon EA1 est préparé à une température de dépôt de 200°C. La caractéristique C-V avant et après un recuit à 160°C pendant 15 minutes et un autre recuit à 180 pendant 60 minutes est montrée par la figure III.9.

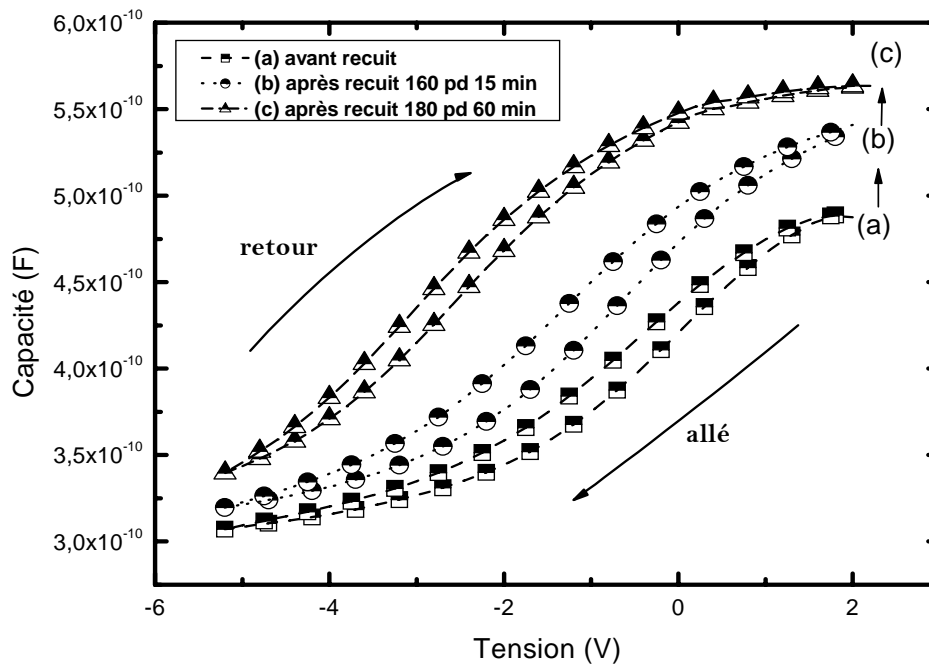


Fig.(III.9) : Caractéristique C-V de EA1. (a) avant recuit. (b) après recuit à 160 °C pendant 15 minutes. (c) recuit à 180 °C pendant 60 minutes.

La figure III.14 montre également la caractéristique C-V de l'échantillon EA2 avant et après un recuit à 200°C pendant 60 minutes et un autre à 360 pendant 60 minutes. Rappelons que ce dernier est préparé avec une température de 400°C.

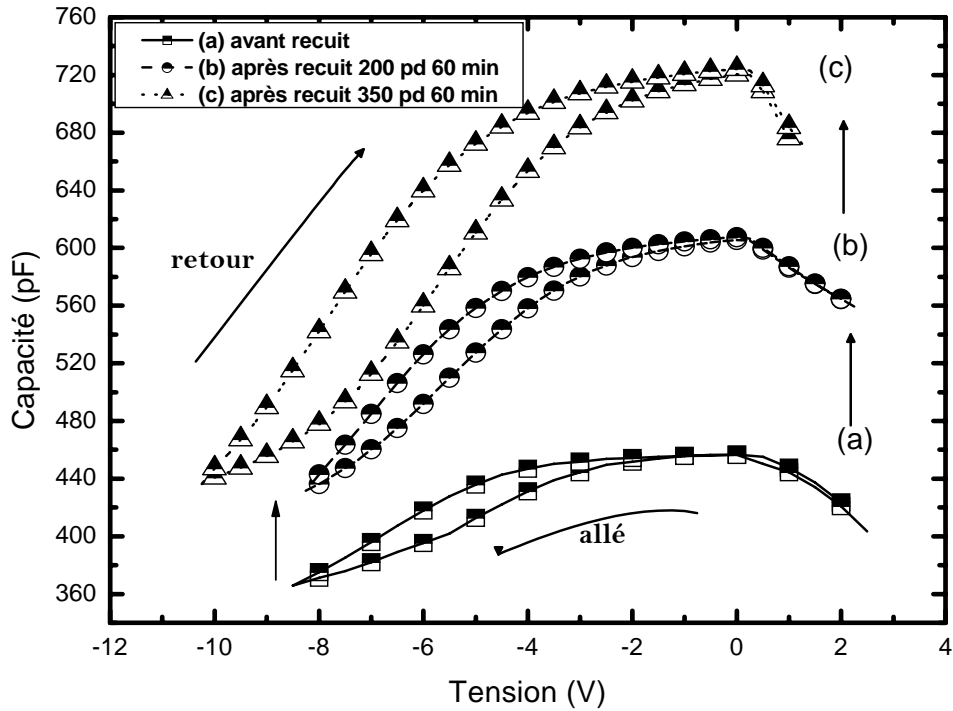


Fig.(III.10) : Caractéristique C-V de EA2. (a) avant recuit. (b) après recuit à 200 °C pendant 60 minutes. (c) recuit à 350 °C pendant 60 minutes.

Les caractéristiques obtenues présentent tous des cycles d'hystérésis. Le sens du cycle est indiqué sur la figure. C'est le sens des aiguilles d'une montre. Cet effet peut être attribué à la présence de piège à porteurs dans le nitrure [17, 70,72].

Le sens horaire du cycle d'hystérésis, dans lequel la capacité obtenue dans le sens aller est inférieure à la capacité obtenue dans le sens retour (Fig. III.9 et III.10) est attribué à l'injection de porteurs négatifs du semiconducteur vers l'isolant ou de la grille vers l'isolant. Dans le cas d'un cycle d'hystérésis contraire, c'est plutôt la cause d'une dérive ionique [5,75].

Nous constatons que pour l'échantillon EA1, le recuit se manifeste dans la caractéristique C-V par une augmentation prononcée de la capacité d'accumulation. En effet cette dernière s'est élevée de 487 pF à 540 pF suite à un recuit thermique à 160 °C pendant 15 minutes. Après un deuxième recuit à 180°C pendant 60 minutes, la capacité d'accumulation a atteint 563 pF. La capacité d'inversion quant à elle n'a pas été trop affectée. Après le premier recuit, cette dernière est passée de 307 pF à 319 pF, puis à 390 pF à la suite du deuxième recuit. La caractéristique C-V de l'échantillon EA2 quant à elle s'est décalée parallèlement à la suite d'un premier recuit thermique à 200°C pendant 60 minutes. Les capacités maximales et minimales sont augmentées de 456 à 606 pF et de 364 à 430 pF respectivement. Après un deuxième recuit à 380°C pendant 60 minutes, la capacité maximale a augmenté davantage

pour atteindre 723 pF, tandis que la capacité minimale est restée autour de 435 pF. Par ailleurs, et contrairement à l'échantillon EA1, la capacité d'accumulation de l'échantillon EA2 tend à diminuer quand la tension de polarisation devient positive. Cette diminution peut être attribuée à une porosité dans la structure de ce dernier.

A partir des relations définies précédemment (§ II.3.2) nous avons calculé la capacité de bandes plates  $C_{bp}$ , qui correspond sur la courbe expérimentale à la tension de bandes plates  $V_{bp}$ . Cette tension de bande plate nous permet ensuite de remonter à la quantité de charges d'espaces  $Q_E$  à l'équilibre présente dans le matériau.  $Q_E$  représente la somme de toutes les contributions des différentes quantités de charge présentes dans notre isolant (les charges fixes, les pièges dans leur état d'équilibre, et les états d'interfaces), elle est déduite par :

$$Q_E = C_n (\Phi_{MS} - V_{bp}) \quad (III-2)$$

Le nombre de charges à l'équilibre  $N_E$  par unité d'aire est donnée,  $s$  étant la surface du plot, par :  $N_E = Q_E / q s$ . (III-3)

La valeur de la tension de bandes plates dans le cas idéal où notre isolant ne présenterait aucune charge, serait 0,24 V (différence des travaux de sortie  $\Phi_{MS}$ ) pour un dopage  $N_D$  de  $6,16 \cdot 10^{16}$  et l'Aluminium comme métal de grille. Tout décalage vers des tensions négatives par rapport à cette position idéale indiquerait la présence dans l'isolant d'une quantité de charges positives. La présence de charges négatives dans l'isolant provoquerait le décalage de la tension de bandes plates vers des valeurs supérieures à  $V_{bp}$  idéale.

Les tableaux III.9 et III.10 résument les paramètres calculés ainsi que ceux extraits des caractéristiques C-V pour les deux échantillons. On remarque qu'avant tout recuit, les valeurs des capacités d'accumulation, d'inversion et de bandes plates ainsi que la constante diélectrique sont très proches pour les deux échantillons. Ceci indique que ces paramètres ne sont pas affectés par la variation de la température de dépôt depuis 200°C jusqu'à 400°C. Ces paramètres sont par contre, altérés par le recuit thermique. En effet, pour l'échantillon EA2, les capacités d'accumulation et de bandes plates ainsi que la constante diélectrique varient linéairement avec les recuits thermiques. Notons qu'après le deuxième recuit, la constante diélectrique de EA1 a atteint 6,88 et celle de EA2 était déjà à 7,9 avant le deuxième recuit. La constante diélectrique du nitrure de Silicium stœchiométrique  $Si_3N_4$  est égale à 7,5 [53].

L'effet de la température de dépôt avant et après les recuits thermiques est apparent au niveau de la tension de bandes plates ainsi qu'aux nombres de charges d'espace à l'équilibre. En effet, plus la température de dépôt augmente, plus cette valeur diminue. Ce constat reste

valable même après un certains nombre de recuits. Par contre, le nombre de charges d'espace à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Pour l'échantillon EA2 le nombre de charges d'espace à l'équilibre augmente avec la température de recuit.

<b>Echantillon</b>	<b>Recuit</b>	<b>Cmax (F)</b>	<b>Cmin (F)</b>	<b>Const.diélectrique</b>	<b>Cap BP (F)</b>	<b>V BP</b>	<b>Qe</b>	<b>Ne (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>EA1</b>	sans	4,87E-10	3,07E-10	5,95	4,50E-10	0,64	-2,62E-10	5,21E+10
	160/15	5,40E-10	3,19E-10	6,60	4,93E-10	0,45	-1,90E-10	3,78E+10
	180/60	5,63E-10	3,39E-10	6,88	5,16E-10	-0,89	5,59E-10	1,11E+11

*Tableau III.9 Paramètres calculés de l'échantillon EA1*

<b>Echantillon</b>	<b>Recuit</b>	<b>Cmax (F)</b>	<b>Cmin (F)</b>	<b>Const.diélectrique</b>	<b>Cap BP (F)</b>	<b>V BP</b>	<b>Qe</b>	<b>Ne (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>EA2</b>	sans	4,56E-10	3,64E-10	6,00	4,41E-10	-3,21	1,53E-09	3,04E+11
	200/60	6,06E-10	4,30E-10	7,97	5,75E-10	-3,25	2,05E-09	4,08E+11
	360/60	7,23E-10	4,36E-10	9,51	6,64E-10	-3,65	2,72E-09	5,42E+11

*Tableau III.10 Paramètres calculés de l'échantillon EA1*

### III.1.5.2 Effet du recuit thermique sur les caractéristiques I-V

L'effet du recuit thermique sur les caractéristiques courant-tension des échantillons EA1 et EA2 est montré dans la représentation semi-logarithmique sur les figures III.11 et III.12. Ces mesures ont été prélevées sous vide secondaire à une température de 50°C et une vitesse de balayage de 150 mV/s. Pour l'échantillon EA1, la valeur du courant direct augmente suite aux recuits thermiques, tandis que celle du courant inverse diminue. Nous constatons une modification de la forme de la courbe I-V de EA1 suite au recuit thermique.

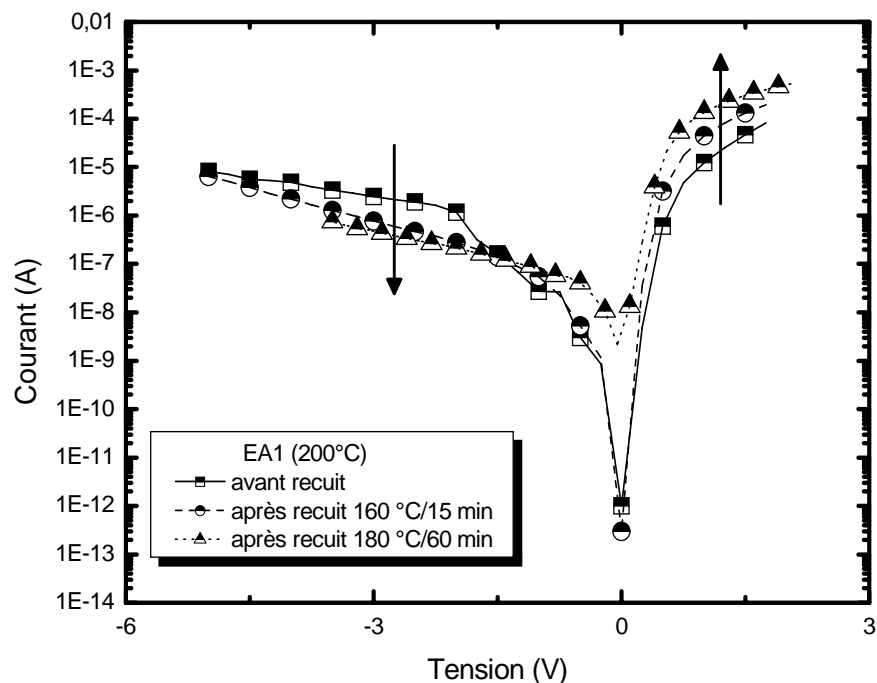


Fig.(III.11) : Caractéristique I-V de l'échantillon EA1 à  $T=50^{\circ}\text{C}$  avant et après recuits thermiques.

Pour l'échantillon EA2, les recuits thermiques successifs ont également fait croître la valeur du courant direct. Le courant inverse diminue suite au premier recuit, puis augmente davantage à l'issue du deuxième recuit.

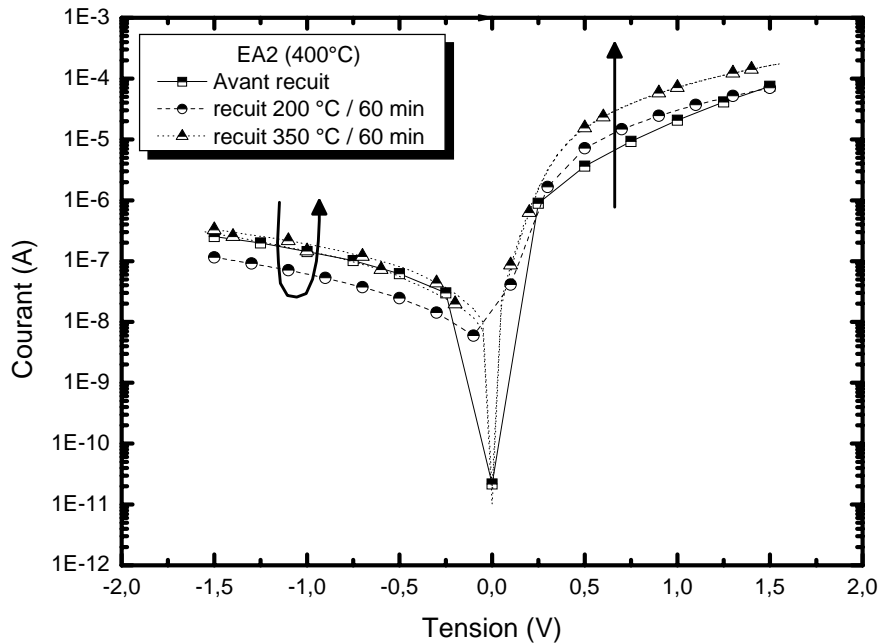


Fig.(III.12) : Caractéristique I-V de l'échantillon EA2 à  $T=50^{\circ}\text{C}$  avant et après recuits thermiques.

Les variations de la densité du courant en fonction du champ électrique appliqué aux échantillons EA1 et EA2 sont représentées sur les figures III.13 et III.14.

Les valeurs maximales du champ appliqué pour les échantillons EA1 et EA2 sont  $6 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$  et  $4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$  respectivement.

Ces faibles valeurs de champ électrique ne permettent pas de conclure sur le mécanisme de conduction dominant dans nos échantillons. Le mécanisme Poole-Frenkel domine dans nitrure de Silicium déposé par CVD ou par LPCVD à partir de  $4 \text{ MVcm}^{-1}$  [1, 31, 5]. Le mécanisme Fowler-Nordheim, gouverne la conduction à basse température et à fort champ, avec un champ de claquage de 7MV [58,17].

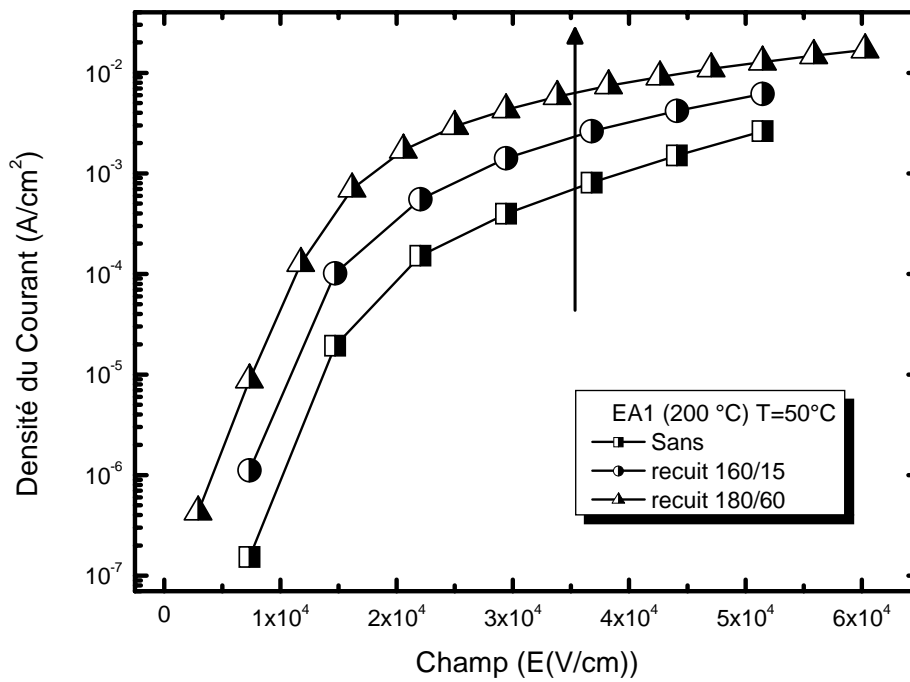


Fig.(III.13) : Caractéristique  $J$ - $E$  de l'échantillon à  $T=50^{\circ}\text{C}$  avant et après recuits thermiques.

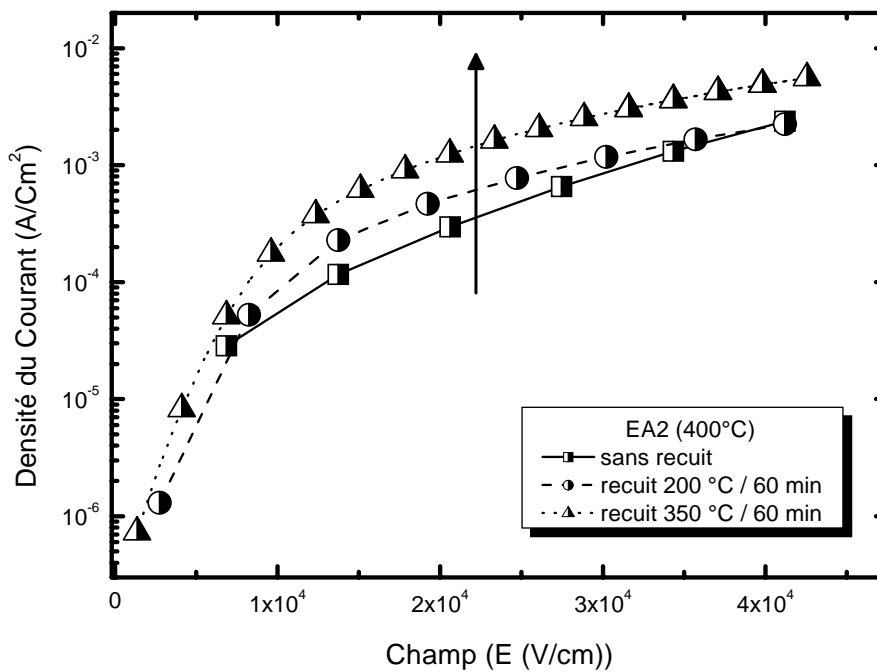


Fig.(III.14) : Caractéristique  $J$ - $E$  de l'échantillon EA2 à  $T=50^{\circ}\text{C}$  avant et après recuits thermiques.

Afin d'observer l'effet de la température de dépôt sur les caractéristiques I-V, nous avons tracé les mesures effectuées après le premier recuit pour les deux échantillons. Nous remarquons (Fig. III.15) qu'aux faibles champs électriques (inférieurs à  $1,6 \cdot 10^4$  V/cm), l'augmentation de la température de dépôt de  $200^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  entraîne une augmentation du courant à travers l'isolant. Cette dernière est décrite par un décalage de la caractéristique vers les valeurs supérieures du courant. Au-delà de  $1,6 \cdot 10^4$  V/cm, le courant diminue lorsque la température de dépôt augmente.

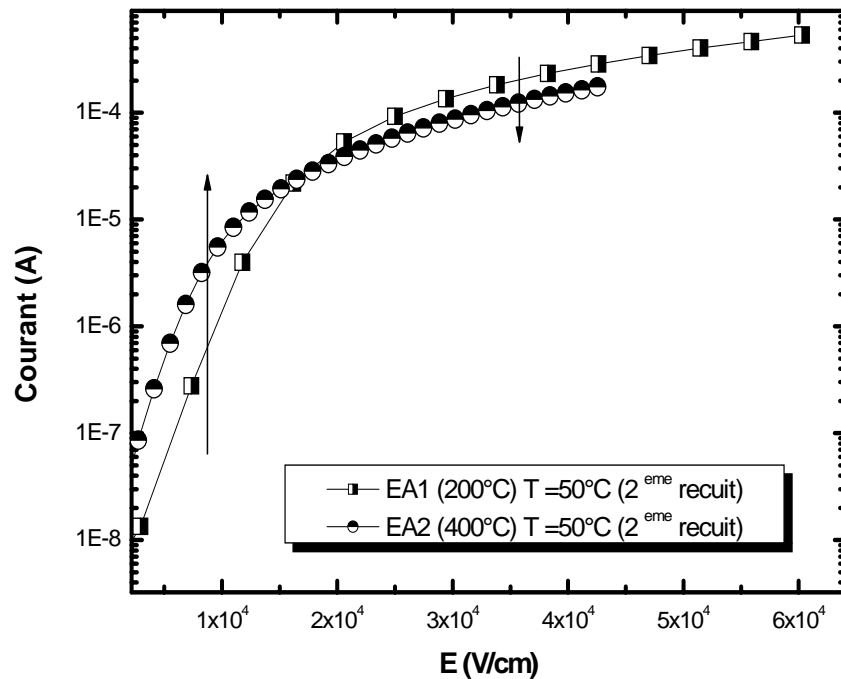


Fig.(III.15) : Effet de la température de dépôt sur les caractéristiques I-V des échantillons EA1 et EA2 à  $T = 50^\circ\text{C}$ , après recuit à  $150^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes pour EA1 et recuit à  $200^\circ\text{C}$  pendant 60 minutes pour EA2.

### III.1.5.3 Comportement électrique en fonction de la température

Dans cette partie, nous allons explorer les propriétés électriques sur une gamme de température allant de 60 °C à 140 °C.

La figure III.16 montre la caractéristique courant-tension de l'échantillon EA1 dans la représentation I-V. Nous remarquons que le courant inverse augmente avec la température. Le courant direct augmente également sous les effets de la température dans la gamme des faibles polarisations. Le courant en direct devient peu sensible à la température dans la gamme des fortes polarisations.

Pour l'échantillon EA2 (Fig. III.17), le courant augmente avec la température sur toute la gamme de polarisation.

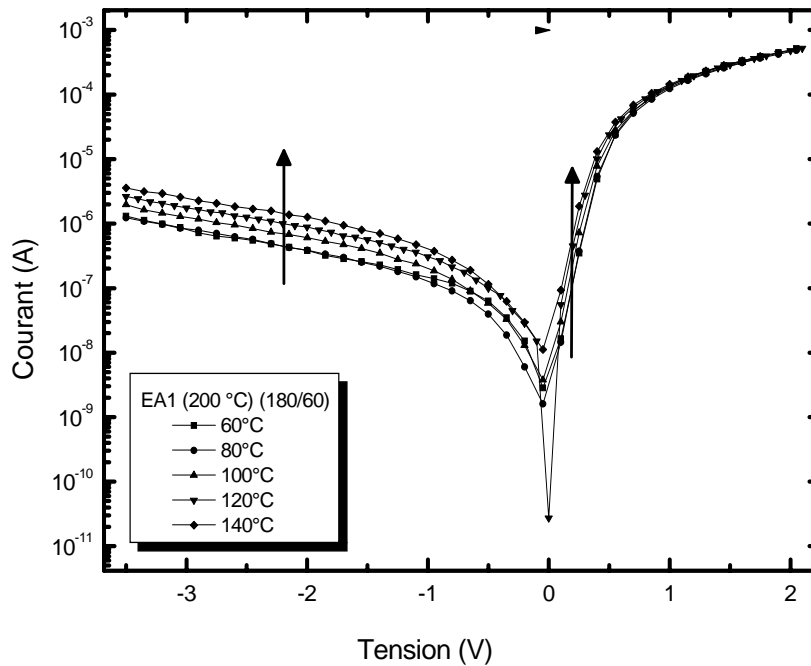


Fig.(III.16) : Effet de la température sur les caractéristiques I-V de EA1

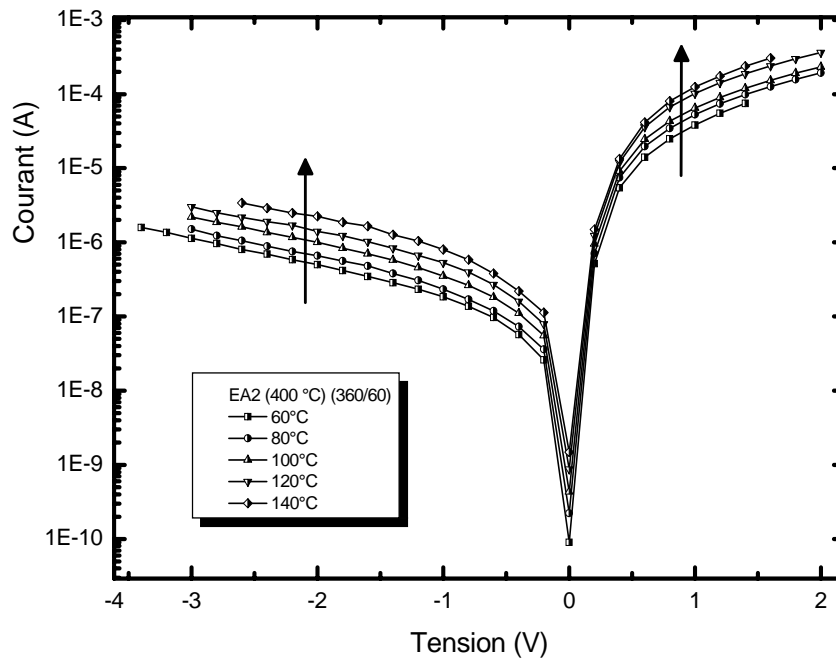


Fig.(III.17) : Effet de la température sur la caractéristique I-V de EA2. représentation I-V

Les figures III.18 et III.19 montrent dans la représentation d'Arrhenius les courants des échantillons EA1 et EA2. Pour EA1, nous pouvons voir une variation linéaire du courant en fonction de l'inverse de la température pour les faibles champs électriques. Les énergies d'activation thermique associées à ces faibles champs ( $1,18 \cdot 10^4$  et  $1,62 \cdot 10^4$  V/cm) sont respectivement 0,78 et 0,33 eV. Pour des valeurs de champs supérieures, le courant est faiblement dépendant de la température. L'énergie d'activation thermique trouvée dans ce cas est inférieure à 0,1V.

Pour l'échantillon EA2 par contre, le courant dépend de la température dans toute la plage considérée ; l'énergie d'activation thermique est autour de 0,80 eV.

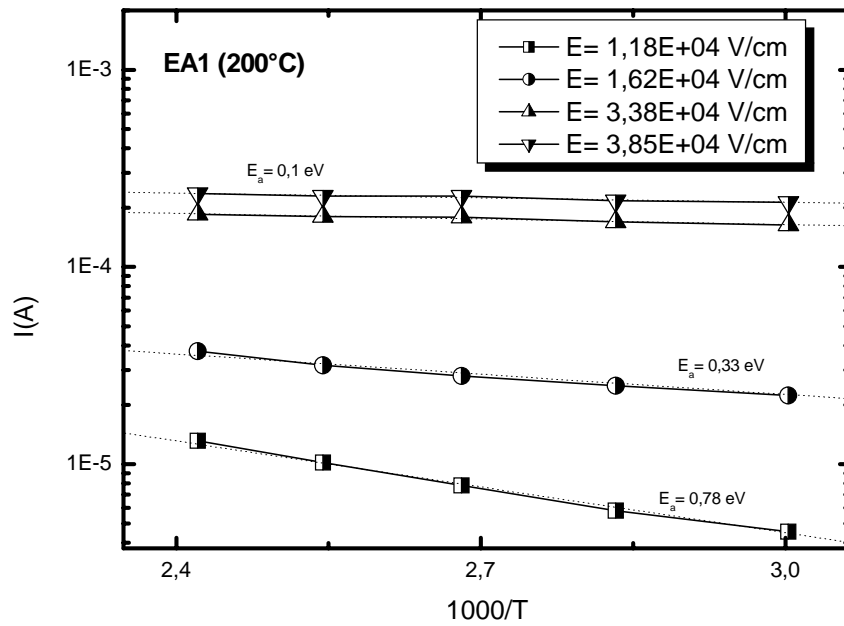


Fig.(III.18) : Effet de la température sur les caractéristiques I-V de EA1. Représentation d'Arrhenius

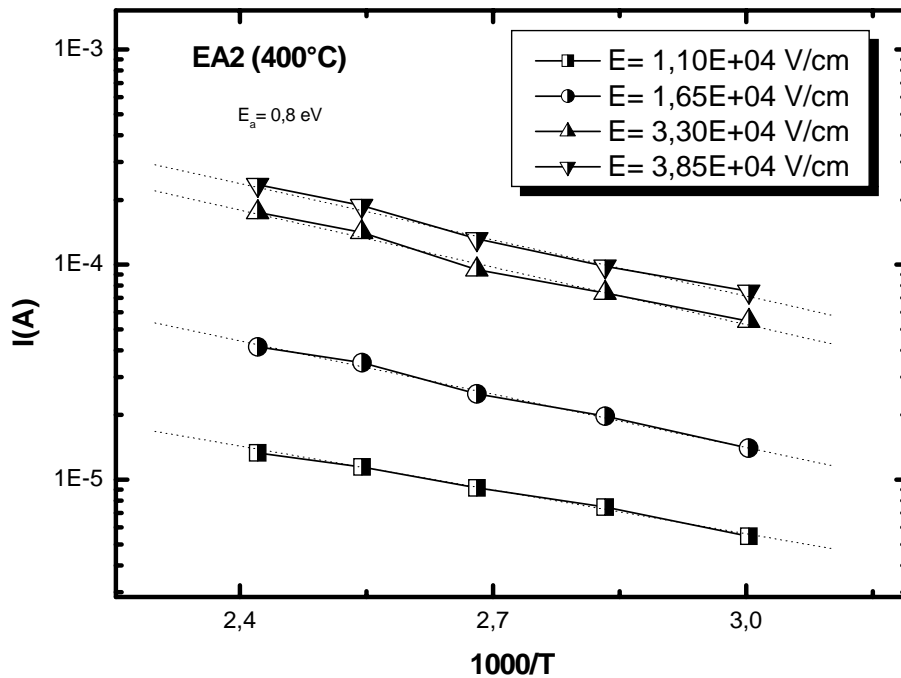


Fig.(III.19) : Effet de la température sur les caractéristiques I-V de EA2. Représentation d'Arrhenius

### III.1.5.4 Effet de la température sur la stabilité du matériau

Nous avons par ailleurs, effectué des mesures C-V à des températures allant de 60°C à 140°C puis lors du retour à 60°C. Les résultats de ces mesures pour les échantillons EA1 et EA2 sont montrés sur les figures III.20 et III.21. Nous remarquons que pour l'échantillon EA1, la capacité est maintenue indépendante de la température dans la région d'accumulation (entourée par un cercle). La capacité dans la région d'inversion augmente lorsque la température augmente. D'autres part, la largeur du cycle d'hystérésis diminue quand la température augmente. Lorsque la température regagne sa valeur de départ (60°C), la caractéristique C-V retrouve sa largeur du cycle d'hystérésis ainsi que sa position initiale.

Pour l'échantillon EA2, la capacité d'inversion augmente également avec la température. Le retour à la température de démarrage s'accompagne d'un retour de la caractéristique C-V à la position initiale.

Le retour des caractéristiques C-V à leurs états initiaux à la suite de plusieurs mesures successives et à des températures élevées, nous permet de conclure de la bonne stabilité du matériau [36, 46,73].

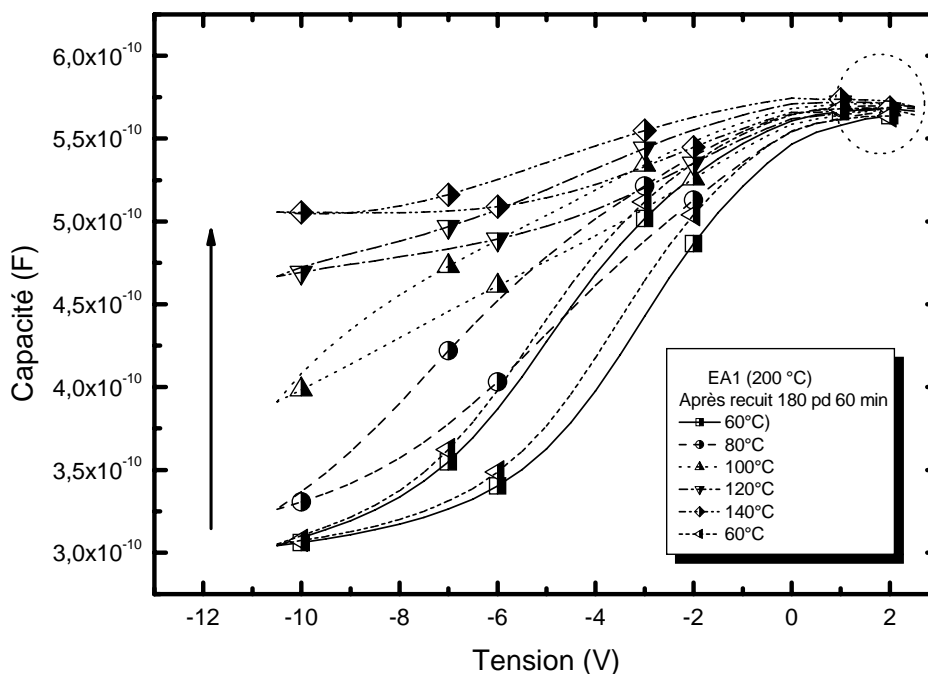


Fig.(III.20) : Effet de la température sur les caractéristiques C-V de EA1

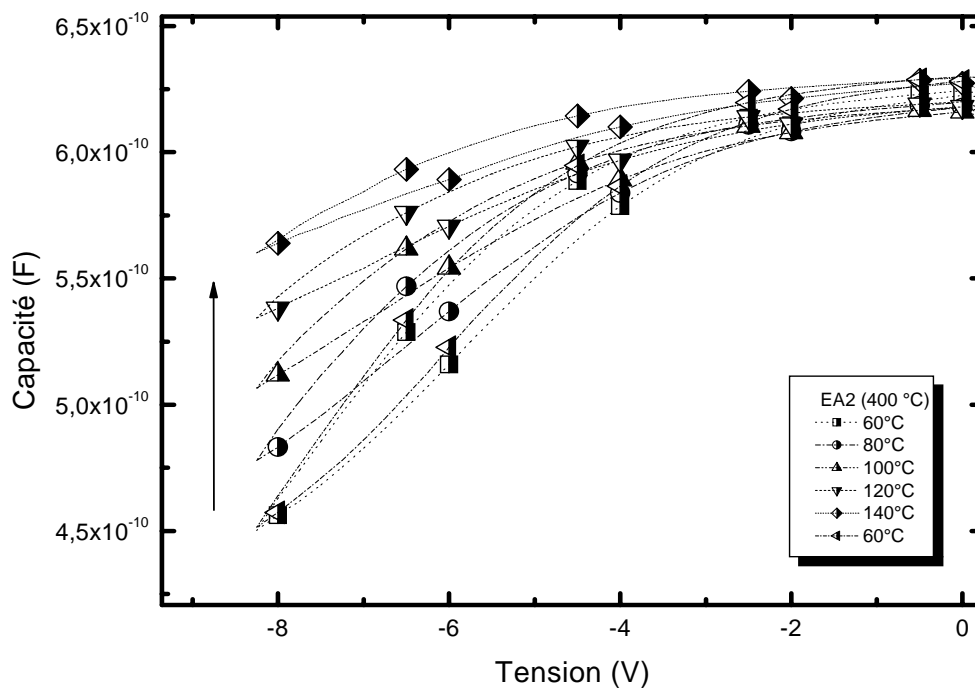


Fig.(III.21) : Effet de la température sur les caractéristiques C-V de EA2

### III.1.5.5 Effet de la fréquence de mesure

Dans les figures III.22 et III.23 nous montrons l'amplitude et la phase des échantillons EA1 et EA2 en fonction de la fréquence sous alimentation alternative de 25mV à une polarisation de 0V. Ces mesures ont été effectuées sous vide secondaire, à une température de 50 °C et à la suite du premier recuit respectif des deux échantillons. Nous remarquons que les caractéristiques des échantillons sont presque superposées. Pour EA1 comme pour EA2, l'amplitude devient indépendante de la fréquence à partir de  $10^3$  Hz.

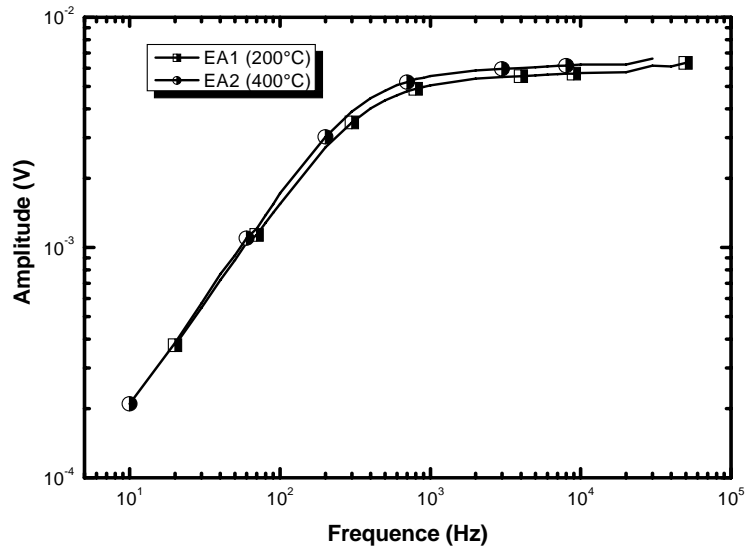


Fig.(III.22) : L'amplitude et la phase de EA1 et EA2 en fonction de la fréquence

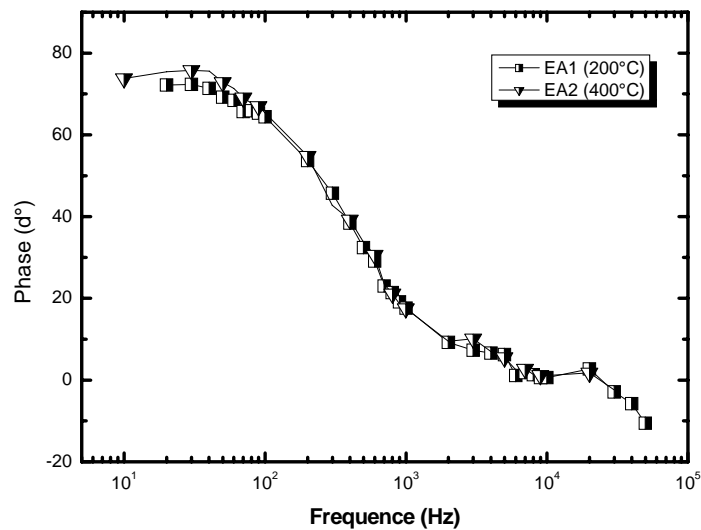


Fig.(III.23) : L'amplitude et la phase de EA1 et EA2 en fonction de la fréquence

Les figures III.24 et III.25 montrent les caractéristiques : capacité et résistance résultantes de utilisation du schéma équivalent d'une structure MIS idéale (constituée d'une résistance et une capacité en parallèle). Le deux échantillons EA1 et EA2 constituent un filtre passe haut. Les capacités des deux échantillons ainsi que leurs résistances ont pratiquement les mêmes valeurs. La variation de la température de dépôt de 200°C à 400°C ne modifie pas la réponse en fréquence des échantillons.

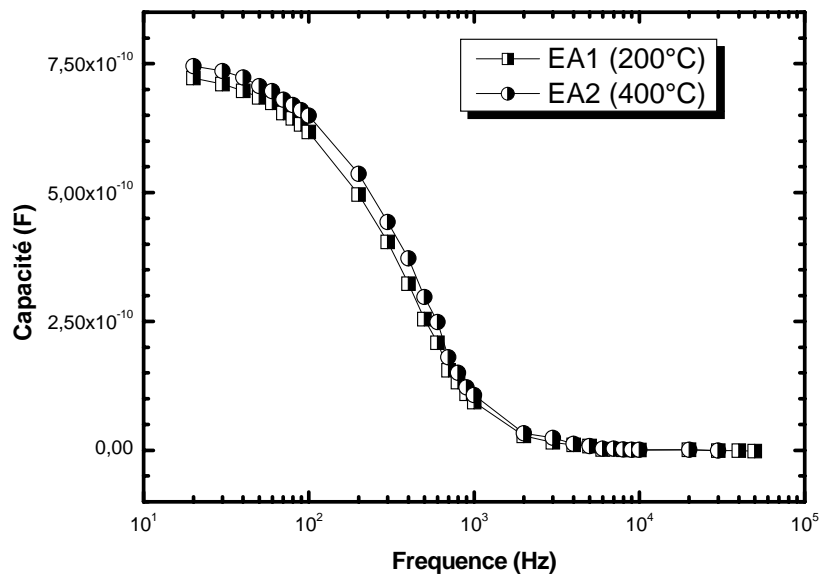


Fig.(III.24) : La capacité déduite du schéma équivalent de EA1 et EA2 en fonction de la fréquence

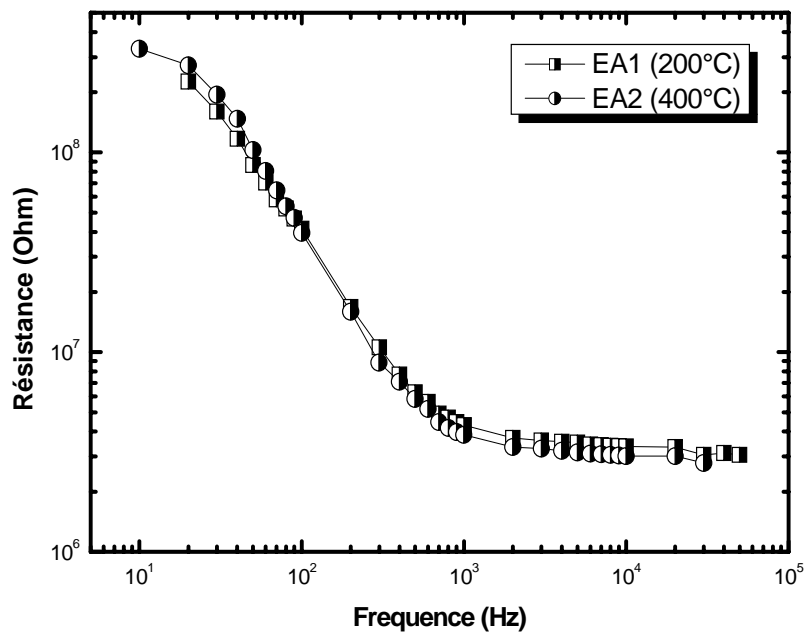


Fig.(III.25) : La résistance déduite du schéma équivalent de EA1 et EA2 en fonction de la fréquence

### III.1.5.6 Comparaison avec a-SiN :H LPCVD

Nous avons effectué des mesures C-V sur un échantillon déposé par la technique LPCVD, sur lequel nous avons déposé des plots métalliques en Aluminium par évaporation. Des mesures C-V ont été faites dans les mêmes conditions que ceux décrites plus haut pour nos échantillons. La figure III.26 montre les caractéristiques C-V normalisées des trois échantillons EA1, EA2 et LPCVD. Nous pouvons constater la grande différence entre la largeur de l'hystérésis de nos échantillons par rapport à celui de LPCVD. Cette largeur renseigne de la grande quantité de charge présente dans ce dernier par rapport à nos échantillons. Ce qui permet de conclure sur les bonnes propriétés de la série EA. Le tableau III.7 résume les paramètres finaux (après tous les recuits) de la série EA et l'échantillon LPCVD.

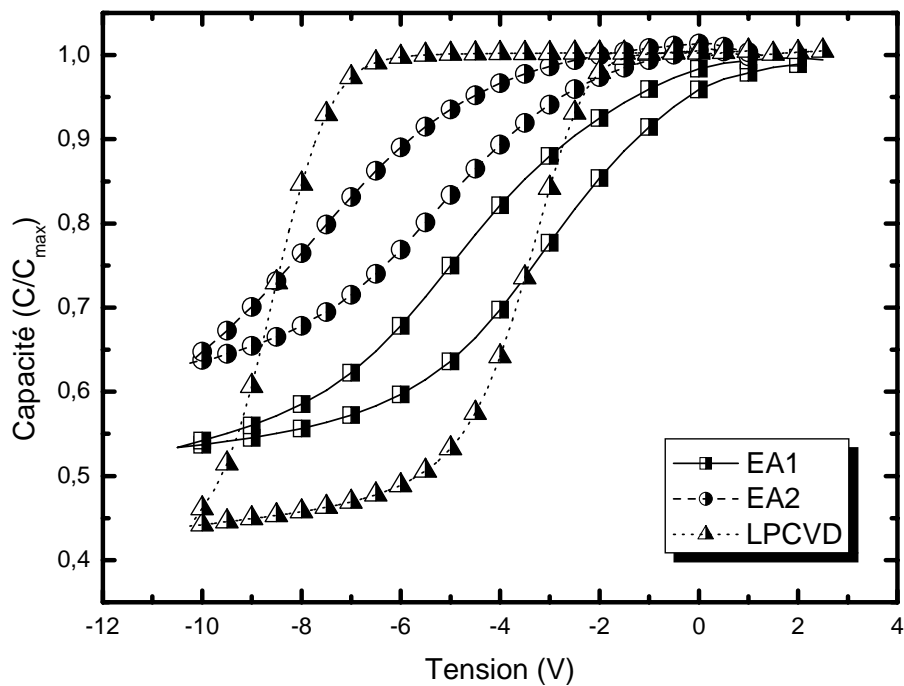


Fig.(III.26) : Comparaison de la caractéristique C-V de EA1 et EA2 avec un échantillon LPCVD.

Echantillon	Recuit	Cmax	Cmin	Const.diélectrique	Cap BP	V BP	Ne
EA1	180/60	5,6E-10	3,40E-10	6,8	5,1E-10	-0,10	1,1E+11
EA2	360/60	7,2E-10	4,4E-10	9,5	6,6E-10	-3,65	5,4E+11
LPCVD		1,1E-09	5,1E-10	7,5	9,8E-10	-2,90	6,9E+11

Tableau III.11 Comparaison entre les paramètres de la série EA et un échantillon LPCVD.

### III.1.6 Conclusion sur la série EA

La série EA est déposée entre 200 °C et 400 °C, à une pression partielle d'azote de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Les pressions partielles de l'Argon et de l'hydrogène sont  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar et  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. La tension de décharge est de 309 à 314 V. L'épaisseur obtenue est entre 3,4 et 3,66  $\mu\text{m}$ . L'indice de réfraction à 632,8nm est compris entre 1,82 et 1,95 et pour EA2 est identique à celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le rapport  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  est entre 1,24 et 1,27, très proche à celui  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1,33). La constante diélectrique pour EA1 est de 6,6 à la suite du premier recuit. Le deuxième recuit ne modifie pas cette dernière, elle est de 6,8. Pour l'échantillon EA2, nous avons obtenu une constante diélectrique de 7,9 après le premier recuit à 160°C. Le deuxième recuit augmente la constante diélectrique à 9,5. Rappelons que la constante diélectrique du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est de 7,5. A partir de ces résultats nous pouvons conclure que la structure de cette série est très proche de la structure stoichiométrique. Pour EA1, les deux recuits sont bénéfiques. Cependant pour EA2, le deuxième recuit a affecté sa bonne qualité. La série EA présente par ailleurs, une bonne stabilité thermique avec moins d'états d'interface à l'équilibre, que ceux trouvés dans un échantillon LPCVD.

### III.2 PARTIE II

La deuxième série d'échantillons (désignée par EB) a été déposée à une pression partielle d'azote de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Les pressions partielles de l'Argon et de l'azote sont  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mbar et  $3,2 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. Dans cette série, le paramètre variable est la pression d'hydrogène, elle est comprise entre  $7,9 \cdot 10^{-5}$  et  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar. Le tableau suivant résume les conditions de dépôt de la série EB.

Echantillons	Température de dépôt $T_d$ (°C)	Pression partielle d'azote $P_{N_2}$ (mbar)	Pression partielle d'hydrogène $P_{H_2}$ (mbar)	Pression partielle d'argon $P_{Ar}$ (mbar)	Tension de la décharge $V_{déch}$ (Volt)
<b>EB1</b>	150	$3,2 \cdot 10^{-4}$	<b><math>7,9 \cdot 10^{-5}</math></b>	$2,2 \cdot 10^{-3}$	100-118
<b>EB2</b>	150	$3,2 \cdot 10^{-4}$	<b><math>8,2 \cdot 10^{-5}</math></b>	$2,2 \cdot 10^{-3}$	100-118
<b>EB3</b>	150	$3,2 \cdot 10^{-4}$	<b><math>9 \cdot 10^{-5}</math></b>	$2,2 \cdot 10^{-3}$	100-118

Tableau (III.10): conditions de dépôt des échantillons EB1, EB2 et EB3.

#### III.2.1 Caractéristiques optiques de la série EB

Le matériau obtenu sous ces conditions est transparent dans la gamme du visible. La figure III.27 montre les spectres de transmission des échantillons de la série EB. Nous remarquons que la courbe de transmission des trois échantillons dans la partie des faibles longueurs d'onde, est pratiquement identique à celle du substrat du corning. Comme pour la série EA, le matériau reste transparent dans cette gamme.

La figure (III.28) représente l'indice de réfraction à 700 nm en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Nous remarquons que l'indice de réfraction diminue de 1,82 à 1,79 quand la pression d'hydrogène augmente de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar

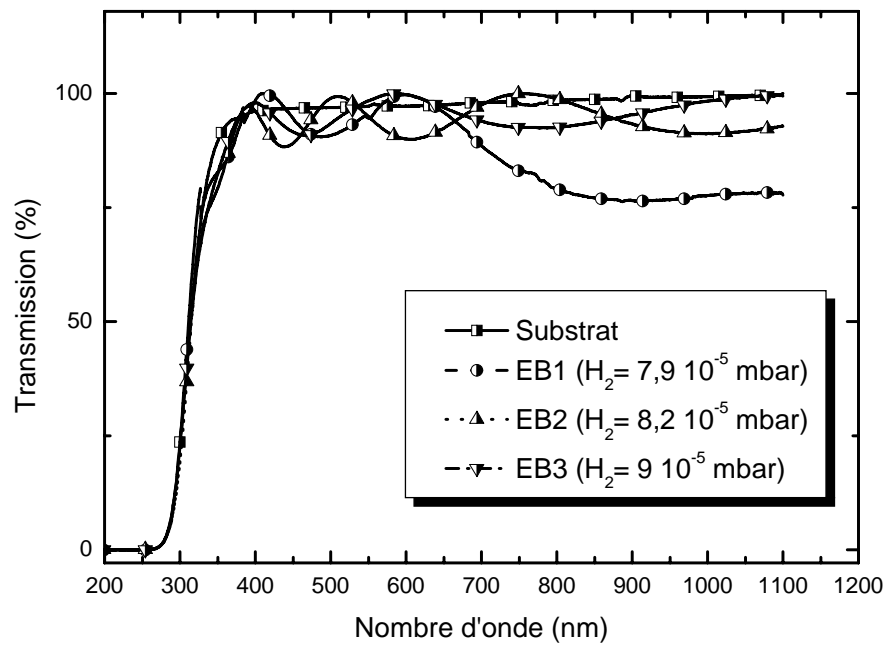


Fig.(III.27) : Spectres d'absorption optiques pour les échantillons de la série EB

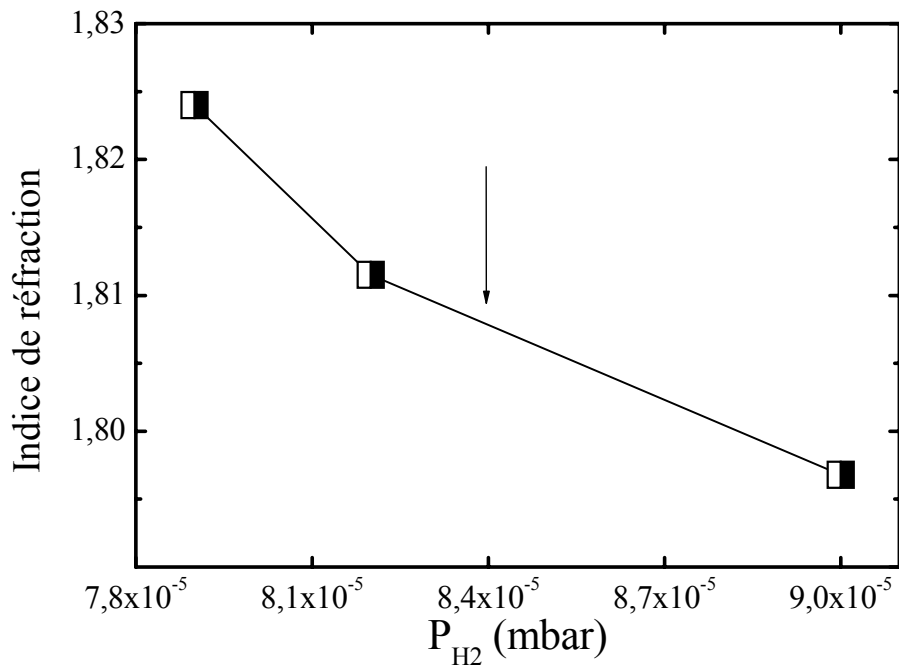


Fig.(III.28) : Indice de réfraction à 700 nm en fonction de la pression partielle d'hydrogène de la série EB.

### III.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge de la série EB sont montrés par la figure (III.29). Lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente, nous pouvons constater les effets suivants :

- Diminution de l'aire de la bande Si-N avec une augmentation légère de la position du pic d'absorption de 868 à 878  $\text{cm}^{-1}$ .
- Augmentation de l'aire de la bande Si-H. La position de cette bande présente une légère variation. Elle varie entre 2183 et 2186  $\text{cm}^{-1}$ .

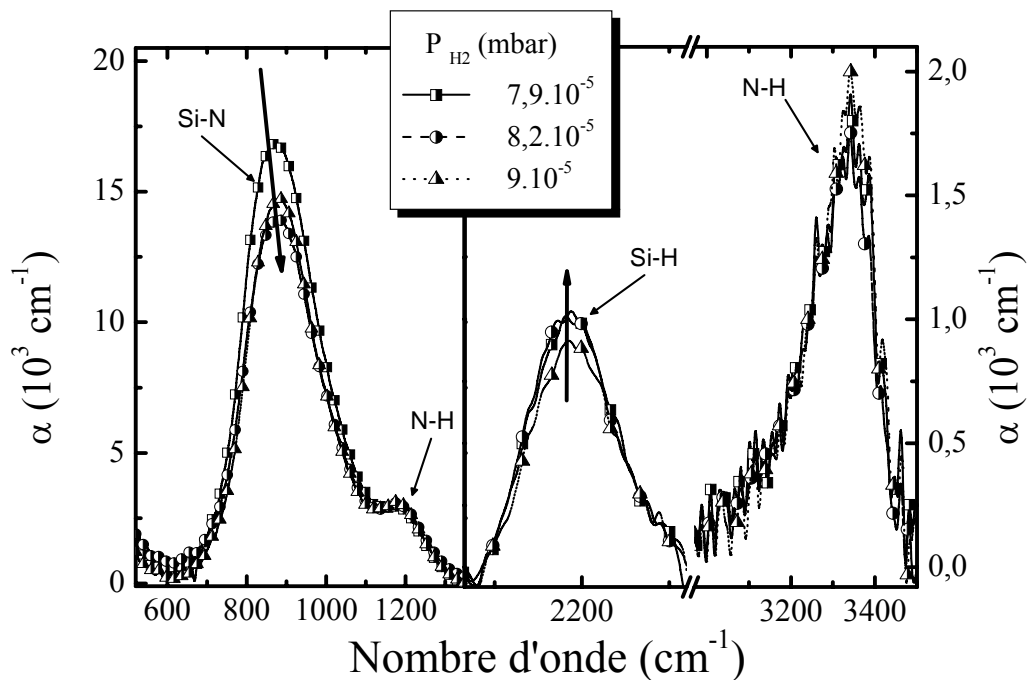


Fig.(III.29) : Spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène

#### III.2.2.1 La bande Si-H

La bande "Si-H 2000" a été décomposée en deux gaussiennes centrées sur 2175 et 2220  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. III.30). Ces dernières sont attribuées aux vibrations stretching des liaisons Si-H dans les configurations  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  et  $\text{HSiN}_3$  respectivement.

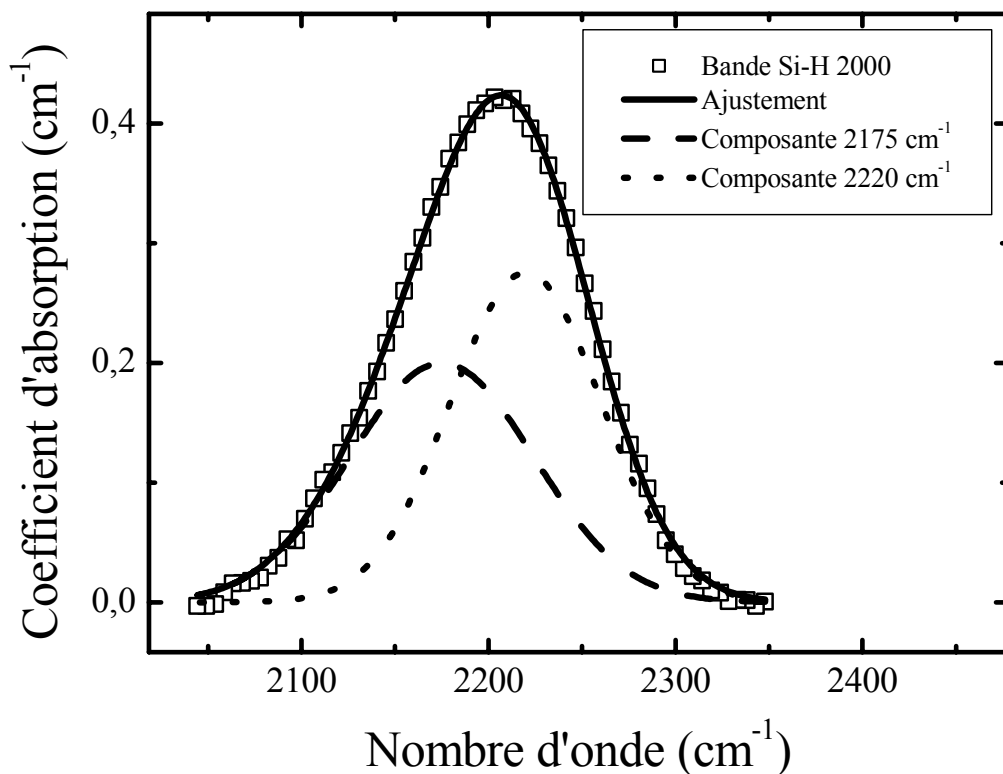


Fig.(III.30) : Spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène

La figure (III.31) montre l'aire de ces composantes en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons, lorsque la pression d'hydrogène augmente de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar, les effets suivants :

- L'aire de la composante à  $2175 \text{ cm}^{-1}$  diminue de 33,81 à 26,19. Ceci indique que la densité des liaisons Si-H dans la configuration  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  diminue avec l'augmentation de l'hydrogène.
- L'aire de la composante à  $2220 \text{ cm}^{-1}$  augmente proportionnellement avec la pression d'hydrogène de 19,44 à 23,73. Ce qui montre que la densité des liaisons Si-H dans la configuration  $\text{HSiN}_3$  augmente.

Pour toutes les pressions d'hydrogène, nous remarquons que l'aire de la composante associée à la configuration  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  est supérieure à celui de la composante associée à la configuration  $\text{HSiN}_3$ . Ces deux configurations ne contiennent pas des liaisons Si-Si qui dominant dans un matériau riche en Silicium.

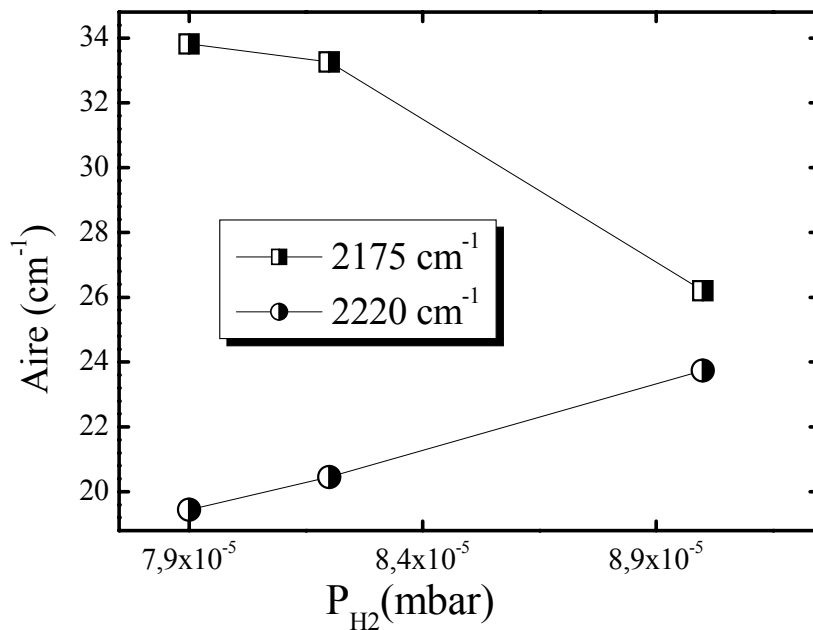


Fig.(III.31) : L'aire des composantes de la bande "Si-H 2000" en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

La figure III.32 représente les densités des liaisons Si-H et N-H dans le matériau en fonction de la pression d'hydrogène.

La densité des liaisons Si-H reste pratiquement constante lorsque la pression d'hydrogène a augmenté de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $8,2 \cdot 10^{-5}$  mbar. Lorsque cette dernière atteint  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar, la densité des liaisons Si-H diminue à  $1,52 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

La densité des liaisons N-H augmente avec la pression d'hydrogène. Cela indique que la teneur du matériau en azote augmente lorsque la pression d'hydrogène augmente. Cependant, la densité des liaisons N-H reste faible devant celle des liaisons Si-H.

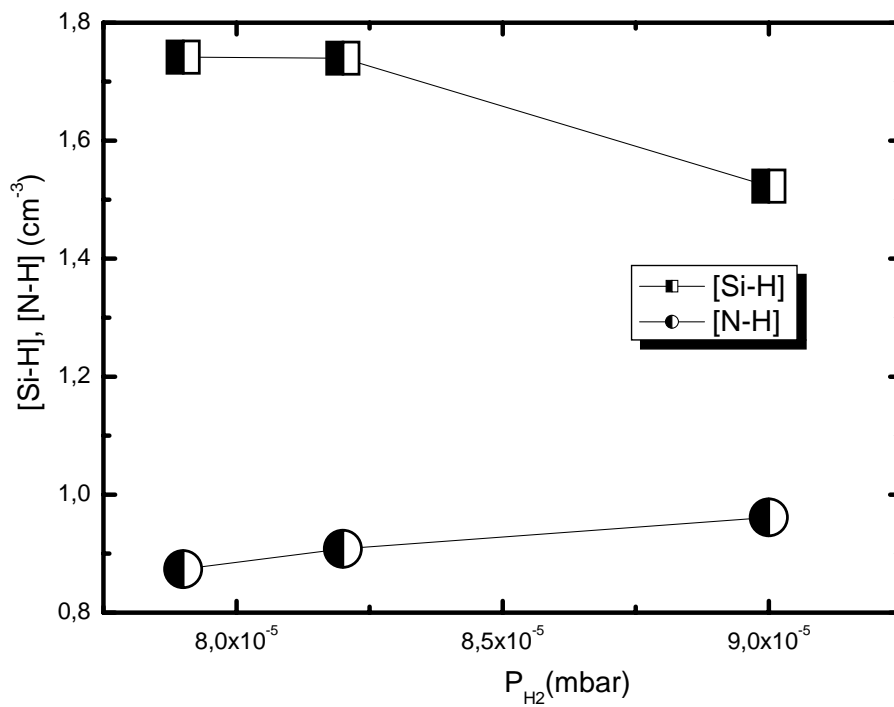


Fig.(III.32) : Variation des densités des liaisons [Si-H] et [N-H] en fonction de la pression d'hydrogène.

Le rapport [N]/[Si] est estimé dans les sites hydrogénés à partir des densités des configurations  $H_2SiN_2$  et  $HSiN_3$  de la liaison Si-H et celles de la liaison N-H. La méthode de calcul ainsi que les hypothèses de base sont celles suivies dans la série EA.

La figure (III.33) présente le rapport [N]/[Si] en fonction de la pression d'hydrogène. Ce dernier augmente de 1,14 à 1,20 lorsque la pression d'hydrogène augmente de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar.

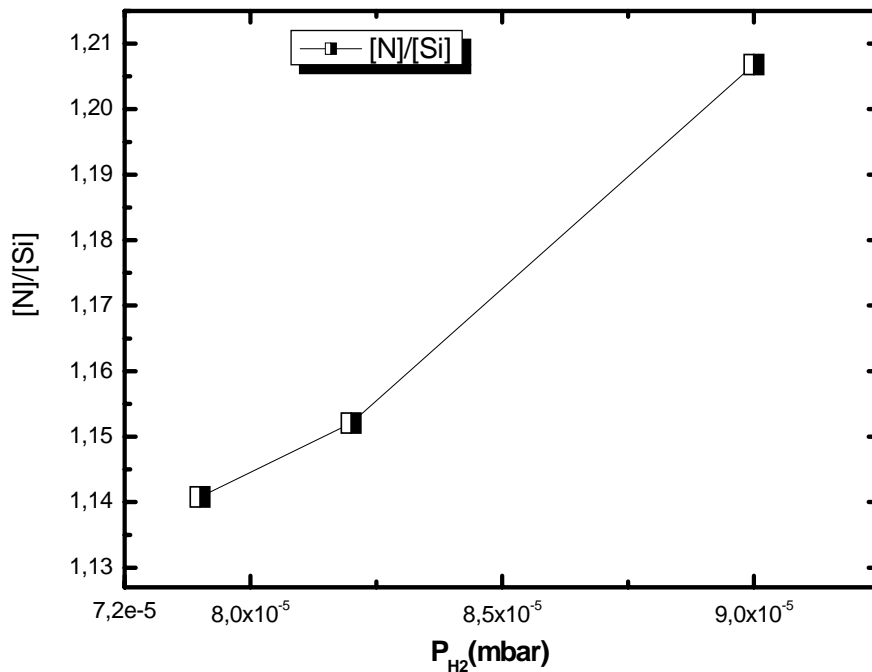


Fig.(III.33) : Le rapport  $[N]/[Si]$  dans les sites hydrogénés en fonction de la pression d'hydrogène.

### III.2.2.2 La bande Si-N

La bande Si-N peut être décomposée en deux composantes. La première se situe au environ de  $840 \text{ cm}^{-1}$  et la deuxième entre  $927$  et  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées au mode de vibrations stretching antisymétrique des liaisons Si-N dans les configurations  $NSiN_3$  et Si-NH-Si respectivement.

La figure (III.34) présente la position de la bande Si-N en fonction de la pression d'hydrogène. Elle augmente de  $844$  à  $878 \text{ cm}^{-1}$  quand la pression d'hydrogène augmente de  $4,5 \times 10^{-5}$  à  $9 \times 10^{-5}$  mbar. Ce déplacement de la bande Si-N est dû au changement de l'environnement de la liaison Si-N. Certains auteurs [17] attribuent le déplacement de la fréquence Si-N vers les hautes fréquences, à l'augmentation du nombre des liaisons N-H et à la diminution de celui des liaisons Si-H. D'autres [40] l'attribuent à la substitution des atomes premiers voisins de la liaison Si-N, par des atomes d'hydrogène.

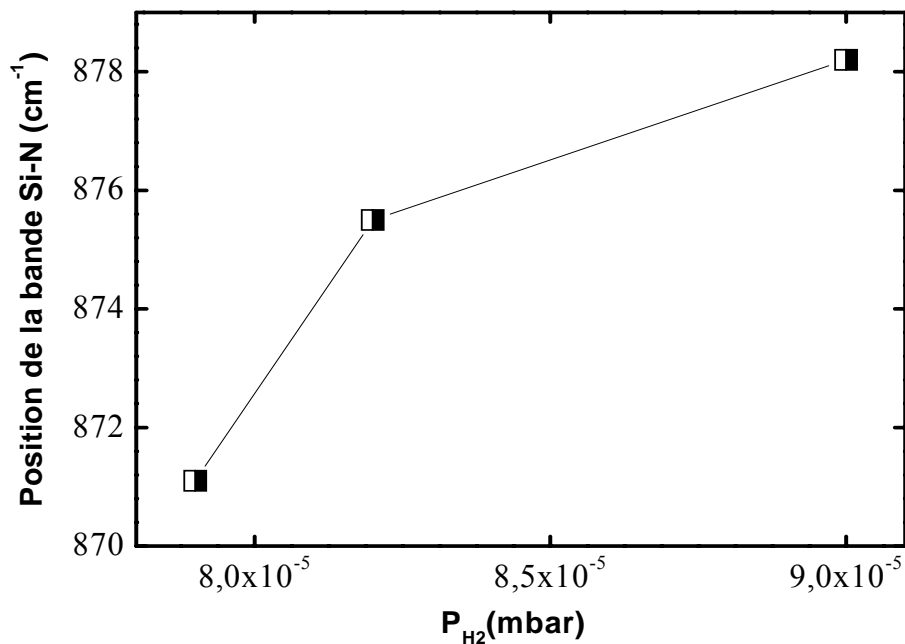


Fig.(III.34) : Aire des composantes de la bande Si-N situées 840 et 960  $cm^{-1}$  en fonction de la pression d'hydrogène.

La figure (III.35) représente la variation de l'aire de ces deux composantes ainsi que leur somme en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons lors de l'augmentation de cette dernière:

- une diminution de l'aire de la bande Si-N et celui de la composante à 840  $cm^{-1}$ . La diminution de l'aire de la bande Si-N au moment où la concentration d'hydrogène augmente, montre que la constante de force de l'oscillateur de la liaison diminue.
- Une faible augmentation de l'aire de la composante entre 927 et 960  $cm^{-1}$  de 1834 à 1939  $cm^{-1}$  quand la pression d'hydrogène augmente de  $4,5 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar.

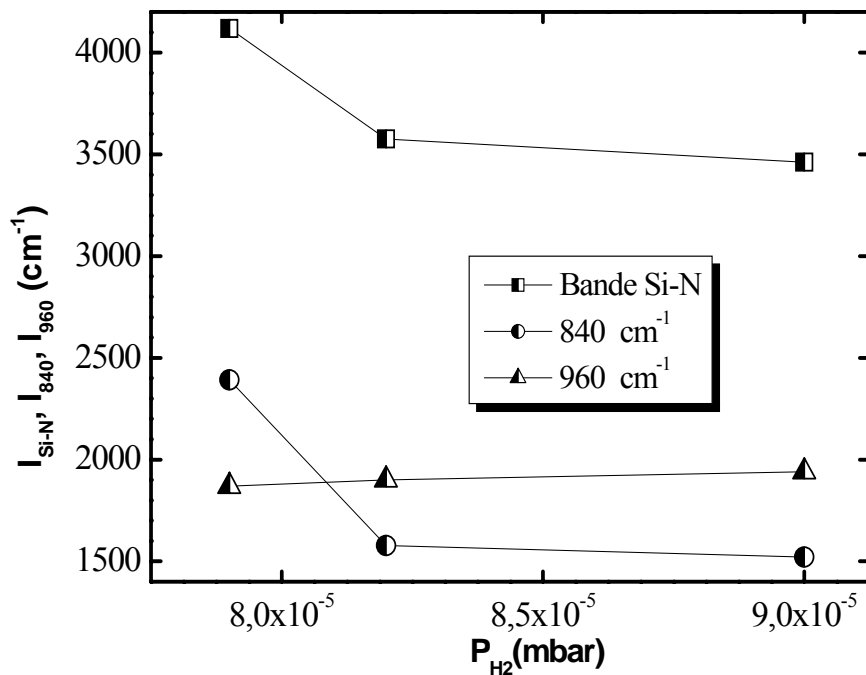


Fig.(III.35) : Aire des composantes de la bande Si-N situées 840 et 960  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la pression d'hydrogène.

### III.2.3 Caractéristiques électrique de la série EB

Les caractéristiques C-V de la série EB sont montrées dans la figure III.36. Ces dernières ont été effectuées après un recuit à 100 °C pendant 30 minutes, sous vide secondaire et à une température de 50 °C.

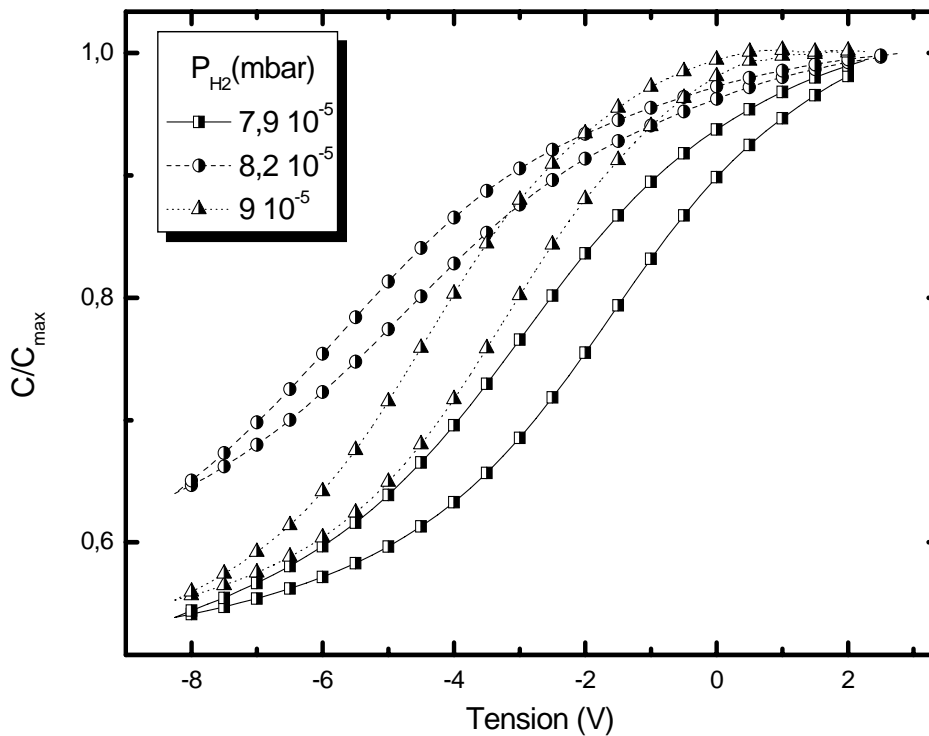


Fig.(III.36) : Caractéristiques C-V de la série EB en fonction de la pression d'hydrogène pour trois échantillons déposés à 150°C.

Les caractéristiques C-V de la série EB présentent un cycle d'hystérésis suivant le sens horaire. Les capacités maximales et les capacités minimales de cette série sont proches de celles de la série EA.

Dans la figure III.37 nous représentons l'évolution de la constante diélectrique et le nombre de charge effectif en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Nous remarquons que la constante diélectrique varie inversement avec la pression partielle d'hydrogène. Le nombre de charge effectif par contre augmente avec la pression partielle d'hydrogène. Lorsque la pression d'hydrogène atteint successivement  $7,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,2 \cdot 10^{-5}$  et  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar, la constante diélectrique égale à 7,67, 7,40 et 7,28 respectivement tandis que  $N_e$  prend les valeurs respectives de  $3,32 \cdot 10^{10}$ ,  $1,65 \cdot 10^{11}$  et  $2,18 \cdot 10^{11}$ .

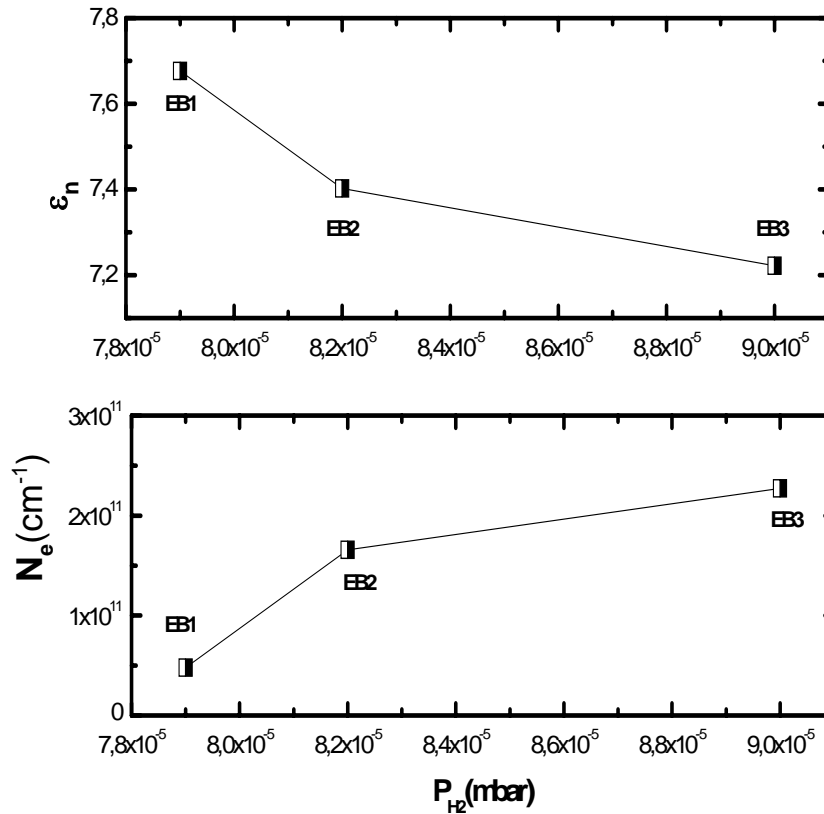


Fig.(III.37) : Variation de la constante diélectrique et le nombre de charge effectif en fonction de la pression partielle d'hydrogène

La figure III.38 représente dans la variation de  $\epsilon_n$  et  $N_e$  en fonction du rapport  $[N]/[Si]$ . Lorsque ce dernier varie de 1,15 à 1,20, la constante diélectrique varie de 7,67 à 7,28 et le nombre de charge effectif de  $3,32 \cdot 10^{10}$  à  $2,18 \cdot 10^{11}$  respectivement.

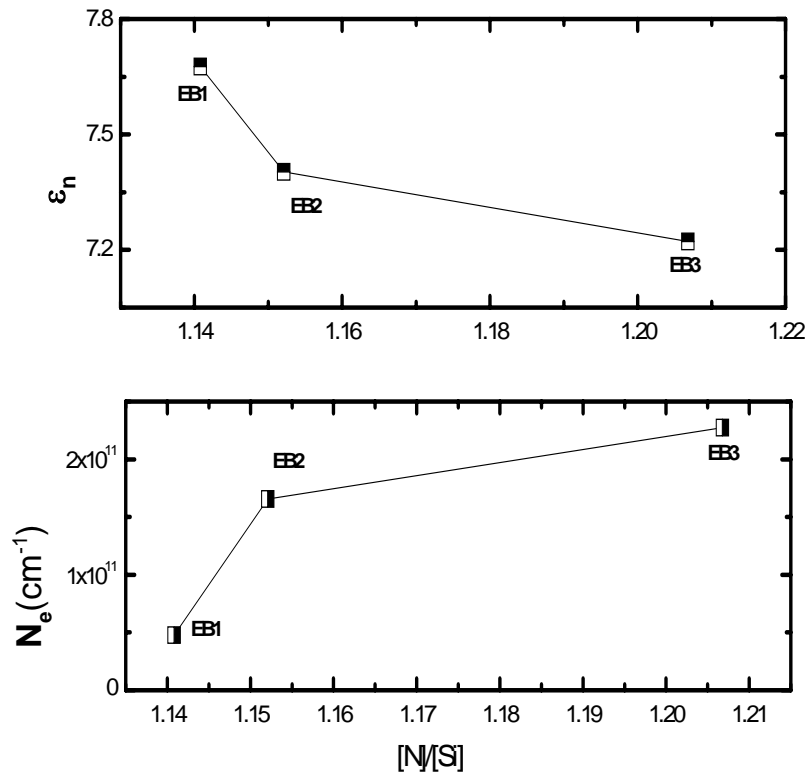


Fig.(III.38) : Variation de la constante diélectrique et le nombre de charge effectif en fonction du rapport  $[N]/[H]$

La série EB a subi un deuxième recuit thermique à  $T = 120^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Les allures des caractéristiques C-V des trois échantillons à la suite de ce recuit sont représentées par la figure III.39. Ces mesures ont été effectuées sous vide à une température de  $50^\circ\text{C}$ . Nous pouvons constater une nette amélioration dans la largeur du cycle d'hystérésis et ce pour les trois échantillons. Pour EB2, ce recuit a été bénéfique dans la mesure où sa constante diélectrique s'est approchée davantage de celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les constantes diélectriques des échantillons de cette série après le premier et le deuxième recuit sont résumées dans les tableaux III.11 et III.12 et représentées par la figure III.40.

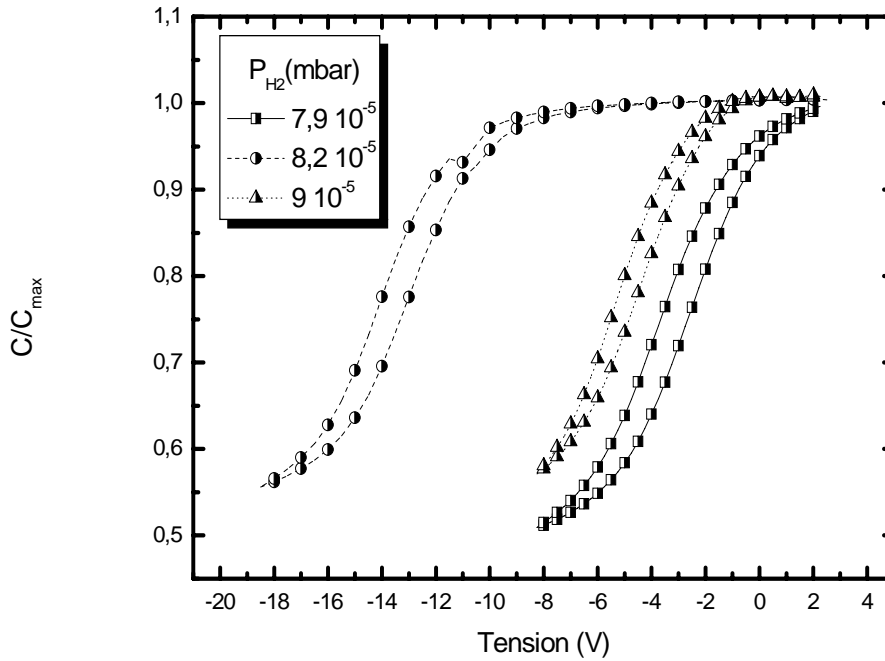


Fig.(III.39) : Caractéristiques C-V de la série EB après recuit à 120 °C pendant 30 minutes.

Echantillon	T°C	Recuit	Const.diélectrique ( $\epsilon_n$ )
EB1	50	100	7,67
EB2	50	100	7,40
EB3	50	100	7,28

Tableau III.11 Paramètres calculés de la série EB après le premier recuit à 100°C pendant 60 minutes

Echantillon	T°C	Recuit	Const.diélectrique ( $\epsilon_n$ )
EB1	50	120	7,87
EB2	50	120	7,56
EB3	50	120	7,21

Tableau III.12 Paramètres calculés de la série EB après le deuxième recuit à 120°C pendant 30 minutes.

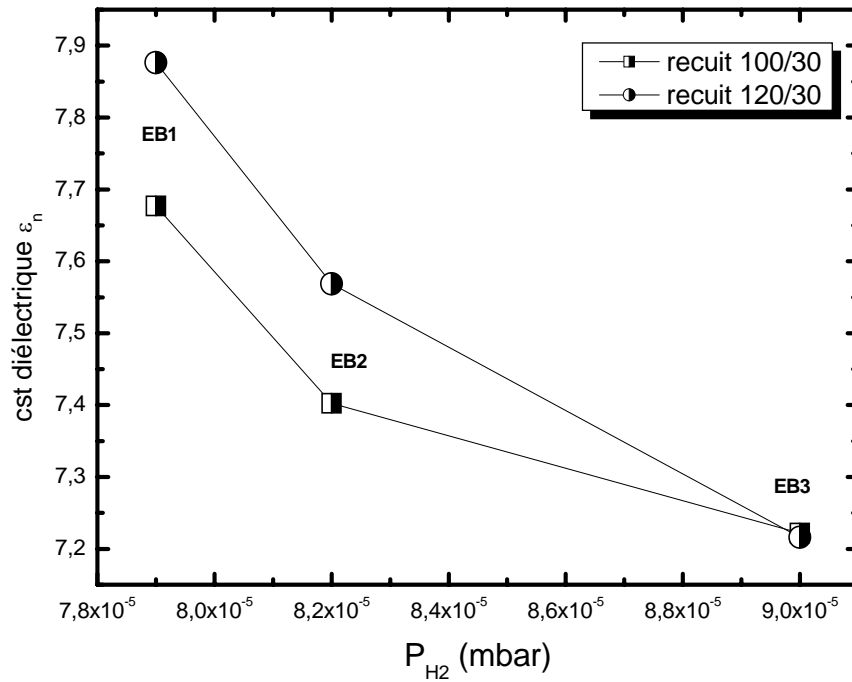


Fig.(III.40) : Caractéristiques C-V de la série EB après le recuit à 120 °C pendant 30 minutes.

Dans la figure III.41 nous représentons les caractéristiques C-V de EB2 avec celui déposé par LPCVD. Nous pouvons constater la faible quantité de charges effectives présentes dans notre matériau par rapport à l'échantillon LPCVD. La densité de charges dans EB2 est  $1,65 \cdot 10^{11}$ , celle de LPCVD est  $6,93 \cdot 10^{11}$ .

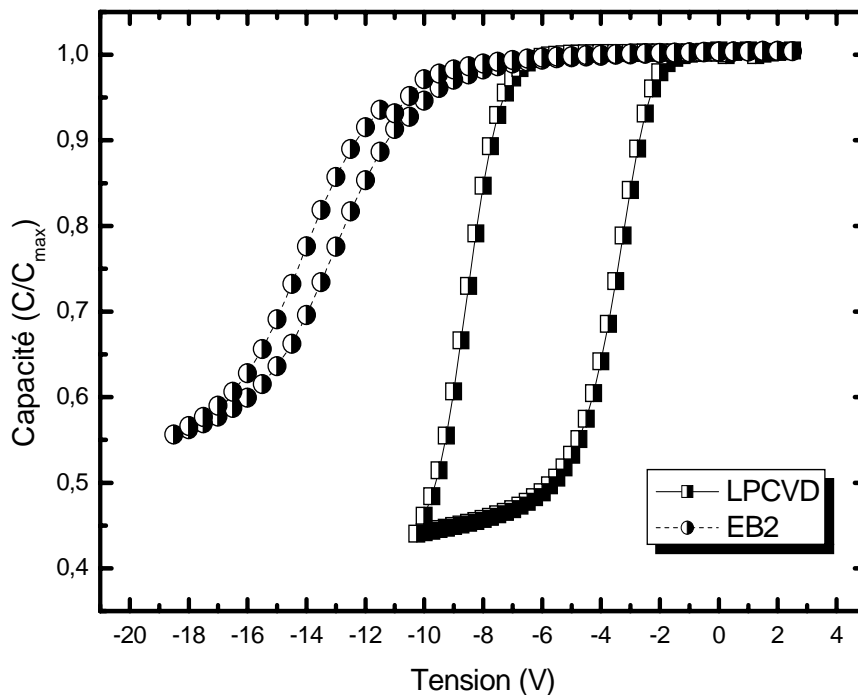


Fig.(III.41) : Caractéristiques C-V de la série EB après le recuit à 120 °C pendant 30 minutes et caractéristique C-V de l'échantillon LPCVD.

### III.2.4 Conclusion sur la série EB

Dans la série EB nous avons diminué la température de dépôt jusqu'à la valeur de 150 °C, et augmenté les pressions partielles d'Azote d'Argon aux valeurs respectives de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mbar. La tension de décharge est diminuée jusqu'à 100 V. Avec ces conditions, nous avons préparé trois échantillons en variant à chaque fois la pression partielle d'hydrogène. Cette dernière a pris les valeurs  $7,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,2 \cdot 10^{-5}$  et  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. Lorsque la pression d'hydrogène augmente de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar, l'indice de réfraction diminue de 1,82 à 1,79, le rapport [N]/[Si] augmente de 1,14 à 1,2, et la constante diélectrique diminue de 7,67 à 7,28 mais augmente de nouveau jusqu'à 7,82 à la suite d'un recuit thermique à 120 °C pendant 30 minutes. Nous avons constaté que les propriétés de l'échantillon EB2 après le deuxième recuit ont été nettement améliorées, sa constante diélectrique a atteint 7,56 et la largeur de son hystérésis a diminué. A partir de ces résultats nous pouvons conclure que la composition de cette série peut être très proche de la structure stoechiométrique.

# **CONCLUSION**

## CONCLUSION

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés physicochimiques et électriques du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces à faible température par la technique de "Pulvérisation DC magnétron".

La première série désignée par EA est déposée à 200 °C et à 400 °C, à une pression partielle d'azote de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Les pressions partielles de l'Argon et de l'hydrogène sont  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar et  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. L'épaisseur obtenue est entre 3,4 et 3,66  $\mu\text{m}$ . L'indice de réfraction à 632,8nm est compris entre 1,82 et 1,95 et est pour EA2 proche de celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le rapport  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  est entre 1,24 et 1,27, très proche à celui  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1,33). La constante diélectrique portée à 6.88 pour EA1 à la suite de deuxième recuit et à 7.9 pour EA2 après le premier recuit ensuite à 9.5 après le deuxième recuit, reste tout de même proche de celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nous avons constaté que les deux recuits thermiques étaient bénéfiques pour l'échantillon déposé à 200 °C. Cependant, pour celui déposé à 400 °C, le deuxième recuit affecte la qualité du matériau. Cette série présente, une bonne stabilité thermique.

Dans la deuxième série nous avons diminué davantage la température de dépôt jusqu'à 150 °C. Nous avons augmenté les pressions partielles d'Azote et d'Argon aux valeurs respectives de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mbar. Avec ces conditions, nous avons préparé trois échantillons en variant à chaque fois la pression partielle d'hydrogène. Cette dernière a pris les valeurs  $7,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,2 \cdot 10^{-5}$  et  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar respectivement. Lorsque la pression d'hydrogène augmente de  $7,9 \cdot 10^{-5}$  à  $9 \cdot 10^{-5}$  mbar, l'indice de réfraction diminue de 1,82 à 1,79, le rapport  $[\text{N}]/[\text{Si}]$  augmente de 1,14 à 1,20, et la constante diélectrique diminue de 7,67 à 7,28 mais augmente de nouveau jusqu'à 7,82 à la suite d'un recuit thermique à 120 °C pendant 30 minutes. Nous avons constaté que les propriétés de l'échantillon déposé avec une pression d'hydrogène de  $8,2 \cdot 10^{-5}$  après le deuxième recuit ont été nettement améliorées, sa constante

diélectrique a atteint 7.56 donc égale à celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La largeur de son cycle d'hystérésis a diminué.

Ces résultats montrent que les deux séries d'échantillons se rapprochent des caractéristiques du nitrure de Silicium stoichiométrique, ce qui confirme que le nitrure de Silicium amorphe hydrogéné préparé par la méthode de pulvérisation DC magnétron à de faibles températures (150 °C) et à des conditions de dépôt bien déterminées, peut constituer un bon diélectrique dans plusieurs applications comme les composants microélectroniques dans lesquelles les substrats sont en plastique.

Ces résultats montrent également l'aptitude de la technique de pulvérisation DC magnétron comme une technique de dépôt alternative pour les applications industrielles du nitrure de Silicium amorphe hydrogéné de basse température.

## **REFERENCES**

- [1] J. Yoo-Chan, L. Ho-Young, J. Seung-Ki *J. Appl. Phys.* 75 (2) (1994).
- [2] L. Fengzhen, S. Ward, *J. Appl. Phys.* (96) 5, (2004).
- [3] B. Stannowski, J.K Rath, *J. Appl. Physics.* V.93 n°05 (2003).
- [4] S. Bae, D. G. Farber, *Solid-State Electron.* 44, 1355-1360. (2000).
- [5] O. Özdemir, I. Atilgan, *J. Non-Cristal. Solid.* 296, 27-38 (2000).
- [6] D. K. Basa, M. Bose, *J. Appl. Physics*, V.87, n° 9 (2000).
- [7] K. Mokaddem, Thèse de Magistère, Univ. USTHB, Algérie, (2004).
- [8] J. Tauc, *J. Amorphous & Liquid S.C.*, J. Tauc Ed. p. 175 (1974).
- [9] M. H. Brodsky, R. S. Tittle, K. Weiser et G. D. Petit, *Phys. Rev. B* 1 2632 (1970).
- [10] D. Hardie, K.H Jack. *Nature* 332, 180 (1975).
- [11] W. Futako, K. Yoshino, C. M. Fortman et I. Shimizu, *J. of Appl. Physics.* Vol. 85, Number 2 812 (1999).
- [12] T.D. Moustakas, *J. Electron. Materials*, 8 391 (1979).
- [13] J.H. Davis, *Phil. Mag. B*, 41 373 (1980).
- [14] W. E. Spear, P. G. LeComber, *Solid State Comm.* 17 1193 (1975).
- [15] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 19 835 (1969).
- [16] N. F. Mott and E. A. Davis, *Phil. Mag.*, 22 903 (1970).
- [17] M. Bensouda, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1989).
- [18] W. R. Knolle, and J. W. Osenbach, *J. Appl. Phys.* 58(3) 1248 (1985).
- [19] Z. Yin and F. W. Smith, *Phys. Rev. B* 42(6) 3666 (1990).
- [20] S. Hasegawa, L. He, Y. Amano, and T. Inokuma, *Phys. Rev. B* 48(8) 5315 (1993).
- [21] J. H. Kim, and K. W. Chung, *J. Appl. Phys.* 83(11), 5831 (1998).
- [22] Ali Serpengüzel, *J. Opt. Soc. Am*, Vol. 18, No. 7, B 989, July (2001).
- [23] A. Serpengüzel A. Aydinli *J. Opt. Soc. Am. B/* Vol. 15, No. 11/November 2706 (1998).
- [24] A. Chayahara, M. Ueda, T. Hamasaki and Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.* 24(1), 19 (1985).
- [25] Mehmet Bayindir, C Kural and E Ozbay *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 3 S184–S189 (2001).
- [26] M. C. Habrard, Thèse de doctorat, Univ. Joseph Fourier, Grenoble (1989).
- [27] B. Stannowski, PhD Thesis, University Utrecht. (2002).
- [28] A. Iqbal, W.B. Jackson, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61(8), 2947 (1987).

- [29] R. Karcher, L. Ley, R. L. Johnson. *Phys. Rev.* B30, 1896 (1984).
- [30] B. Dunnett, D. I. Jones and A. D. Stewart, *Phil. Mag. B*, 53(2). 159 (1986).
- [31] A. J. Lowe, M. J. Powell, S. R. Elliott, *J. Appl. Phys.* 59(4), 1251 (1985).
- [32] J. W. Osenbach and W. R. Knolle, *J. Appl. Phys.* 60(4) 1408 (1986).
- [33] A. Masuda, K. Itoh, K. Matsuda, Y. Yonezawa, M. Kumeda and T. Shumizu. *J. Appl. Phys.* 81(10), 6729 (1997).
- [34] H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, *JPN. J. Appl. Phys.* 20(8), L811 (1981).
- [35] H. Watanabe, K. Katoh and S. Imagi. *Thin solide films*, 136 (1986).
- [36] N. Banerji, J. Serra, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor, *App. Surf. Sci* 168 52 (2000).
- [37] C. S. McCormick, C. E. Weber, J. R. Abelson, G. A. Davis, R. E. Weiss, and V. Aebi. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(5) 2770 (1997).
- [38] D. Hardie, K.H. Jack. *Nature* 332, 180 (1957).
- [39] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and T. C. Knights, *Phys. Rev. B* 19(4) 2064 (1979).
- [40] G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2(2) 353 (1984).
- [41] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, *Phys. Rev. B* 29(4) 2302 (1984).
- [42] A. Mezhoudi, thèse de Doctorat, Univ. Claude Bernard- Lyon I. (1986).
- [43] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, S. C. Gujrathi. *Phys. Rev. B* 38(12) 8171 (1988).
- [44] S. Hasegawa, L. He, Y. Amano, and T. Inokuma, *Phys. Rev. B* 48(8) 5315 (1993).
- [45] R. Cherfi, thèse de magister Université des Sciences et Technologie Houari boumédiennne. Alger, (2002).
- [46] S. Narikawa, Y. Kojim, and S. Ehara, *Jap. J. Appl. Phys.* 24(11) L861 (1985).
- [47] S. Hasegawa, H. Anbutu, and Y. Kurata, *J. Non-Crist. Sol* 97-98 1043 (1987).
- [48] H. Ono, T. Ikarashi, Y. Miura, E. Hasegawa, K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 74(2) 203 (1999).
- [49] S.M. Sze *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed. (1981).
- [50] E. H. Nicollian, J. R. Brews. “*Metal Oxide Semiconductor Physics and Technology*” Wiley (1982).
- [51] D. J. Dimaria, P. C. Arnett. *Appl. Phys. Lett.* 26. 711 (1975).
- [52] S. G. Meikle, Y. Hatauaka, Y. Suzuki, *Appl. Surfave Sience* 33/34, 750 (1988).

- [53] S. M. Sze. J. Appl. Phys. 38, 2951 (1967).
- [54] M. J. Powell. Appl. Phys. Lett. 43, 597 (1983).
- [55] M. Meaudre, R. Meaudre. Phil. Mag. B55, 417 (1987).
- [56] M. Maeda, Y. Arita. J. Appl. Phys. 53, 6852, (1982).
- [57] P. C. Arnett, D. J. Diamaria. J. Appl. Phys. 47, 2092 (1976).
- [58] S. Yokohama, N. Najihara, M. Hiros. J. Appl. Phys. 51, 5470 (1980).
- [59] Dieter K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 2<sup>nd</sup> ed. (1998).
- [60] A. K. Sinha, T. E. Smith. J. Appl. Phys. 49, 2756 (1978).
- [61] Z. A. Weinberg, R. A. Pollak. Appl. Phys. Lett. 27, 254 (1975).
- [62] L. D. Yau. IEEE Tran. Elec. Device Lett. EDL-5, 318 (1984).
- [63] J. Robertson, M. J. Powell. Phil. Mag. B55, 417 (1987).
- [64] J. C. Knights, Phil. Mag. 34 663 (1976).
- [65] T. D. Moustakas, Hydrogenated Amorphous Silicon, Semicinductors and Semimetals, Vol. 21-A, ed. Academic press, New York p. 55 (1984).
- [66] M. Aoucher, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1984).
- [67] L.M. Terman, Solid, State Electron. V.05, 285-299 (1962).
- [68] K. Lehovec, Solid, State Electron. V.11, 135-137 (1968).
- [69] T. M. Searle, W. A. Jacson and I. G. Austin, Amorphous and Liquid S.C. (ICALS 12). (1987).
- [70] M. C. Hugon, F. Delmotte, B. Agius. J. Vac. Technol. A 15(6) (1997).
- [71] G. Guirleo. Thèse de Doctorat de l'université de la Méditerranée- Aix- Marseille 2 (1998).
- [72] S.W. Lau, S.J. Fonash, J. Kanicki. J. Appl. Phys. 66 (6), (1989).
- [73] K. Mokaddem, M. Sayhi, M. Aoucher, A.C. Chami, M. Abdesselam, Proceeding of Electrochemical Society (ECR), France (2003) .
- [74] M. S. Aida, A. Attaf, M.L. Benkhedir. Phil. Mag. B, V. 73, 02, 339-347 (1996).
- [75] C-C Lu, C-L, IEEE Trans. Diel. Electri. Insulat. V. 8 n:°6, (2001).
- [76] .1993 .  
A. ATTAF, thèse de magister, Faculté de physique, Université de Annaba, (1993).