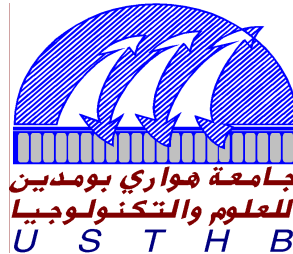


UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENNE
FACULTE DE PHYSIQUE



Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme

MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : **Kamel MOKEDDEM**

Sujet :

**DEPOT DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE
PAR PULVERISATION DC MAGNETRON**

Soutenu publiquement le : 17 juillet 2004, devant le jury composé de:

M ^f A. C. CHAMI	Professeur à USTHB	Président.
M ^f M. AOUCHE	Professeur à USTHB	Directeur de Thèse
M ^f D. BRADAI	Maître de conférences à USTHB	Examineur.
M ^f N. HADJ-ZOUBIR	Maître de conférences à l'Université de Tiaret	Examineur.
M ^{me} A. RAHAL	Maître de conférences à USTHB	Examineur.

A ma mère et mon père

A mes frères et mes sœurs

Et à toute ma famille

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'Equipe Couches Mincees et Semiconducteurs du Laboratoire de Physique des Matériaux de la Faculté de Physique de l'USTHB sous la direction de Monsieur AOUCHER MOUSSA, Professeur à l'USTHB. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour la confiance et la patience qu'il m'a vouées. Tout au long de ce travail, j'ai pu apprécier son aide, sa disponibilité et ses encouragements.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur A. C. CHAMI, professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur N. HADJ-EZOUAIR, Maître de conférences à l'Université de Tiaret. Malgré ses fonctions il a tenu à m'honorer de sa participation au jury. Je remercie également Madame A. RAHAL Maître de conférences à l'USTHB et Monsieur D. BRADAI, Maître de conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Feu F. AMRANI Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB et à son équipe pour les mesures de transmission optique et de transmission infrarouge. Je remercie particulièrement Mesdemoiselles N. CHERIFI, H. DAID, R. IKENE pour leur gentillesse et leur patience.

Je remercie également Monsieur A. C. CHAMI et Monsieur M. ABDESSALEM du Laboratoire de Physique Nucléaire de la Faculté de Physique pour les mesures RBS et NRA qui nous ont permis de mieux comprendre le matériau.

Je remercie Madame A. RAHAL pour la lecture critique et les conseils sur la rédaction de la thèse,

Je remercie tous mes collègues de l'équipe de recherche pour leurs apports à ce travail. Alors merci à Monsieur R. CHERFI pour m'avoir initié au dépôt, merci à Madame G. FARHI pour son aide, particulièrement dans le traitement des spectres d'absorption infrarouge, merci à Monsieur M. SAYHI pour les mesures de capacité en fonction de la tension, merci à Monsieur K. LAÏHEM pour le programme d'acquisition et merci à Monsieur A. FEDALA, et à Mesdemoiselles L. AINOUCHE, A. ALLAG, S. FADEL, A. ZIKEM, F. BENDJABLLAH et F. GOUGIAH pour leur soutien.

Je remercie aussi mes amis pour leurs encouragements et leurs soutiens.

Mes chaleureux remerciements vont à mes parents, mes frères et mes sœurs et à toute la famille pour leurs aides et leurs encouragements pendant toutes mes années d'études.

Je tiens enfin à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Sommaire

Introduction.....	2
I Le matériau.....	5
I.1 Le matériau amorphe.....	5
I.1.1 Densité d'états.....	5
I.1.2 Processus de conduction électrique.....	7
I.1.3 Propriétés optiques.....	8
I.2 Le nitrure de silicium a-SiN _x :H.....	10
I.2.1 Densité d'états.....	10
I.2.2 Propriétés électriques.....	11
I.2.3 Propriétés optiques.....	13
I.2.4 La structure du matériau.....	15
I.2.4.1 Stabilité du matériau.....	16
I.2.4.2 Spectroscopie infrarouge.....	16
I.2.4.2.1 Modes de vibration.....	17
I.2.4.2.2 Le nitrure de silicium peu hydrogéné.....	17
I.2.4.2.3 Le nitrure de silicium amorphe hydrogéné.....	17
I.2.4.2.3.1 Les liaisons Si-H.....	18
I.2.4.2.3.2 Les liaisons N-H.....	19
I.2.4.2.3.3 Les liaisons Si-N.....	21
I.2.5 Applications du nitrure de silicium.....	25
II Méthodes de dépôt.....	27
II.1 Rappel sur les techniques de dépôt.....	27
II.1.1 Évaporation sous vide.....	27
II.1.2 Décomposition des gaz.....	27
II.1.2.1 Décomposition thermique à basse pression.....	28
II.1.2.2 Décomposition thermique à pression élevée (SAPCVD).....	28
II.1.2.3 Décomposition par un filament chaud (HWCVD).....	28
II.1.2.4 Décomposition plasma.....	29
II.1.2.5 CVD assistée par un plasma éloigné (RPECVD).....	29
II.1.2.6 CVD assistée par lumière (Photo assisted CVD).....	29
II.1.3 Techniques de pulvérisation.....	29
II.1.3.1 Pulvérisation par faisceau d'ions.....	29

II.1.3.2 Pulvérisation plasma	30
II.1.3.3 Pulvérisation RF.....	30
II.1.3.4 Pulvérisation RF assistée d'un champ magnétique	30
II.1.3.5 Pulvérisation en continu (pulvérisation DC).....	31
II.2 PULVERISATION DC ASSISTEE D'UN MAGNETRON	33
II.2.1 Le plasma	33
II.2.2 Aspect général.....	33
II.2.2.1 Gaine cathodique (ou espace sombre cathodique).....	34
II.2.2.2 Lueur négative	34
II.2.2.3 Gaine anodique (ou espace sombre anodique).....	35
II.2.3 Processus de pulvérisation	35
III TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	38
III.1 Groupe de dépôt.....	38
III.1.1 Les gaz	38
III.1.2 Groupe de pompage.....	38
III.1.3 Générateur de tension	39
III.1.4 La chambre de dépôt.....	39
III.2 Le dépôt	42
III.2.1 Nature et préparation des substrats	42
III.2.2 Processus de dépôt.....	42
III.2.3 Préparation des échantillons	43
III.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	44
III.3.1 Transmission optique.....	44
III.3.2 Conductivité électrique.....	46
III.3.2.1 Dispositif de mesure	46
III.3.2.2 Procédure de mesure.....	47
III.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.....	50
III.3.3.1 Mesure et traitement des spectres	50
III.3.3.2 Etude quantitative :	51
IV RESULTATS EXPERIMENTAUX et DISCUSSIONS.....	55
IV.1 Conditions de dépôt et comportement général du matériau	55
IV.2 Nitrure de silicium amorphe hydrogéné riche en silicium	58
IV.2.1 Effet de la pression partielle d'azote	58
IV.2.1.1 Conductivité électrique en fonction de la température.....	58

IV.2.1.2	Caractéristiques optiques.....	62
IV.2.1.3	Analyse par spectroscopie infrarouge	67
IV.2.1.3.1	La liaison Si-H.....	69
IV.2.1.3.2	La bande Si-N.....	73
IV.2.2	Effet de la pression partielle d'hydrogène	76
IV.2.2.1	Conductivité électrique en fonction de la température.....	76
IV.2.2.2	Caractéristiques optiques.....	78
IV.2.2.3	Analyse par spectroscopie infrarouge	80
IV.2.2.3.1	La bande Si-H.....	81
IV.2.2.3.2	La bande Si-N.....	84
IV.2.2.4	Discussion	85
IV.2.3	Discussion et conclusion	86
IV.3	Nitride de silicium amorphe hydrogéné proche de la stoechiométrie.....	87
IV.3.1	Structure MIS	91
IV.3.2	Effet de la pression d'hydrogène	92
IV.3.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge	93
IV.3.2.1.1	La bande Si-H.....	94
IV.3.2.1.2	La bande Si-N.....	98
V	Récapitulatif.....	102
V.1	Introduction.....	102
V.2	Conditions de dépôt.....	102
V.3	Techniques de caractérisation.....	103
V.4	Effets de la pression d'azote.....	103
V.5	Effets de la pression d'hydrogène	103
V.6	Discussion.....	104
	Conclusion.....	108
	Références.....	111

INTRODUCTION

Introduction

Le silicium en couches minces et ses alliages tiennent une place importante dans les applications microélectroniques. Ils trouvent également des applications dans plusieurs domaines: en optoélectronique, en micromécanique, en détection...

L'isolation électrique, les qualités mécaniques et les exigences de la technologie intégrée font que le nitrure de silicium en couches minces est un isolant très demandé. Ses diverses propriétés lui confèrent un avantage certain dans de multiples applications. Parmi ces dernières on peut citer: isolant de grille dans les TFT (Thin Films Transistor), barrière à la diffusion, couche de passivation, etc.

Le nitrure de silicium peut être préparé par plusieurs méthodes. Il est élaboré par décomposition en phase vapeur CVD ou à basse pression LPCVD à très haute température de substrat, supérieures à 550°C. L'évolution actuelle de l'industrie microélectronique préfère les matériaux élaborés à plus basse température. Afin de répondre à cette demande de plus en plus croissante, de nouvelles techniques sont utilisées.

Dans notre équipe (Couches Minces et Semiconducteurs) nous utilisons la technique de "**pulvérisation DC magnetron**" d'une cible de silicium pour déposer le silicium en couches minces dans un plasma de mélange d'argon et d'hydrogène. Avec l'expérience acquise dans la maîtrise du dépôt du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) par notre équipe, nous nous proposons dans ce mémoire d'étudier le nitrure de silicium préparé par cette technique de dépôt sous un plasma de mélange d'argon, d'hydrogène et d'azote moléculaire.

Nous avons essentiellement étudié les effets des pressions partielles d'azote et d'hydrogène sur les propriétés électriques, optiques et la structure physicochimique du matériau. Nous nous sommes intéressés en particulier au matériau déposé à basse température (150°C).

Dans les deux premiers chapitres de ce mémoire, nous rappelons rapidement les propriétés du matériau amorphe en général et du nitrure de silicium en particulier. Nous présentons aussi les principes des techniques de dépôt les plus utilisées.

Dans le chapitre II, nous présentons la technique utilisée dans ce travail (la pulvérisation DC magnetron) avec plus de détails.

Dans le chapitre III, nous présentons le groupe de dépôt que nous utilisons pour l'élaboration du matériau. Nous détaillons ses composantes et nous décrivons la procédure

suivie pour préparer les substrats et réaliser le dépôt du matériau. Dans le même chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution des propriétés du matériau. Nous détaillons en particulier le banc de mesure utilisé pour la mesure de la conductivité et de la photoconductivité du matériau.

Dans le chapitre IV, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux de notre travail. Ce chapitre est divisé en deux parties: dans la première partie, nous présentons les effets de la pression partielle d'azote sur les propriétés du matériau à deux températures de dépôt, 150°C et 450°C. Par la suite, nous présentons les effets de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés du matériau préparé à la température de 150°C. Nous fixons alors les paramètres de dépôt pour élaborer une série d'échantillons à plusieurs pressions partielles d'hydrogène. Nous utilisons cette série d'échantillons pour réaliser des structures MIS.

Cette série d'échantillons sera étudiée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Dans le chapitre V, nous présentons une synthèse des résultats.

Chapitre I

LE MATERIAU

I Le matériau

Dans ce chapitre nous décrivons le matériau amorphe en général, le silicium amorphe a-Si en particulier ainsi que le nitrure de silicium amorphe a-SiN_x:H. Alors présentons quelques propriétés de transport dans ce genre de matériau ainsi que leurs propriétés optiques et leurs utilisations dans les structures électroniques.

I.1 Le matériau amorphe

Dans le matériau amorphe l'ordre dans l'arrangement atomique à longue distance n'est plus conservé. Cependant, autour d'un atome, l'arrangement atomique reste proche de celui du matériau cristallin, car le nombre et la nature des liaisons chimiques entre proches voisins sont conservés. Le désordre se traduit alors, par la distorsion des angles de liaison et des distances interatomiques. Ceci entraîne l'apparition des défauts de structure de types ponctuels (liaisons brisées, lacunes, dilacunes, etc.)

Dans le cas des semiconducteurs cristallins, la densité d'état, calculée par l'intermédiaire du théorème de BLOCH, présente trois bandes, deux bandes étendues: la bande de conduction et la bande de valence et une bande d'énergie interdite (gap). Le grand nombre de défauts présents dans le matériau amorphe entraîne un continuum de la densité d'état et rend difficile la définition d'une bande interdite. Par conséquent le matériau n'est plus intéressant, ses propriétés de photoconduction sont anéanties par les défauts.

Dans le silicium amorphe (a-Si), une densité de liaisons non satisfaites de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} a été mesuré par résonance paramagnétique électronique (RPE). Après incorporation d'hydrogène, la densité de défauts est réduite à 10^{16} cm^{-3} . Cette remarquable diminution de la concentration des liaisons pendantes, est attribuée à la saturation de ces liaisons par l'hydrogène. Ainsi, les propriétés de photoconduction réapparaissent et le dopage devient efficace.

I.1.1 Densité d'états

La bande de valence et la bande de conduction sont formées par des états étendus qui proviennent des niveaux d'énergie liant et antiliant respectivement. Pour les semiconducteurs amorphes, la présence des défauts engendre des états localisés.

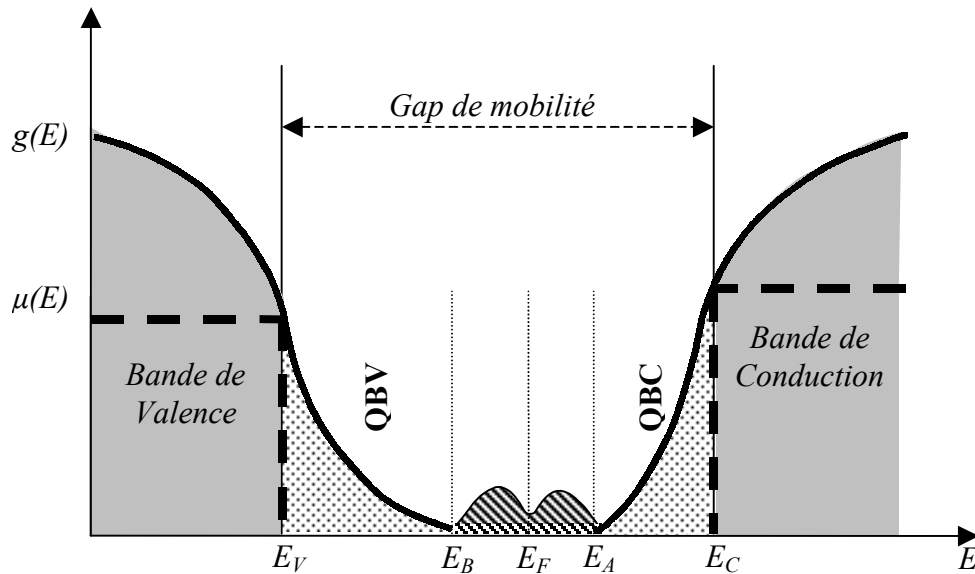


Fig.(I.1) : Modèle de Mott et Davis de la structure de bande d'un semiconducteur amorphe

La variation de la mobilité $\mu(E)$ est représentée par des tirets (---)

Ces états se situent dans la bande "interdite", Ils rendent difficile la définition de la bande interdite.

En 1966, Mott [1] introduit des seuils de mobilité à des énergies correspondant à la séparation entre états localisés et états étendus. La différence entre les énergies de seuils de mobilité donne la " bande interdite de mobilité " (gap de mobilité).

En 1970, Mott et Davis [2] proposent un modèle de densité d'états généralement admis (Fig I.1). Les états localisés sont alors distribués comme suit:

- Les états proches des bandes étendus - la bande de conduction et la bande de valence - sont attribués aux distorsions des angles de liaisons et de leurs longueurs dans le matériau. Ils sont décrits dans ce modèle comme étant des décroissances exponentielles.

Pour la queue de bande de valence (QBV):

$$g(E) = N_v \exp\left(-\frac{E - E_v}{KT_v}\right) \quad (I-1)$$

Pour la queue de bande de conduction (QBC):

$$g(E) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E}{KT_c}\right) \quad (I-2)$$

où : N_v et N_c représentent les densités d'états en E_v et E_c respectivement (Fig I.1). 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 .

- Les états profonds proches du milieu du gap de mobilité sont dus aux liaisons pendantes et aux impuretés.

I.1.2 Processus de conduction électrique

Dans ce rappel, nous citons les principaux mécanismes de conduction dans les semiconducteurs amorphes. Nous donnons les équations pour les électrons. Pour les trous les équations sont analogues.

Les électrons participant à la conduction peuvent occuper des états étendus (bande de conduction), des états localisés des queues de bande ou des états localisés des niveaux profonds. Il y a donc trois modes de conduction (Fig I-2):

- **Conduction dans les états étendus** : ce mode prédomine à haute température ($T > T_1$, autour de la température ambiante et plus), lorsque les électrons peuvent être excités dans la bande de conduction au-dessus du seuil de mobilité E_c . La conductivité est thermiquement activée :

$$\sigma_1(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (I-3)$$

L'énergie d'activation thermique de la conductivité E_a est caractéristique du matériau.

- Conduction dans les états localisés de la queue de bande de conduction : ce mode prédomine à moyenne température ($T_1 > T > T_2$), le transport se fait par sauts assistés par les phonons entre les états localisés de la queue de bande de conduction.

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

Où E_A représente le bas de la QBC.

- Conduction dans les états profonds (voisins du niveau de Fermi): d'après Mott [2], elle se fait par sauts à portée variable, l'expression de la conductivité est donnée par :

$$\sigma(T) = \sigma_3 \exp\left(-\frac{A}{T^4}\right) \quad (I-5)$$

Ce mode prédomine à très basse température.

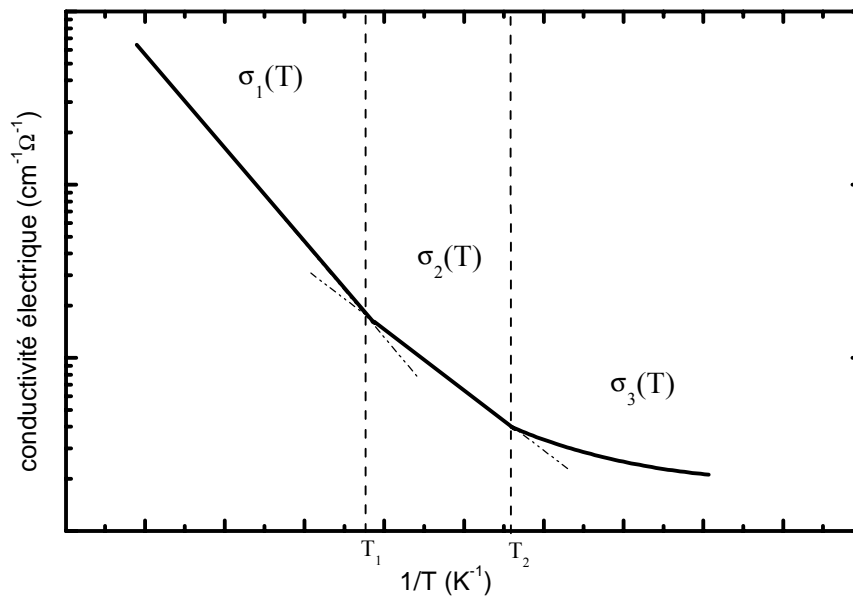


Fig.(I.2) : Conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température de mesure pour un semiconducteur amorphe

I.1.3 Propriétés optiques

Lorsque un semiconducteur amorphe est irradié par un faisceau lumineux de fréquence " ν ", d'énergie " $h\nu$ " (où h est la constante de Planck) et d'intensité " I_0 ", une partie de ce faisceau est réfléchi, une autre partie est absorbée et une autre est transmise. L'intensité de cette dernière " I " est donnée par la loi de Lambert-Bouguer:

$$I = (1-R) I_0 \exp(-\alpha d)$$

R étant le coefficient de réflexion.

d l'épaisseur de l'échantillon.

Et α le coefficient d'absorption optique.

L'absorption d'un photon se fait par l'excitation d'un électron d'un état à un autre état d'énergie plus grande. La différence entre les énergies de ces deux états est égale à l'énergie du photon absorbé " $h\nu$ ". Dans un semiconducteur amorphe, les états qu'un électron peut occuper, se situent dans trois domaines d'énergie de la distribution d'états: les états étendus, les queues de bandes et les niveaux profonds. Trois types de transition sont principalement responsables de l'absorption des photons:

- Des transitions entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

- Des transitions entre les états de la QBV et ceux de la bande de conduction, et des transitions entre les états de la bande de valence et ceux de la QBC.
- Des transitions entre les niveaux profonds et les états des bandes étendus.

Le type de transition prépondérant dépend de la gamme d'énergie du photon. La variation du coefficient d'absorption " α " en fonction de l'énergie des photons présente trois comportements différents et distincts (Fig I.3):

- Une zone de forte absorption (Zone I):

Les transitions dans cette zone ont lieu entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Dans cette zone le coefficient d'absorption " α " est décrit par l'équation de Tauc [3]:

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

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

- Queue exponentielle (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 " α " dépend fortement de la plus large des queues de bande exponentielles, ainsi il s'écrit comme [4]:

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

Où E_0 est le paramètre d'Urbach.

- Queue de faible absorption (Zone III):

Cette zone met en jeu des transitions entre les états localisés dans le gap de mobilité et les états étendus de la bande de valence ou de la bande de conduction. La densité de ces défauts N_d peut être estimée dans cette région du coefficient d'absorption.

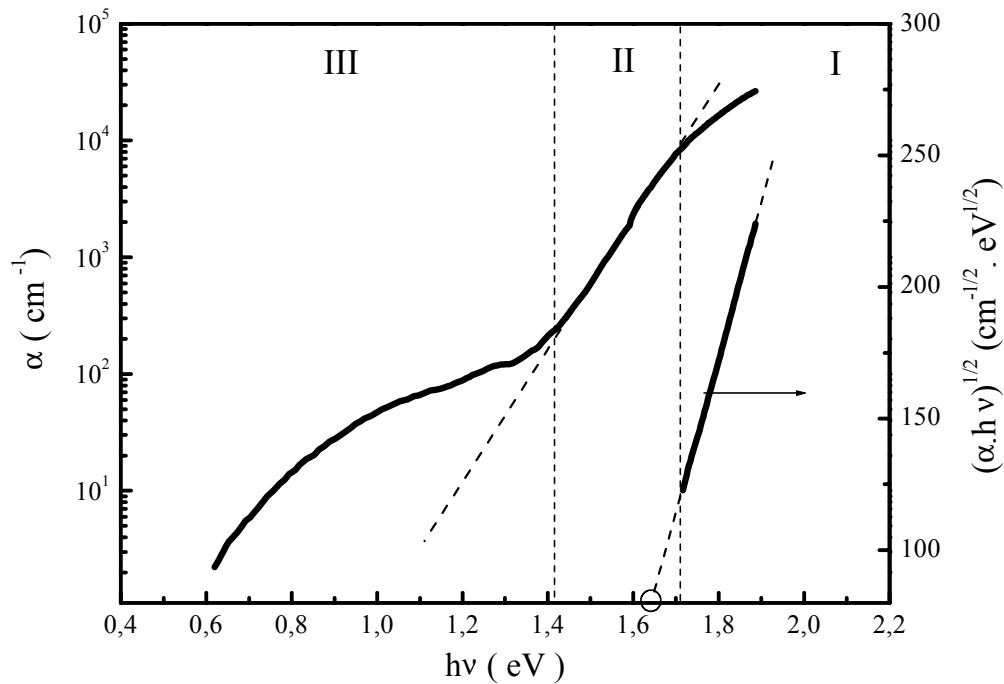


Fig.(I.3) : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ pour un semiconducteur amorphe ($a\text{-Si}$).

I.2 Le nitrure de silicium $a\text{-SiN}_x\text{:H}$

I.2.1 Densité d'états

Le modèle de distribution d'états de Mott et Davis [3] reste valable pour le nitrure de silicium. Les deux types de défauts: les liaisons pendantes et les distorsions de liaisons se manifestent par le prolongement de la bande de conduction et la bande de valence par une QBC et une QBV respectivement. Et les liaisons pendantes introduisent des niveaux profonds dans le gap.

La figure (I.4) représente l'évolution mesurée des bords de bandes et du niveau de Fermi en fonction de la composition du matériau [4]. Nous observons un élargissement du gap. Cela est dû au recul du maximum de la bande de valence en raison de la substitution des états profonds N_{2p_z} aux états Si_{3p} lorsque la concentration d'azote augmente. Selon Kärcher [4], au-delà d'un rapport N/Si de l'ordre 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.

La figure (I.5) représente des mesures de photo émission directe (XPS) et inverse (BIS) réalisées sur des couches de a-Si:H et de a-SiN_{1,4}:H [5]. Ces mesures ont permis d'évaluer les discontinuités des bords de bande de valence (1,2 eV) et de conduction (2,2 eV). Ces mesures reflètent également l'évolution de la forme des bords de bande entre le silicium amorphe hydrogéné et le nitrure de silicium amorphe hydrogéné.

I.2.2 Propriétés électriques

La conductivité électrique du nitrure de silicium amorphe hydrogéné a-SiN_x:H montre dans la représentation d'Arrhenius une partie linéaire [6-7]. Elle est donc activée thermiquement.

L'incorporation d'une faible concentration atomique d'azote (inférieure à quelque pourcents) dans le silicium amorphe hydrogéné, a pour effet d'augmenter sa conductivité sous obscurité et diminuer l'énergie d'activation de cette dernière, alors que la largeur du gap (de mobilité) reste pratiquement constante. Cet effet qui ressemble à un effet de dopage de type n a été observé aussi bien sur des matériaux préparés par décharge lumineuse [8-9] que par pulvérisation cathodique [10].

Pour expliquer cet effet, plusieurs suggestions sont faites. Kurata et al [6], trouvent que la plupart des atomes d'azote dans la matrice sont dans une coordinance trivalente. Ils proposent une petite concentration d'azote dans la coordinance tétravalente, ou dans un complexe d'azote qui agit comme donneur.

Robertson et al [6] considèrent qu'un atome d'azote dans la matrice du a-Si :H ne peut pas être entouré de quatre atomes de silicium car la longueur de la liaison n'est pas assez grande. Donc il ne peut agir en tant que donneur. Cependant ils suggèrent qu'un effet de dopage peut avoir lieu par l'incorporation de deux ou trois atomes d'hydrogène voisins.

Lorsque la concentration d'azote augmente, cet effet de dopage disparaît, la conductivité électrique chute. Watanabe et al [11] ont préparé le a-SiN_x :H par décharge lumineuse à partir d'un mélange de gaz SiH₄, N₂, H₂. Ils ont trouvé que la résistivité du matériau est maximale pour la composition de stœchiométrie. Lorsque le matériau devient plus riche en azote que le nitrure de silicium stœchiométrique (Si₃N₄), la résistivité diminue.

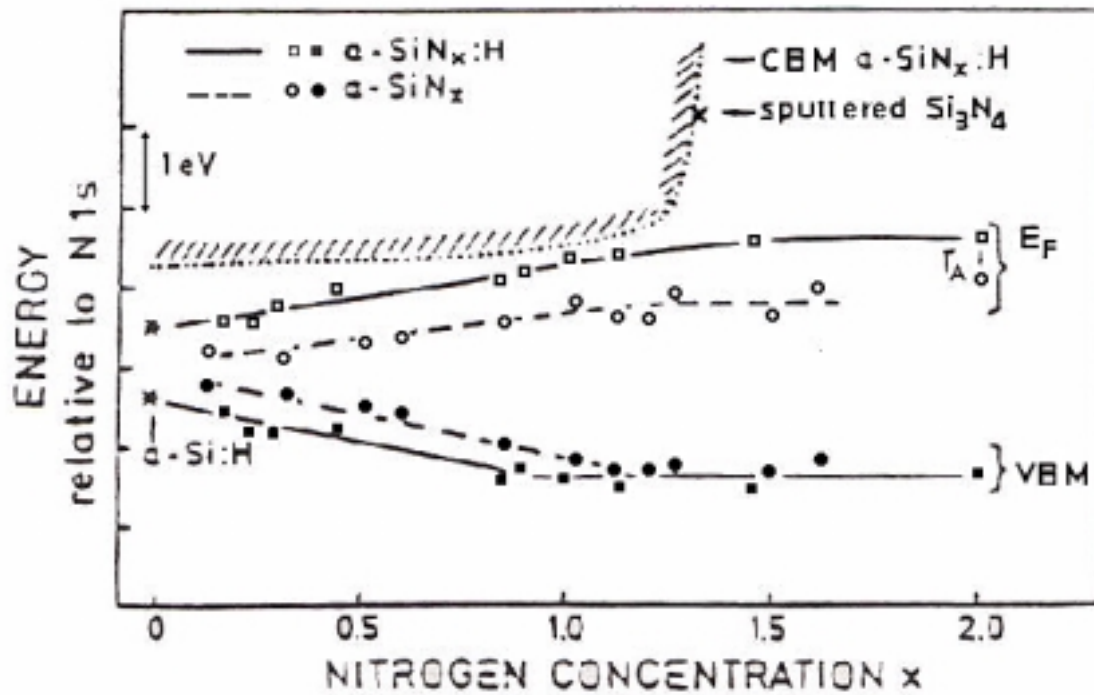


Fig.(I.4) : Évolution mesurée des bords de bandes et du niveau de Fermi en fonction de la composition chimique de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ [4].

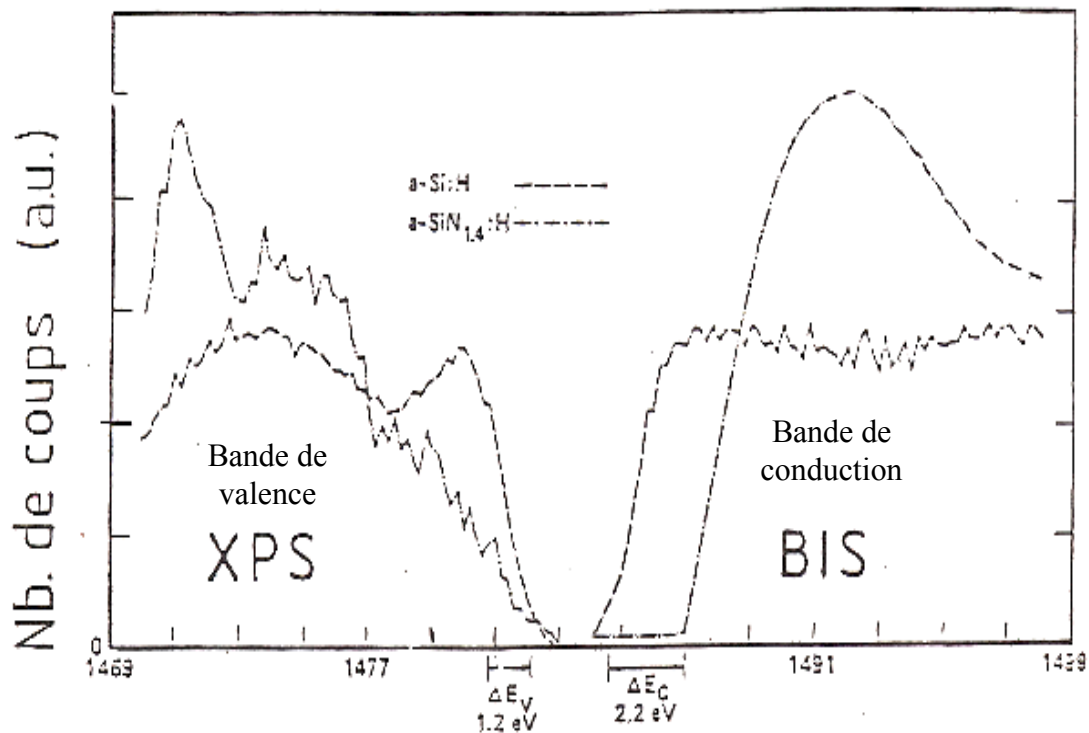


Fig.(I.5) : Spectres de photo-émission inverse (BIS) et directe (XPS) d'une couche de 25 \AA d'épaisseur de $a\text{-SiN}_{1.4}\text{:H}$ déposée sur du $a\text{-Si:H}$ [5].

I.2.3 Propriétés optiques

Lors de l'absorption des photons, le nitrure de silicium amorphe hydrogéné, comme le silicium amorphe hydrogéné, fait intervenir trois types de transitions. Chaque type de transition prédomine dans une gamme d'énergie particulière des photons incidents. Cela donne naissance à trois comportements différents du coefficient d'absorption " α " en fonction de l'énergie des photons (Fig I.6):

- La région haute énergie (A) est associée à des transitions entre états étendus de bande à bande. Le coefficient d'absorption " α " est donné par l'équation (I.6) dans le cas de bandes de forme parabolique. Si les bandes sont supposées avoir une forme linéaire en énergie, le coefficient d'absorption est donné par l'équation suivante [4]:

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

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 (B) 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 (C) est attribué 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 [4] 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 [4] (Fig I.6), le gap optique augmente vers 5.3 eV [12] (Fig I.7) et l'indice de réfraction statique chute vers 1,7 [11-13]. Le facteur de Tauc " B " diminue lors de l'augmentation de la concentration d'azote jusqu'à la composition du Si_3N_4 , par la suite, il augmente de nouveau.

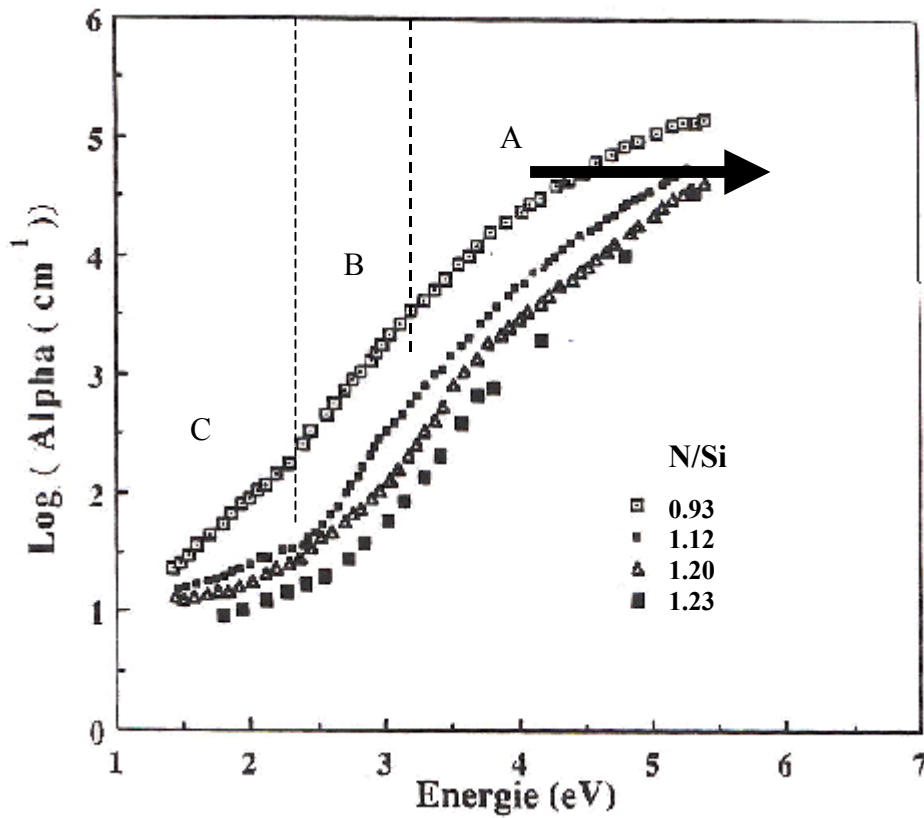


Fig.(I.6) : Coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ pour différentes concentrations d'azote [4].

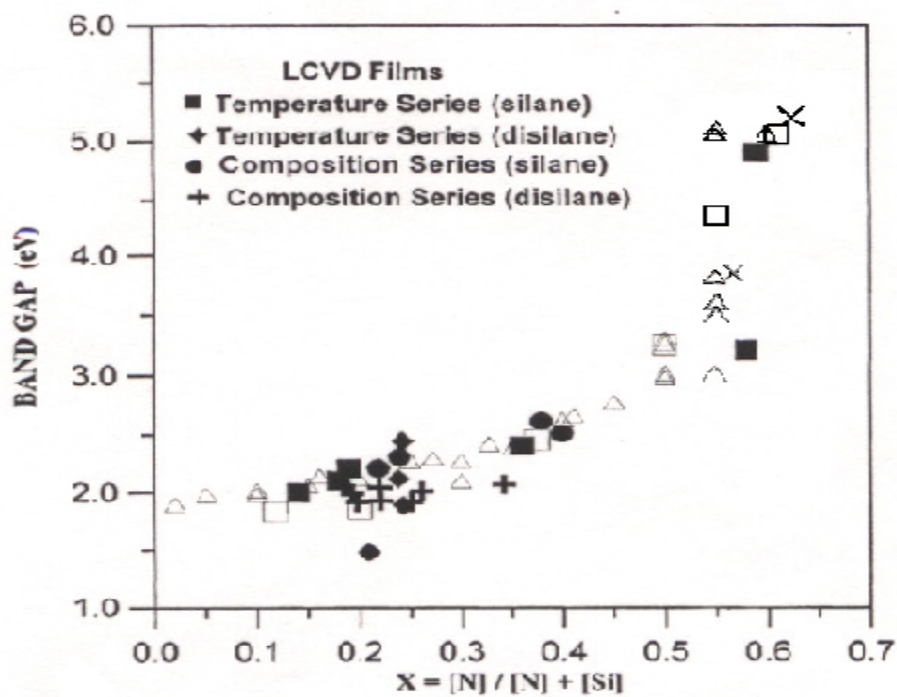


Fig.(I.7) : Gap optique en fonction du rapport $[\text{N}]/([\text{N}] + [\text{Si}])$ [12].

Searle et al [14] rapportent qu'il y a deux compositions critiques. La première à $\frac{N}{Si + N} = 0,3$. Elle marque la limite de domination de la forme tétravalente de l'azote dans la matrice. La deuxième à $\frac{N}{Si + N} = 0,5$. Elle vient juste avant la composition du stoechiométrique (Si_3N_4) ($\frac{N}{Si + N} = 0,57$). Au-delà de cette composition le gap optique augmente (Fig I.7).

1.2.4 La structure du matériau

Le nitrure de silicium existe sous deux formes cristallines désignées par α - Si_3N_4 et β - Si_3N_4 . Il a été montré que la structure cristalline dans les deux phases est hexagonale, et que la cellule de base est tétraédrique. La différence entre les deux phases se manifeste par une plus grande distorsion du tétraèdre en phase β par rapport à celui de la phase α [4].

Le nitrure de silicium amorphe (a - SiN_x) contient beaucoup de défauts de structure. L'incorporation de l'hydrogène permet de saturer les liaisons pendantes d'azote et de silicium. Il en résulte ainsi des liaisons Si-H et N-H en plus des liaisons Si-N, Si-Si et N-N [14,15].

Lucovsky et al [16] ont étudié les différentes configurations de la liaison Si-H dans des couches élaborées par décharge lumineuse avec des températures de dépôt T_d variant entre 50°C et 400°C. Ils ont noté que l'hydrogène se trouve essentiellement dans des configurations de type Si_3Si-H pour les hautes températures ($T_d > 300^\circ C$). Pour les plus basses températures ($50^\circ C < T_d < 300^\circ C$), l'hydrogène est lié sous forme de polysilane ou de groupements $(SiH_2)_n$. L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que les couches déposées à $T_d = 400^\circ C$ sont homogènes alors que la structure colonnaire domine dans les couches déposées à $T_d = 100^\circ C$.

Les liaisons N-H n'apparaissent qu'à partir d'un contenu d'azote dans le matériau de l'ordre de 40%. Cela est en accord avec une étude théorique qui prévoit qu'à faible concentration d'azote, l'hydrogène possède une préférence chimique à se lier avec le silicium, alors qu'à forte concentration il préfère se lier avec l'azote [15].

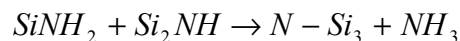
Tsu et al [17] ont étudié la structure des couches fabriquées par RPECVD (CVD assistée par un plasma éloigné) à partir des gaz SiH_4 et NH_3 à des températures de dépôt variant entre 50 et 550°C. Ils ont trouvé que les couches déposées à haute température sont stoechiométriques (Si_3N_4), alors que les couches déposées à basse température sont du "dimide de silicium" $Si(NH)_2$. La structure de ce dernier est en fait celle du SiO_2 avec la substitution de l'oxygène par le groupe NH. Les couches déposées à des températures

intermédiaires sont dans une solution solide de Si_3N_4 et $\text{Si}(\text{NH})_2$ comme l'oxynitride de silicium.

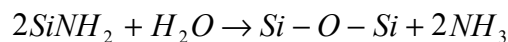
I.2.4.1 Stabilité du matériau

Narikawa et al [18] ont observé des liaisons de type NH_2 dans des couches déposées par décharge lumineuse micro-ondes à des températures variant entre la température ambiante et 350°C . L'étude par recuit a révélé que ces liaisons ont une excellente stabilité thermique. Ce résultat a été corroboré par plusieurs auteurs [4-19].

D'autres auteurs rapportent que les liaisons (NH_2) sont beaucoup moins stables. McCormick et al [13] ont étudié la stabilité thermique d'une couche de nitrure de silicium fabriquée par pulvérisation DC magnétron à une température de dépôt de 125°C . Sur le spectre d'évolution thermique de cette couche, ils ont observé un pic à 250°C . Ils l'ont attribué à l'exodiffusion de l'hydrogène de la couche à partir des liaisons NH_2 . Yin et al [20] rapportent que ces liaisons sont facilement supprimées du réseau soit thermiquement suivant la réaction :



soit par oxydation suivant la relation :



Cependant, pour montrer l'oxydation, il représente deux spectres d'absorption infrarouge de la même couche, le premier est pris immédiatement après le dépôt et l'autre est pris après 48 heures du dépôt. Sur ces mêmes spectres, on remarque que la bande d'absorption infrarouge associée au mode de vibration de balancement des liaisons NH_2 reste inchangée.

Banerji et al [19] ont réalisé des recuits sur des couches de nitrure de silicium déposé par CVD assistée par laser à partir des gaz SiH_4 et NH_3 . Ils ont observé que les liaisons SiH_2 dans un environnement riche d'azote sont plus stables thermiquement que les liaisons Si-H. Seule la composante d'absorption infrarouge à 2180 cm^{-1} associée à la configuration H_2SiN_2 persiste après un recuit à une température de 900°C . Bensouda [4] a observé le même phénomène sur des couches PECVD.

D'une façon générale, les liaisons Si-H sont plus stables dans le nitrure de silicium que dans le silicium amorphe hydrogéné [16].

I.2.4.2 Spectroscopie infrarouge

Lorsque un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique infrarouge, ce dernier provoque des vibrations moléculaires du matériau. Quand la fréquence du

rayonnement coïncide avec celle de l'un des modes de vibrations d'une liaison, la résonance apparaît, et la liaison vibre. Cela se traduit sur le spectre de transmission infrarouge par l'apparition d'une bande d'absorption à la fréquence de résonance.

I.2.4.2.1 Modes de vibration

Pour une liaison donnée, plusieurs modes de vibration sont possibles :

- L'étirement "stretching" : il y a variation de la longueur de la liaison;
- La déformation dans le plan "Rocking".
- Le balancement dans et hors du plan "bending in plan and bending out of plan".
- La torsion perpendiculaire au plan "twisting".

Pour chaque mode de vibration, la liaison vibre avec une fréquence donnée. Cette fréquence de vibration peut changer d'un environnement chimique de la liaison à un autre.

L'étude qualitative d'un spectre d'absorption infrarouge consiste à identifier les bandes d'absorption et à attribuer chacune un mode de vibration.

I.2.4.2.2 Le nitrure de silicium peu hydrogéné

Le spectre infrarouge du nitrure de silicium amorphe non hydrogéné $a\text{-SiN}_x$, obtenu par pulvérisation RF assisté d'un magnétron sans chauffage intentionnel des substrats présente une bande d'absorption autour de 845 cm^{-1} [21]. Dans le nitrure de silicium ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$) déposé par décomposition thermique en phase vapeur (CVD), la bande se trouve autour de 850 cm^{-1} [4]. Taft attribue cette bande à la vibration du réseau Si-N. Sasaki [4] a observé la même bande sur des couches de $a\text{-SiN}_x$ CVD ($x < 0.6$) mais déplacé à 800 cm^{-1} . Il explique ce déplacement de 850 cm^{-1} dans $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ vers 800 cm^{-1} dans $a\text{-SiN}_x$ ($x < 0.6$) par un changement dans l'environnement atomique autour des oscillateurs Si-N.

Notons que dans le nitrure de silicium CVD haute température, la teneur de l'hydrogène est inférieure à 5%. Dans les couches $a\text{-SiN}_x$ obtenues par pulvérisation RF assistée d'un champ magnétique, la teneur de l'hydrogène est inférieure à 1% [21].

I.2.4.2.3 Le nitrure de silicium amorphe hydrogéné

Le spectre infrarouge du nitrure de silicium amorphe hydrogéné montre en plus des liaisons Si-N, des modes de vibration dus aux liaisons Si-H et N-H. La vibration dans ces modes est localisée sur l'atome d'hydrogène. Car le déplacement de l'atome de silicium ou de l'atome d'azote est négligeable par rapport à celui de l'atome d'hydrogène.

Le mode de vibration d'étirement dans lequel l'atome d'hydrogène se déplace le long de la direction de la liaison Si-H ou N-H se manifeste à haute fréquence [22].

Le mode de vibration de balancement ou l'atome d'hydrogène se meut perpendiculairement à la liaison est observé à basse fréquence.

I.2.4.2.3.1 Les liaisons Si-H

On retrouve sur le spectre infrarouge du nitrure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiN_x:H) deux bandes, déjà observées sur les spectres du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) [22-23-24]. Ces deux bandes autour de 650 cm⁻¹ et 2000 cm⁻¹ sont dues aux vibrations des liaisons Si-H. Ces dernières sont les seules liaisons actives en infrarouge dans le a-Si:H.

La bande à 650 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation (Rocking, wagging) [8-22-23]. Elle est observée sur les spectres des échantillons contenant une faible concentration d'azote. Cette bande contribue faiblement aux spectres des échantillons proches de la composition de stœchiométrie ou plus riches en azote.

Z.Yin et al [25] ont décomposé le spectre d'absorption infrarouge entre 400 et 1500 cm⁻¹. Ils observent une absorption à 650 cm⁻¹. Cependant, le même spectre d'absorption infrarouge ne présente pas de bande à 2000 cm⁻¹ (due aux vibrations de la liaison Si-H). Après l'exodiffusion de l'hydrogène de la couche en question par recuit thermique à une température supérieure à 1000°C, la bande d'absorption à 650 cm⁻¹ reste inchangée. Ce qui les a poussé à proposer cette absorption aux vibrations de liaisons NSi₃ à la place de ceux de la liaison Si-H. W.R.Knolle et al [26] ont proposé que cette bande se déplace vers les hautes fréquences quand la concentration d'azote dans le matériau augmente comme celle à 2000 cm⁻¹.

La bande à 2000 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirements de la liaison Si-H [8-22-23]. Lorsque la concentration d'azote dans le matériau augmente, cette bande se déplace vers les hautes fréquences. W. R. Knolle et al [26] ont observé une augmentation linéaire de la fréquence d'absorption avec le rapport entre les concentrations d'azote et de silicium $\frac{N}{Si}$

($\frac{N}{Si} < 70\%$)

$$v_{Si-H} = 2018 + 193 \cdot \frac{N}{Si} \quad (I-9)$$

G. Lucovsky [27] a observé un comportement similaire de la fréquence de vibration des liaisons Si-H en fonction de la somme des électronégativités des éléments liés à l'atome de silicium pour plusieurs molécules contenant une liaison Si-H. Il a étendu cette analyse aux

liaisons Si-H dans les matériaux amorphes tel que: l'oxyde de silicium amorphe et le nitrure de silicium amorphe. En calculant l'électronégativité à partir des trois premiers proches voisins de l'unité Si-H, il obtient une corrélation entre cette dernière et la position du pic associé à la vibration d'étirement des liaisons Si-H.

La substitution d'un atome de silicium proche voisin de l'unité Si-H par un atome ou un groupe plus électronégatif - un atome d'azote dans le cas de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ -, fait que ce dernier attire le nuage électronique qui entoure l'atome de silicium de la liaison Si-H. La longueur de la liaison Si-H devient alors plus courte. Cette modification se traduit par l'augmentation de la fréquence de vibration d'étirement de la liaison Si-H.

Chayahara et al [10] ont préparé des couches de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ par CVD micro-ondes. Ils ont observé sur le spectre d'absorption infrarouge la bande à 2000 cm^{-1} attribuée au mode de vibrations d'étirement de la liaison Si-H (Fig I.8). Ils montrent sur ce spectre la présence de cinq pics d'absorption infrarouge. Ces auteurs se basent sur les résultats de Lucovsky [27] pour attribuer chaque pic à une configuration de la liaison Si-H (tableau I.1).

A partir d'une étude du mode de vibration local de la liaison Si-H, Bustarret et al [28] ont montré que cette bande d'absorption peut être décomposée sur toute la gamme de la composition chimique du nitrure de silicium amorphe ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$), par la somme de six gaussiennes. Chaque gaussienne est associée à une configuration particulière déduite à partir d'un calcul de charge atomique permanente (tableau I.1)

Une raie à 2260 cm^{-1} a été observée sur des couches de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ PECVD déposées à faible température ($T < 185^\circ\text{C}$), elle est attribuée aux vibrations d'étirement des liaisons Si-H dans la configuration $\text{H}_3\text{Si-N}$ [4].

Le mode de vibration de balancement de la liaison Si-H dans les configurations $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ et Si-SiH_3 a été observée aux fréquences de vibration voisines de 890 cm^{-1} et 845 cm^{-1} respectivement. La contribution de ce mode de vibration au spectre infrarouge de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ est masquée par la présence du mode de vibration d'étirement de la liaison Si-N. En effet la liaison Si-N vibre à une fréquence comprise entre 840 et 900 cm^{-1} .

I.2.4.2.3.2 Les liaisons N-H

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

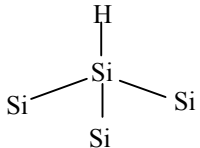
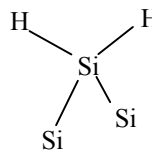
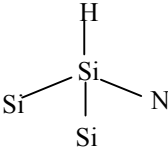
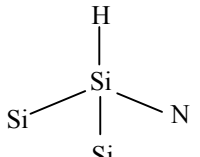
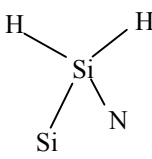
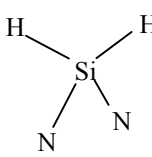
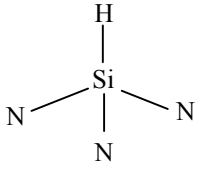
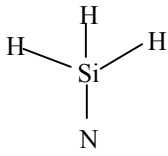
	Configuration	Fréquence (cm^{-1}) Réf: [28]	FWHM (cm^{-1}) Réf: [28]	K (10^{19}cm^{-1}) Réf: [28]	Fréquence (cm^{-1}) Réf: [10]
HSiSi ₃		2005	95	7	2000
H ₂ SiSi ₂		2065	105	11	2090
HSiNSi ₂		2082	100	17	2090
HSiN ₂ Si		2140	105	11	2130
H ₂ SiNSi					
H ₂ SiN ₂		2175	80	40	2180
HSiN ₃		2220	125	20	2220
H ₃ SiN		2265 Réf [4]			

Tableau (I.1) La fréquence de vibration d'étirement, la largeur à mi-hauteur typique "FWHM" des bandes et les facteurs de calibration associés "K" sont donnés en fonction des différentes configurations de la liaison Si-H.

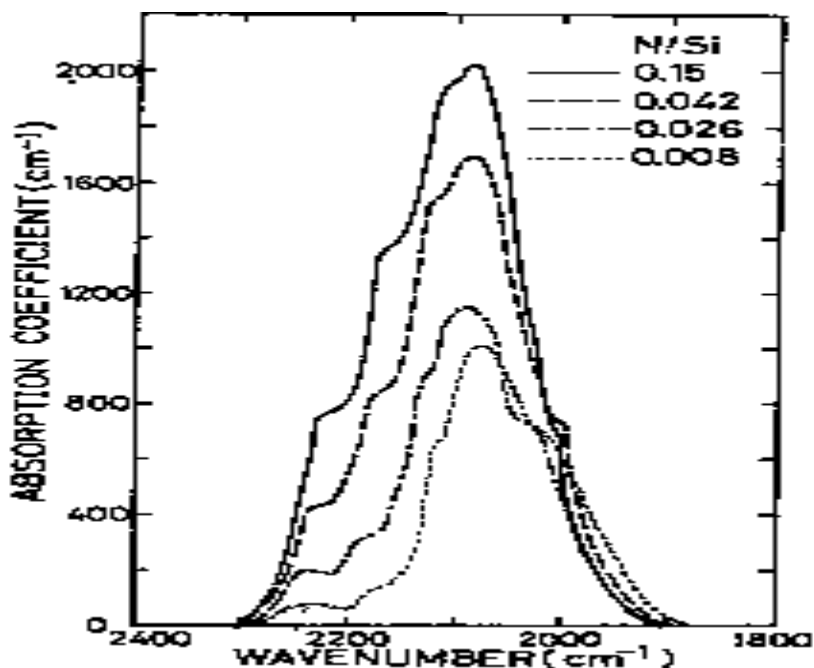


Fig.(I.8) : Bandes d'absorption infrarouge liées à la vibration d'étirement des liaisons Si-H [10].

On trouve le mode de vibration d'étirement des liaisons N-H aux environs de 3330 cm^{-1} . Narikawa et al [18] ont observé un épaulement de cette bande à environ 3450 cm^{-1} . Ils ont montré que le mode de vibration d'étirement de la liaison N-H du groupe Si-NH_2 , en est responsable. Le mode de vibration bending de cette liaison dans cette configuration apparaît à 1540 cm^{-1} .

Les modes de vibrations de déformation (Wagging, Rocking) de la liaison N-H -y compris ceux du groupe Si-NH_2 - apparaissent dans une bande d'absorption à 1175 cm^{-1} [18].

Dans la figure (I.11) nous représentons les différents modes de vibration de l'unité NH_2 , et les fréquences qui leurs sont associées.

I.2.4.2.3.3 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 cm^{-1} et l'autre moins large située entre 430 et 495 cm^{-1} .

La bande entre 430 et 495 cm^{-1} est due aux vibrations d'étirement symétrique de la liaison Si-N dite "breathing". En principe, ce mode de vibration n'est pas actif en infrarouge. Il ne fait pas intervenir un changement du moment dipolaire du groupe NSi_3 pendant la vibration. La vibration est symétrique par rapport au centre de symétrie du groupe NSi_3 . Cependant, du fait de la distorsion locale du site, le groupe NSi_3 ne possède plus un centre de symétrie. Ce mode de vibration devient alors actif en infrarouge.

La bande entre 800 et 900 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'étirement antisymétrique de la liaison Si-N. Cette liaison peut être dans plusieurs configurations chimiques. La fréquence de vibration de la liaison Si-N change d'une configuration à l'autre.

Tsu et al [17], dans une étude sur le $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ préparé par la technique RPECVD (CVD assistée par un plasma éloigné) à partir des gaz NH_3 et SiH_4 , ont montré que la fréquence de la bande Si-N diminue d'une façon monotone de 880 cm^{-1} environ à 835 cm^{-1} , quand la température de dépôt augmente de 50 à 550 °C (Fig I.9).

La fréquence de vibration de la liaison Si-N de ces mêmes couches augmente avec la concentration d'hydrogène. Ceci parce que plus la température de dépôt est grande, plus l'hydrogène est difficilement retenu par le matériau.

Les mêmes auteurs ont déposé des couches en utilisant du ND_3 au lieu du NH_3 . Les spectres d'absorption infrarouge de ces couches montrent des bandes d'absorption liées aux vibrations d'étirement et de balancement de la liaison N-D à 2475 et 970 cm^{-1} respectivement et n'affichent aucune absorption associée aux liaisons N-H. Ils ont trouvé que la position de la bande Si-N est légèrement inférieure - de 10 cm^{-1} - à celle des couches déposées à partir du NH_3 . Ils ont expliqué cela par le fait que l'atome d'hydrogène et celui de deutérium se déplacent, avec une bonne approximation, d'une façon rigide avec l'atome d'azote.

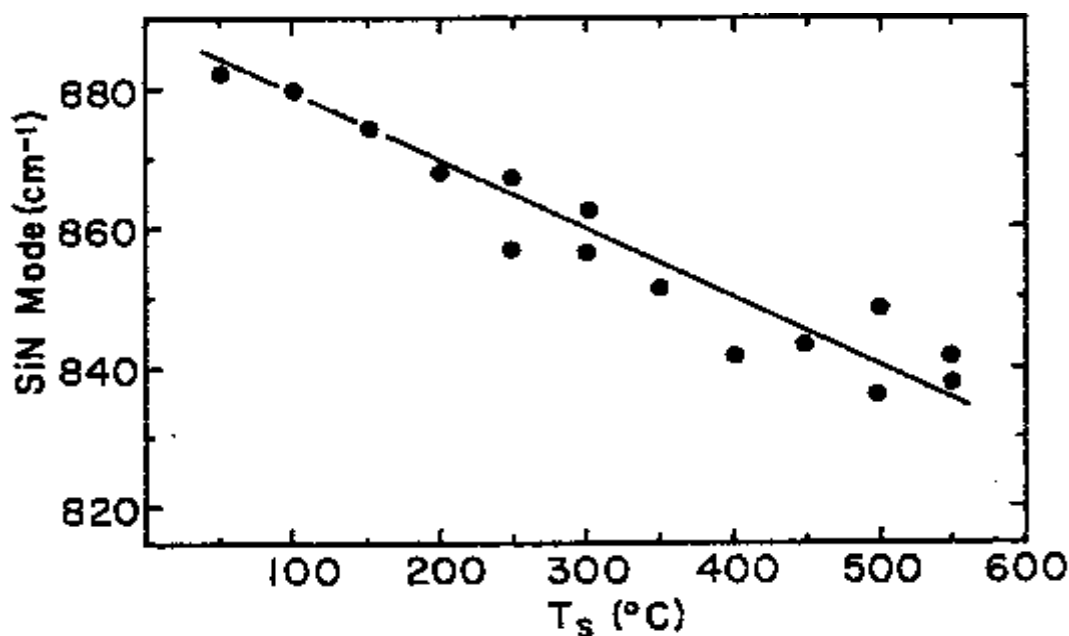


Fig.(I.9) : La fréquence de vibration de la liaison Si-N en fonction de la température de dépôt [17]

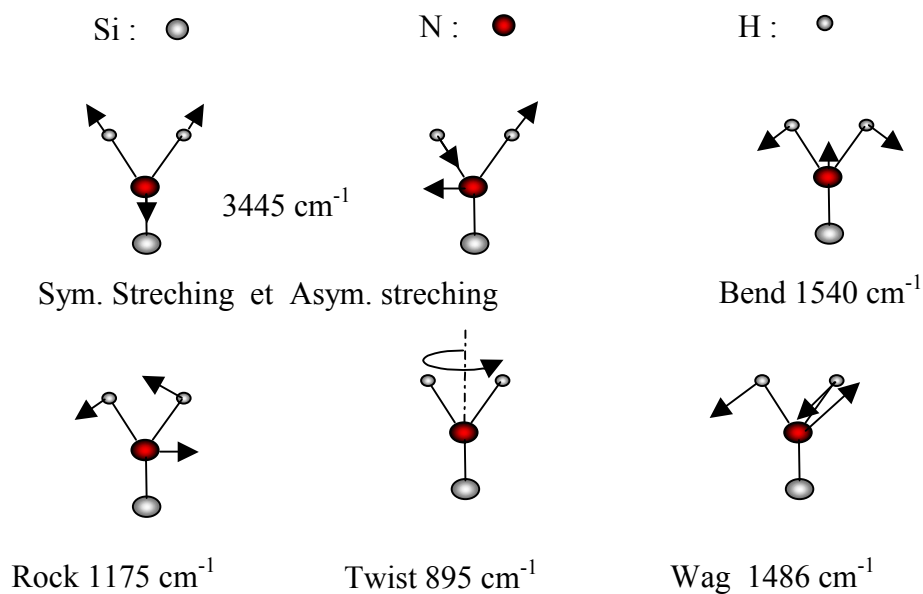


Fig.(I.10) : Les différents modes de vibration de la liaison N-H et les fréquences associées dans la configuration Si- NH₂.

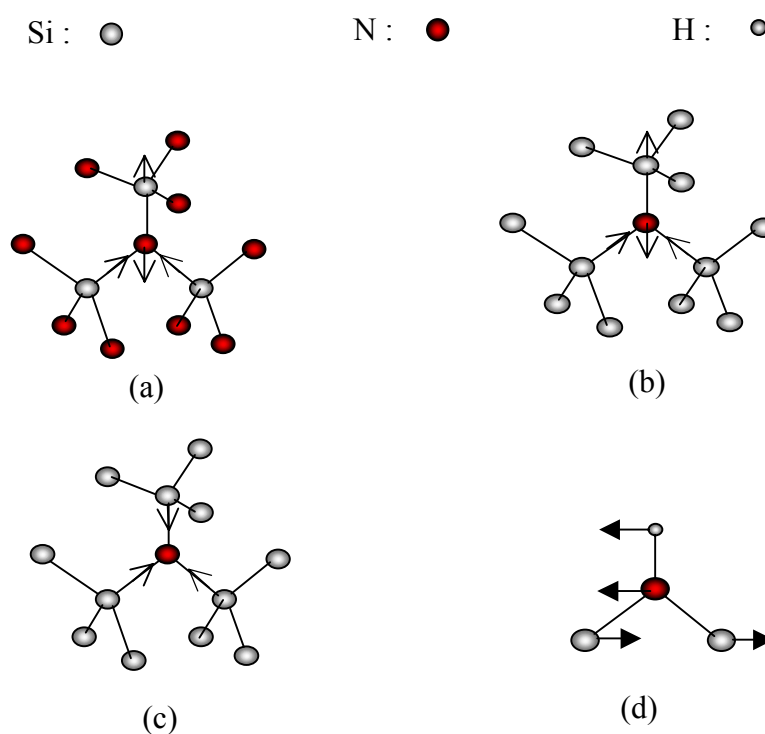


Fig.(I.11) : Configurations de la liaison Si-N et modes de vibration.

- (a) Étirement asymétrique en configuration NSiN_3 (840 cm^{-1}).
 (b) Étirement asymétrique en configuration NSiSi_3 (790 cm^{-1}).
 (c) Étirement symétrique en configuration NSiSi_3 (495 cm^{-1}).
 (d) Étirement asymétrique en configuration SiNHSi (960 cm^{-1}).

L'atome de deutérium est plus lourd que celui de l'hydrogène, ce qui fait que le remplacement de l'hydrogène par le deutérium diminue la fréquence de vibration des liaisons Si-N de configuration Si-NH-Si (fig I.10). Ils concluent donc que l'hydrogène contribue dans le déplacement de la bande Si-N.

Lucovsky et al [23-24] ont étudié des couches déposées par décharge lumineuse à partir des gaz SiH₄ et NH₃ à des températures de dépôt de 100°C et 400°C. Ils ont observé sur les couches déposées à 100°C deux modes de vibration à 875 cm⁻¹ et 790 cm⁻¹. La vibration à 875 cm⁻¹ est identique à celle observée sur les échantillons amorphes de nitrure de silicium a-Si₃N₄. Quant à celle de 790 cm⁻¹, Lucovsky, par des calculs théoriques utilisant la méthode des amas de taille intermédiaire, a montré que la liaison Si-N vibrant à cette fréquence est en site NSiSi₃. Les couches déposées à 400°C montrent une seule raie à 840 cm⁻¹. D'après Lucovsky, la substitution d'un atome de silicium premier voisin de la liaison Si-N du site NSiSi₃ par un atome d'hydrogène déplace la raie de 790 à 840 cm⁻¹.

Hasegawa et al [29] ont montré par des calculs théoriques que l'incorporation de l'hydrogène dans la configuration Si(Si_{4-n}N_n) pour donner des liaisons H-Si(Si_{3-n}N_n) engendre une augmentation de la fréquence de vibration de la liaison Si-N. Cette augmentation est beaucoup plus faible que le déplacement prédit par Lucovsky [23-24]. Elle est de 1 à 15 cm⁻¹. Ces mêmes auteurs ont trouvé que la fréquence de vibration de la liaison Si-N de configuration Si-NH-Si est considérablement élevée devant celle des liaisons de la configuration NSi₃. Elle est de l'ordre de 929 cm⁻¹. Ils ont affecté à la liaison Si-N trois fréquences de vibration possibles à 790 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ et 960 cm⁻¹. Les deux dernières sont dues respectivement aux configurations NSi₃ et Si-NH-Si. (Fig I.11).

Ono et al [30] ont étudié la configuration de la liaison d'azote responsable du pic à 960 cm⁻¹ dans l'oxynitrure de silicium en utilisant la photo-émission de rayons x. Ils attribuent le pic d'absorption infrarouge à 960 cm⁻¹ à la configuration ≡Si-N-Si≡. De ce fait ils confortent la conclusion d'Hasegawa [29].

Banerji et al [19] ont attribué les raies à 790 cm⁻¹, 840 cm⁻¹, 960 cm⁻¹ et 1020 cm⁻¹ respectivement aux configurations: NSiSi₃, NSiN₃, Si-NH-Si et H-SiN₃ (fig I.6). Cette dernière configuration devrait se manifester aussi par la vibration d'étirement de la liaison Si-H à 2220 cm⁻¹. Cependant après un recuit d'une couche de a-SiN_x:H à 900°C, l'intensité du pic à 1020 cm⁻¹ augmente et la composante à 2220 cm⁻¹ disparaît. D'autre part le site H-SiN₃ est le résultat de la substitution de l'atome Si premier voisin de la liaison Si-N du site Si-SiN₃ par un atome d'hydrogène, ce site se manifeste par une absorption entre 790 cm⁻¹ et 840 cm⁻¹. D'après Hasegawa et al [29] - comme nous l'avons cité plus haut -, cette substitution engendre

un déplacement de la raie beaucoup plus faible que le déplacement observé entre les deux absorptions $790, 840 \text{ cm}^{-1}$ et 1020 cm^{-1} . L'absorption à 1020 cm^{-1} ne peut être donc attribuée à la configuration H-SiN₃ de la liaison Si-N.

I.2.5 Applications du nitrure de silicium

Les applications du nitrure de silicium dans l'industrie, notamment l'industrie microélectronique, sont diverses. On peut en citer quelques unes représentant les propriétés d'isolation électrique. Le matériau est donc considéré comme un diélectrique.

Ces propriétés d'isolation électrique font qu'il est utilisé comme isolant de grille dans les TFT (Thin Films Transistors) [31-35] et comme isolant d'inter niveau dans les circuits microélectroniques [34-35]. Dans les dispositifs à mémoire non volatile Métal-NitrureCVD-Oxyde-Semiconducteur (MNOS), nous rencontrons le nitrure de silicium en tant qu'élément de mémoire. Cette application exige la présence dans le matériau d'une quantité de pièges de volume qui jouent le rôle de centres de mémoire, d'où l'utilisation du nitrure de silicium CVD [4-32]. Il est utilisé également du fait de ses propriétés électriques, mécaniques et optiques comme barrière à la diffusion, couche de passivation, couche anti-réflexion, masque d'oxydation, etc [31-36].

L'avantage que confère ce matériau est aussi d'ordre technique, car son utilisation peut se faire dans une technologie intégrée et à basse température.

Chapitre II

METHODES DE DEPOT

II Méthodes de dépôt

II.1 Rappel sur les techniques de dépôt

Les méthodes ou les procédés de dépôt du silicium et ses alliages en couches minces sont divers. Les propriétés du matériau obtenu dépendent fortement de la méthode et des conditions de dépôt. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients, liés à la qualité du matériau obtenu d'une part et sa mise en œuvre parfois coûteuse, d'autre part.

Généralement, les chercheurs orientent leurs travaux afin d'améliorer certaines qualités du matériau et les conditions d'élaboration en vue d'une application particulière. Ceci les amènent, pour chaque technique, à optimiser les paramètres de dépôt, et parfois même à modifier le groupe de dépôt.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques techniques de dépôt parmi les plus importantes.

II.1.1 Évaporation sous vide

Le principe de cette technique est d'évaporer du silicium sous vide. Généralement, le matériau à évaporer est sous forme de grains obtenus par broyage de silicium cristallin ou électronique (utilisé pour la croissance du silicium cristallin). L'évaporation se fait par l'intermédiaire d'un canon à électrons [37] ou à l'aide d'un laser puissant [38].

L'hydrogénation du matériau se fait pendant le dépôt par incorporation d'hydrogène atomique [39]. Elle peut se faire aussi après dépôt en exposant la couche à un plasma d'hydrogène [40].

II.1.2 Décomposition des gaz

Cette méthode consiste à décomposer un gaz porteur de silicium pour produire des espèces qui réagissent entre elles. Le dépôt de ces espèces forme une couche mince du matériau.

Le Silane est le gaz le plus utilisé du fait de la qualité des couches de silicium amorphe hydrogéné obtenues. Pour déposer du nitrure de silicium, on ajoute de l'ammoniac ou de l'azote moléculaire.

Les variantes de cette méthode sont liées au nombre des processus de décomposition utilisés. L'appellation de chacune rappelle le processus utilisé.

II.1.2.1 Décomposition thermique à basse pression

Cette technique est appelée « Low Pressure Chemical Vapor Deposition » (LPCVD). Elle consiste à injecter les gaz dans un four porté à une température supérieure à 550°C. Cette température est suffisante pour décomposer les gaz. Les espèces en résultants se déposent sur le substrat pour former le matériau.

Les principaux inconvénients de cette technique sont :

- les températures requises sont relativement élevées.
- la vitesse de dépôt est faible, elle ne dépasse pas 3 Å/sec.

En gardant l'énergie thermique comme moyen de décomposition, d'autres techniques ont été développées pour remédier à certains de ces inconvénients.

II.1.2.2 Décomposition thermique à pression élevée (SAPCVD) [41]

Elle est nommée " sub atmospheric pressure CVD " (SAPCVD), elle a été mise au point pour augmenter la vitesse de dépôt. Son principe est identique à celui de LPCVD, seulement dans cette technique on travaille à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar.

Sous certaines conditions, la vitesse de dépôt de cette technique peut atteindre 40 Å/sec.

II.1.2.3 Décomposition par un filament chaud (HWCVD) [42]

Cette technique est appelée " Hot Wire-CVD" (HWCVD) ou "Hot filament-CVD" (HFCVD). Elle est simple à mettre au point. Les molécules de gaz sources sont dissociées par un filament chaud (généralement du tungstène), ou par effet catalytique du filament. Certains auteurs, du fait de l'effet catalytique du filament, appellent cette technique: Catalytic-CVD. Après la décomposition, les atomes réagissent entre eux et se lient pour former des radicaux qui se déposent sur le substrat.

Cette technique permet de déposer des couches de silicium amorphe hydrogéné et de nitrure de silicium avec des vitesses de dépôt relativement grandes 17 Å/sec et à des températures de dépôt comprises entre 230°C et 450°C.

Parmi les avantages de cette technique: la possibilité de faire la post-hydrogénation dans le même réacteur.

Ses principaux inconvénients sont:

- Les substrats sont chauffés par rayonnement du filament. La température de dépôt ne peut être en deçà de la gamme 200-300°C.
- Les atomes de gaz réagissant avec la surface du filament peuvent modifier ses propriétés catalytiques donc influencer sur la reproductibilité du matériau.

II.1.2.4 Décomposition plasma

Elle est nommée "Plasma Enhanced-CVD" (PECVD) ou "Glow Discharge-CVD" (GDCVD). Dans cette technique, l'énergie du plasma remplace l'énergie thermique pour générer les espèces qui se déposent sur le substrat. Le plasma peut être entretenu par un couplage inductif ou par un couplage capacitif. Généralement, la fréquence du plasma est de 13.56 MHz. Dans le but d'améliorer la technique, d'autres fréquences ont été utilisées: 50 KHz [4], 70-80 MHz [41]. Le matériau déposé par cette technique se caractérise par une faible densité de défauts.

II.1.2.5 CVD assistée par un plasma éloigné (RPECVD) [17]

Le principe de cette technique consiste à exciter un gaz ou un mélange de gaz par un plasma RF loin des substrats, puis transporter les espèces en résultant pour les mélanger avec du silane neutre. Enfin, la couche est formée par une réaction CVD sur les substrats chauffés. Dans cette technique la couche ne subit pas le bombardement des ions du plasma pendant sa croissance. Cependant, les vitesses de dépôt atteintes par cette technique sont relativement faibles, de l'ordre de 0.1 à 0.5 Å/Sec

II.1.2.6 CVD assistée par lumière (Photo assisted CVD) [12,19]

Dans cette technique la décomposition des gaz se fait par l'énergie de la lumière. Elle est utilisée surtout pour les dépôts à faible température. Plusieurs sources de lumière comme la lampe de mercure à haute pression [41], le laser [12, 19] la radiation synchrotron et plusieurs gaz comme SiH₄, Si₂H₆, NH₃, [12, 19] SiH₂F₂ et SiCl₄ ont été utilisés,

II.1.3 Techniques de pulvérisation

Ces techniques ont pour principe d'arracher des atomes d'une cible solide par l'intermédiaire de son bombardement avec des ions d'énergie suffisante. Le bombardement se fait généralement par des ions argon. La façon de créer les ions différencie une technique d'une autre.

II.1.3.1 Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans cette technique, les ions d'argon sont créés dans un canon à ions dirigé sur la surface de la cible solide le faisceau d'ions pulvérise cette dernière. Les atomes ou les amas d'atomes sont ainsi arrachés et se déposent ensuite sur le substrat pour former la couche.

Les paramètres importants pour le contrôle du dépôt et de la cible sont: l'énergie et l'angle d'incidence du faisceau d'ions ainsi que la position et l'angle de déposition des substrats.

L'obtention d'un matériau de bonne qualité nécessite sa préparation à faible vitesse de dépôt ($< 2 \text{ \AA} / \text{sec}$) [43].

L'hydrogénation du matériau se fait par l'injection de l'hydrogène moléculaire lors du dépôt.

II.1.3.2 Pulvérisation plasma

Dans ces techniques les ions d'argon sont produits dans un plasma entretenu par un couplage capacitif. La cible à pulvériser constitue l'une des armatures.

On distingue deux techniques de pulvérisation : Pulvérisation RF et Pulvérisation DC selon que le champ électrique est variable ou continu dans le temps.

L'hydrogénation se fait par injection d'hydrogène lors de la pulvérisation. Ainsi l'hydrogène se mélange aux gaz du plasma. Il sera retenu par la suite dans le dépôt.

Pour déposer du nitrure de silicium on pulvérise une cible de silicium dans un plasma de mélange: Ar, H₂, N₂ (Azote moléculaire) ou NH₃ (Ammoniac).

II.1.3.3 Pulvérisation RF

Dans cette technique, le maintien du plasma se fait par l'application d'une tension en radio fréquence entre la cible et une électrode de référence. Elle est surtout utilisée pour pulvériser des matériaux diélectriques, du fait qu'ils ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions de bombardement.

Les vitesses de dépôt atteintes par cette technique sont relativement faibles (de $1 \text{ \AA} / \text{sec}$ à $3 \text{ \AA} / \text{sec}$).

II.1.3.4 Pulvérisation RF assistée d'un champ magnétique

Dans cette technique on superpose un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique au voisinage de la surface de la cible. Pour cela, on utilise un magnétron (Fig II.1) d'où l'appellation de la technique " RF magnétron sputtering". Dans cette configuration, la trajectoire des électrons est une cycloïde. Par conséquent, la densité des électrons au voisinage de la cible et le taux d'ionisation augmentent. Le rendement de la pulvérisation, auquel la vitesse de dépôt est directement liée, se trouve ainsi augmenté. La polarisation alternative appliquée fait que pendant l'alternance négative les électrons sont accélérés pour bombarder la couche et pendant l'alternance positive, la couche est bombardée par les ions positifs (re-pulvérisation). Cela entraîne des défauts supplémentaires dans le matériau et le rend plus rugueux [44]. L'obtention d'un matériau de bonne qualité nécessite la réduction du phénomène de re-pulvérisation par la réduction de la puissance électrique. Ce qui rend cette technique relativement lente (vitesse de dépôt entre $3 \text{ \AA} / \text{sec}$ et $5 \text{ \AA} / \text{sec}$).

II.1.3.5 Pulvérisation en continu (pulvérisation DC) [45,46]

Elle est utilisée généralement pour pulvériser des cibles de matériaux conducteurs du fait de leur capacité à écouler les charges électriques qui s'accablent sur leur surface. Pour les semiconducteurs la technique est considérée comme très lente.

L'addition d'un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique (Fig II.1), rend la pulvérisation DC plus efficace. La pulvérisation DC assistée d'un champ magnétique est classée parmi les techniques rapides (elle peut atteindre une vitesse de dépôt de 30 Å/sec).

La tension appliquée à la cible est continue, le phénomène de re-pulvérisation se trouve réduit considérablement.

C'est la technique utilisée dans notre travail. Elle sera détaillée plus loin.

Les techniques de pulvérisation offrent des avantages qu'on peut citer succinctement ci-après:

- 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 [31-32-33].
- Le contrôle séparé des gaz injectés dans la chambre de pulvérisation. C'est un avantage certain pour découpler les sources chimiques composant le matériau.
- Cet avantage concerne aussi le dopage du matériau.
- La possibilité de dépôt en grande surface.

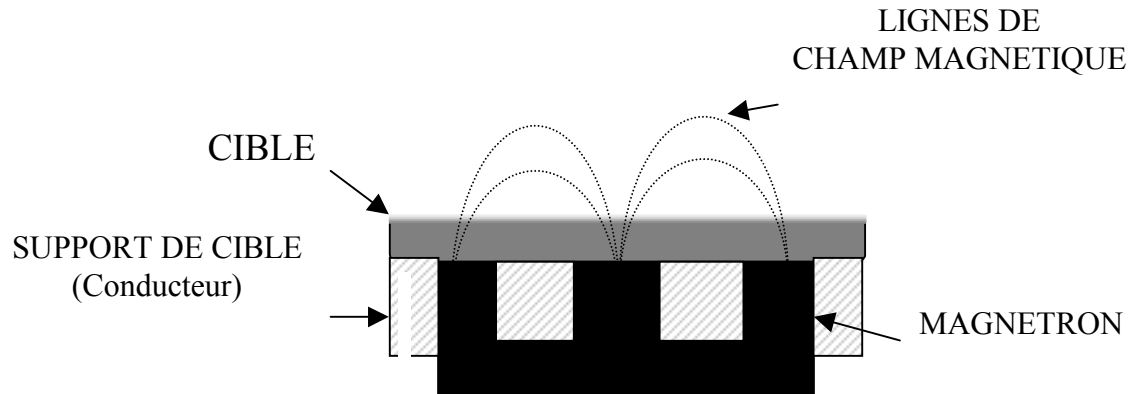


Fig.(II.1): Exemple de disposition du magnétron et du champ magnétique (planar magnetron)

II.2 PULVERISATION DC ASSISTEE D'UN MAGNETRON [45,46]

La pulvérisation DC magnetron 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.

II.2.1 Le plasma

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 par l'application d'un champ électrique. Dans notre technique, ce champ est constant.

Lorsqu'un gaz est soumis à une décharge électrique, les collisions entre les électrons libres et les atomes du gaz provoquent leur ionisation. 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 d'ionisation.

Une densité d'électrons minimale est nécessaire pour maintenir le plasma. A cette densité minimale d'électrons correspond une pression de gaz de pulvérisation minimale en dessous de laquelle le plasma ne s'enclenche pas. Pour chaque pression existe une tension de polarisation de la cathode minimale, à partir de laquelle le maintien du plasma est assuré.

II.2.2 Aspect général

Généralement la décharge est appliquée entre deux électrodes planes séparées par une distance "D". Dans cette configuration, l'espace inter électrodes se divise en trois zones (Fig II.2).

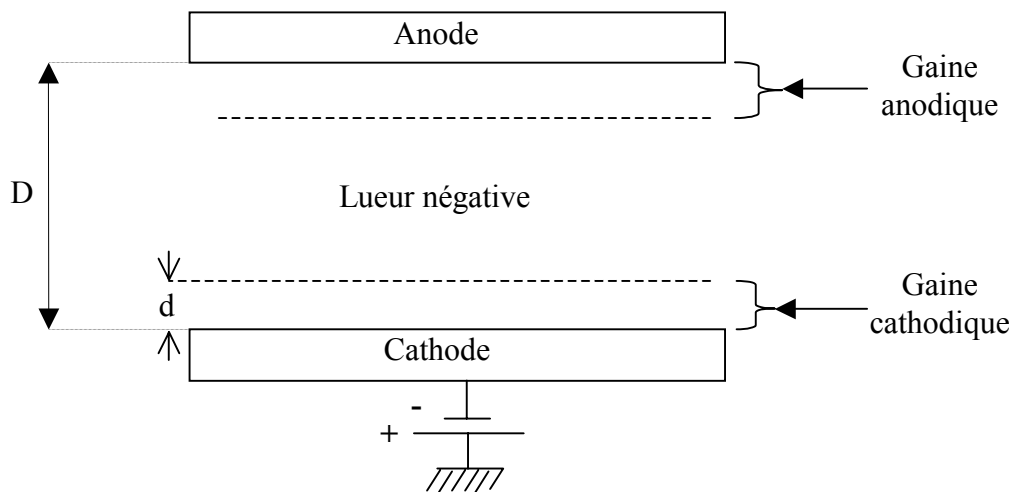


Fig.(II.2): Aspect général des zones de la décharge.

II.2.2.1 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 plus grande partie du potentiel appliqué. Son épaisseur "d" est la distance moyenne traversée par un électron sans subir une collision 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 inter électrodes est inférieure à l'épaisseur de cette zone. Cette dernière est donnée, dans le cas des faibles pressions par l'équation de Child-Langmuir [47] :

$$d^2 = \frac{4 \varepsilon_0}{9 J} \left(\frac{2 q}{m} \right)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{3}{2}}$$

Où ε_0 : Permittivité du vide.

J : Densité de courant due aux ions, elle est liée aux pressions de gaz injectés.

m : Masse des ions incidents.

V : Potentiel appliqué à la cathode.

q : Charge électrique élémentaire.

II.2.2.2 Lueur négative

C'est la zone centrale de la décharge dans laquelle les électrons entrent en collision avec les atomes de gaz. Les photons émis par certaines espèces du plasma lors de leur relaxation rendent cette zone très lumineuse. Cette luminosité diminue en se rapprochant de l'anode.

Cela peut être expliqué par la diminution du champ électrique lorsque on s'éloigne de la cathode. La couleur de la lueur est caractéristique des gaz utilisés et les espèces présentes dans le plasma.

II.2.2.3 Gaine anodique (ou espace sombre anodique)

L'épaisseur de cet espace sombre n'est pas facile à évaluer, car la luminosité de la lueur diminue d'une façon continue en se rapprochant de l'anode. Cette région dépend beaucoup des conditions de travail. Si l'anode est électriquement isolée (elle n'est plus appelée anode, nous l'appellerons porte-substrat), Sous l'effet du bombardement des électrons et des ions, elle acquiert un potentiel négatif du fait que la mobilité des électrons est très supérieure à celle des ions. Après cela, les électrons seront repoussés et les ions attirés de façon à équilibrer les courants ionique et électronique. Le potentiel du porte-substrat pour lequel cet équilibre est atteint s'appelle " potentiel flottant ".

Si par contre le porte-substrat est relié 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.

II.2.3 Processus de pulvérisation

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 donc bombardée par ces ions qui ont acquis une énergie cinétique.

Lorsqu'un solide est bombardé par des ions, les phénomènes suivants peuvent avoir lieu (Fig II.3) :

- L'ion incident peut être réfléchi et neutralisé.
- L'éjection d'électrons secondaires à partir de la surface du solide.
- L'émission de photons (énergétiques).
- La pénétration de l'ion dans le solide (implantation).

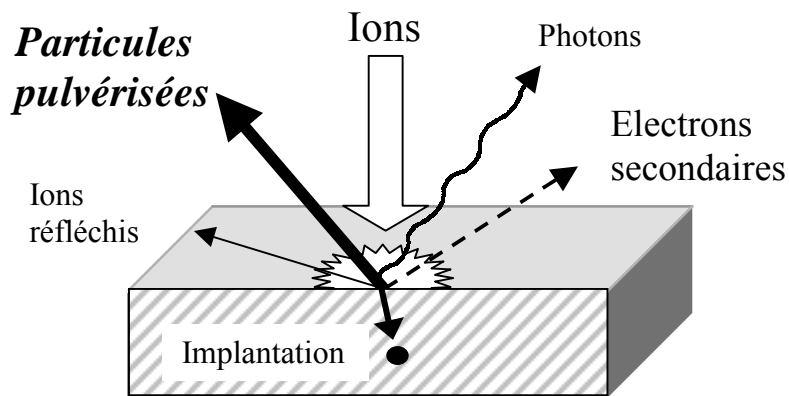


Fig.(II.3): Phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction d'ions avec un solide

- Les ions incidents transfèrent leur énergie aux atomes du solide après des collisions assimilables à des chocs entre sphères dures provoquant ainsi l'éjection de ces atomes. C'est le mécanisme de pulvérisation.

Le mécanisme de pulvérisation entraîne des effets importants :

- Une grande proportion de l'énergie des ions incidents se transforme en chaleur. Ceci entraîne l'échauffement de la cible d'où la nécessité de contrôler sa température.
- Les particules pulvérisées sont neutres en grande partie. Elles acquièrent une énergie cinétique qui peut être suffisamment élevée pour bombarder les couches pendant leur croissance.

Chapitre III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

III TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans ce chapitre nous décrivons le groupe de dépôt utilisé pour l'élaboration de nos échantillons. Nous présentons les étapes suivies pour le dépôt du matériau, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

III.1 Groupe de dépôt

Le groupe de dépôt de couches minces par pulvérisation DC magnétron utilisé pour la réalisation de ce travail comprend essentiellement (Fig III.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.

III.1.1 Les gaz

Nous avons utilisé comme gaz :

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

Ces gaz sont de pureté N55 qui est équivalente à une pureté supérieure à 99.9995 %.

Pour faciliter le contrôle de la pression partielle de chaque gaz, chaque bouteille est munie d'un détendeur.

Le gaz est acheminé séparément vers l'enceinte dans un circuit de tuyaux en acier inoxydable. Sur chaque circuit 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.

III.1.2 Groupe de pompage

Le groupe de pompage comprend 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 un vide de 10^{-5} mbar.

III.1.3 Générateur de tension

Le générateur de tension continue utilisé peut délivrer une puissance maximale de 1.8 kW. Il est muni d'un système d'asservissement qui permet de garder la puissance constante pendant le dépôt. La tension et le courant peuvent être suivis manuellement.

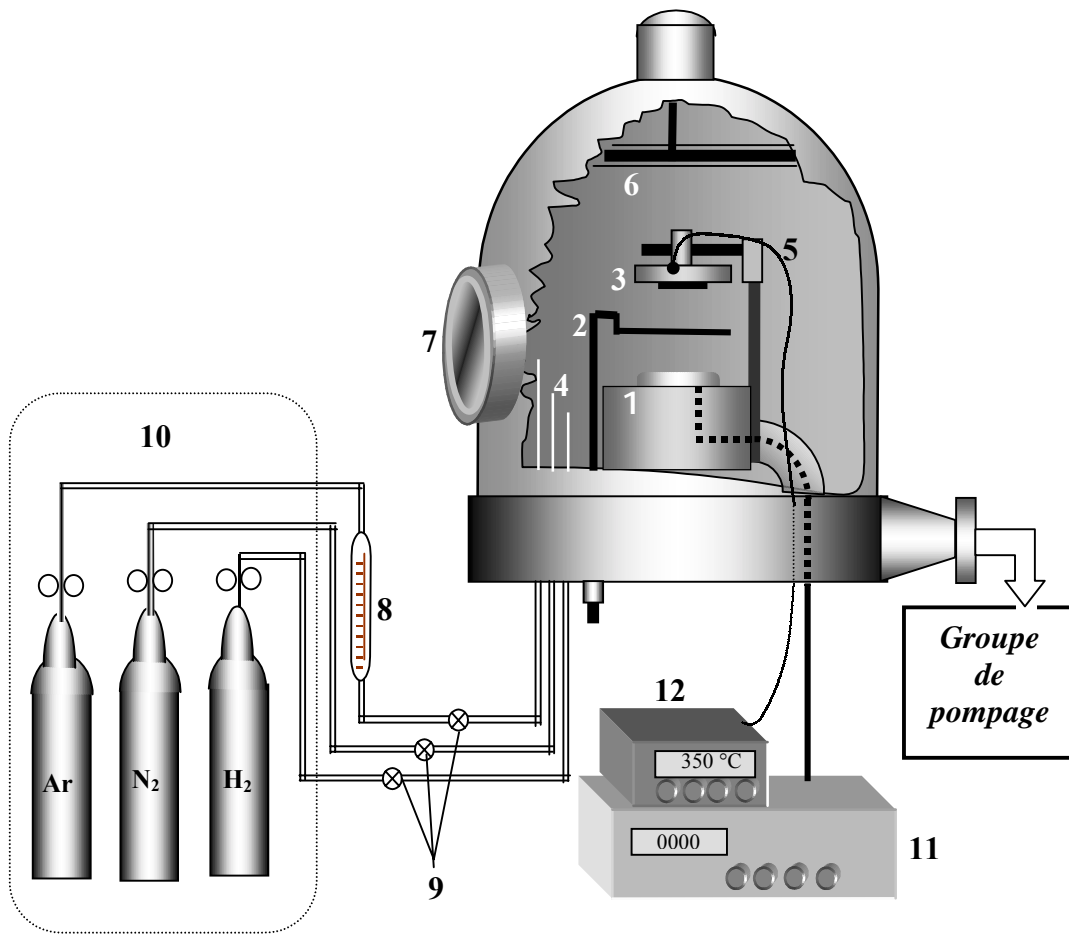
III.1.4 La chambre de dépôt

La cible à pulvériser est du silicium monocristallin de pureté supérieure à 99.9999 %. Elle est de 7.5 cm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Elle est brasée sur une plaque de cuivre refroidie par circulation d'eau et sous laquelle un magnétron est placé pour produire le champ magnétique (Fig II.1). L'ensemble, cible de silicium monocristallin et plaque de cuivre, représente la cathode. Elle est emboîtée dans un bloc de Téflon pour assurer l'isolation électrique de celle-ci des autres composants de la chambre.

Le porte-substrat est une plaque de cuivre de 5cm de diamètre. A l'aide d'un élément chauffant brasé à l'intérieur de la plaque de cuivre, cette dernière peut être chauffé jusqu'à une température de 660°C. Le porte substrats est fixé sur un support d'acier inoxydable à une distance de 3.3 cm de la cible. Pour cette distance la couche est uniforme sur une grande surface [45]. 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 substrats.

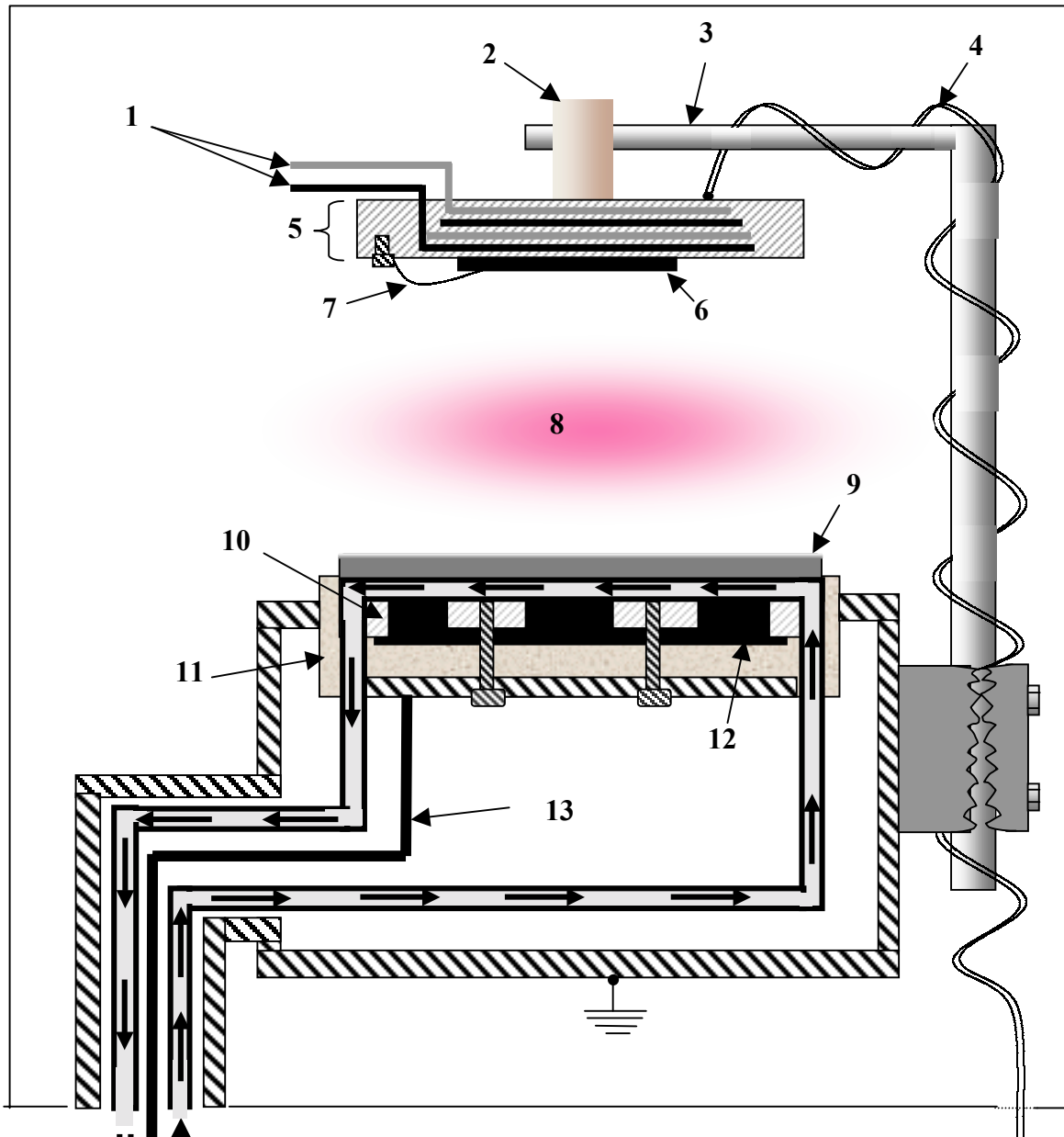
Un schéma détaillé du porte substrats et la cible est représenté dans la (Fig III.2)

L'intérieur du **couvercle de la chambre** (cloche) est muni d'une résistance chauffante qui permet de chauffer tous les composants de la chambre afin de dégazer l'ensemble de la chambre.



- 1- Cible de silicium monocristallin avec magnétron.
- 2- Cache.
- 3- Porte-substrats.
- 4- Entrée de gaz (Ar, N_2, H_2 .)
- 5- Thermocouple.
- 6- Résistance de chauffage de la cloche.
- 7- Fenêtre d'observation.
- 8- Débitmètre à bille
- 9- Microvannes.
- 10- Bouteilles de gaz.
- 11- Alimentation de la pulvérisation
- 12- Thermomètre.

Fig.(III.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-substrats. | 12. Magnétron. |
| 6. Substrat. | 13. Fils de polarisation de la |
| 7 Pincette de maintien du substrat | cible. |
| (Tungstène). | |

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

III.2 Le dépôt

III.2.1 Nature et préparation des substrats

Les substrats que nous utilisons peuvent être de type différent. Le choix de la nature du substrat se fait selon le type de caractérisation du matériau souhaité.

- 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 Ω/cm) pour les mesures de transmission infrarouge.
- Silicium monocristallin dopé N ou N⁺ pour réaliser des structures MIS [48].

Avant d'introduire les substrats dans la chambre de dépôt un nettoyage adéquat est réalisé sur chaque substrat. Il 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.

Immédiatement après le nettoyage, les substrats sont introduits dans l'enceinte de dépôt.

III.2.2 Processus de dépôt

Juste après l'introduction des substrats dans l'enceinte, le pompage primaire est lancé. 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 de toutes les composantes de la chambre, en les chauffant par le moyen de la résistance chauffante du couvercle de la chambre. Les substrats et le porte substrats sont dégazés aussi en chauffant le porte-substrat 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. Les gaz (Ar, N₂, H₂) peuvent être injectés pour un lavage des parois internes de la chambre ainsi que de toutes les composantes de la chambre.

Nous procédons 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. Cette étape de stabilisation dure environ 5 minutes.

Le plasma est ensuite allumé pour une phase de prépulvérisation en gardant les substrats cachés. Cela permet de nettoyer la surface de la cible.

Après 5 minutes de prépulvérisation, nous retirons le cache pour découvrir les substrats et commencer le dépôt. Le contact direct du plasma avec le porte substrats peut perturber légèrement la température de ce dernier.

La durée de dépôt est fixée au départ en fonction de l'épaisseur désirée et une estimation préalable de la vitesse de dépôt.

Après l'écoulement de la durée fixée pour le dépôt nous arrêtons le plasma et le chauffage du porte substrats. Nous coupons l'arrivée des gaz séparément et nous vérifions les pressions partielles des gaz. Après cela, nous laissons les substrats se refroidir sous flux d'azote moléculaire. Lorsque la température des substrats atteint 200°C nous coupons le flux d'azote. Nous gardons l'enceinte sous pompage secondaire jusqu'au moment où la température atteint 80°C. Après cela nous laissons l'enceinte sous pompage primaire.

Les échantillons ne sont retirés de l'enceinte que le lendemain. Nous préparons alors la chambre pour un nouveau dépôt.

III.2.3 Préparation des échantillons

Pour accomplir les mesures électriques nous déposons par évaporation sous vide, des électrodes en Aluminium dans une configuration coplanaire (Fig III.3).

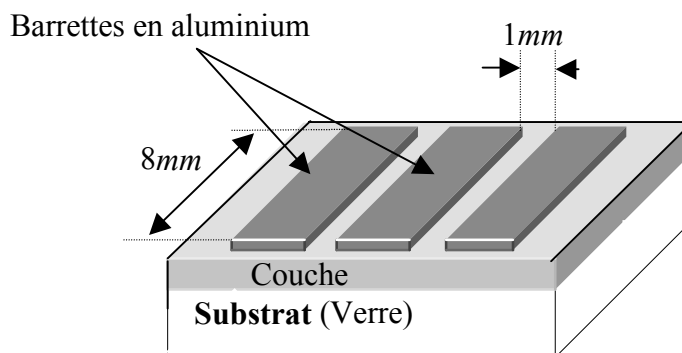


Fig.(III.3) : Géométrie des électrodes : coplanaire

III.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans cette partie, nous décrivons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons.

III.3.1 Transmission optique

Cette mesure est utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche " d ", son indice de réfraction " n " et son coefficient d'absorption " α ".

Les spectres de transmission optique sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lamda 20 à double faisceau, à la température ambiante et à l'air libre. Ils sont obtenus pour la couche de nitrure de silicium déposée sur un substrat transparent dans la gamme [350 nm 2500 nm].

L'expression générale de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un support transparent et épais est [37, 49, 50]:

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

Avec:

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

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

$$C = ((n^2 + k^2 - 1) (N^2 - n^2 - k^2) + 2k^2 (N^2 + 1)) \cos(2\Phi)$$

$$+ (2 (n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1) (n^2 + k^2 - 1)) \sin(2\Phi)$$

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

d : Épaisseur de la couche.

n : Indice de réfraction de la couche.

α : Coefficient d'absorption de la couche.

k : Coefficient d'extinction relié à α par:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Φ : Déphasage dû à la différence de marche optique et vaut :

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

N : Indice de réfraction de support.

Un spectre typique de transmission optique d'une couche de nitrure de silicium est montré sur la figure (III.4).

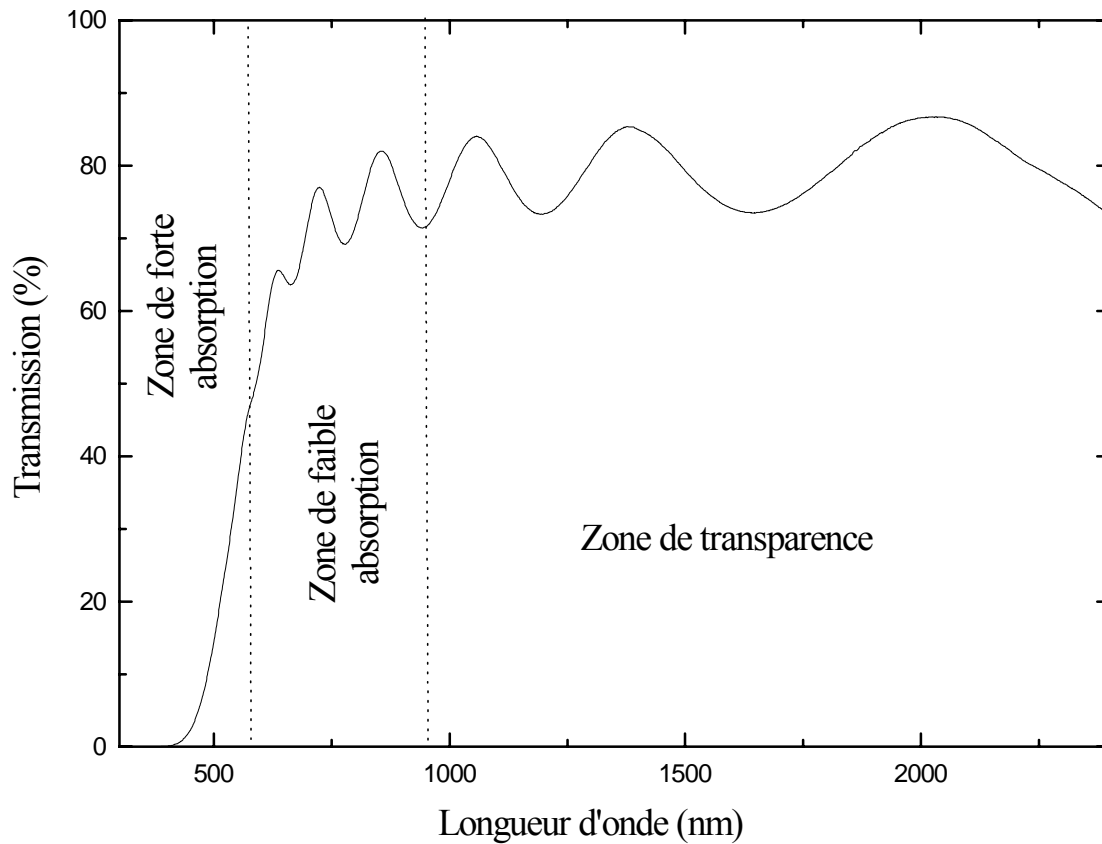


Fig.(III.4) : Spectre de transmission optique typique pour une couche de nitrure de silicium amorphe hydrogéné

On distingue sur ce spectre de transmission optique trois zones:

- Une zone de transparence, où l'absorption est négligeable. La valeur de la transmission aux minimums et aux maximums est pratiquement constante. L'étude de cette zone permet de déduire l'ordre d'interférence puis d'estimer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction statique.
- Une zone de faible absorption, dans laquelle les franges d'interférence qui ont tendance à disparaître mais peuvent encore être distinguées. L'étude de cette zone permet de déterminer 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 [37, 49, 50] permet de déterminer le coefficient d'absorption dans cette zone [37, 49, 50].
- Une zone de forte absorption, caractérisée par la disparition des franges d'interférence qui nous donnaient accès à l'indice de réfraction, nous utilisons alors

l'extrapolation de l'indice de réfraction à partir des valeurs obtenus dans la zone de faible absorption et les valeurs de la transmission pour déterminer le coefficient d'absorption.

Nous représentons $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe au point de l'intersection avec l'axe des abscisses, donne d'après l'expression de Tauc [3] ci-après, la valeur du gap optique E_g :

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

B est une constante caractéristique du matériau appelée: facteur de Tauc [3].

III.3.2 Conductivité électrique

Pour ce type de caractérisation nous utilisons les échantillons sur lesquels nous avons déposé des électrodes (Fig III.3).

Nous supposons que le champ électrique appliqué est uniforme entre les électrodes et que les lignes de champ sont parallèles. Ceci est largement admis, car l'épaisseur des couches (de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$) est très faible devant la distance entre les électrodes (1 mm).

La conductivité se déduit donc du courant électrique mesuré par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{l I}{LeV} \quad (\text{III-2})$$

l : Distance entre les électrodes.

L : Longueur des électrodes.

e : Épaisseur de la couche.

V : Tension appliquée entre les électrodes.

I : Courant mesuré.

Ce dispositif ainsi que la procédure de mesure seront décrits ultérieurement.

III.3.2.1 Dispositif de mesure

Le dispositif expérimental à l'aide duquel nous mesurons la conductivité électrique sous vide, est représenté sur la figure (III.5).

Il est constitué essentiellement de :

- Une chambre de mesure (cryostat).
- Un groupe de pompage secondaire.
- Une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons.

- Une source de tension type Keithley 230 pour la polarisation des échantillons.
- Un thermomètre digital pour la lecture de la température.
- Un scanner Keithley 706 pour aiguiller la mesure au choix sur six échantillons à la fois.
- Un électromètre de très haute précision (10^{-15} A) Keithley 617 pour la mesure du courant électrique.

Ces appareils sont commandés par un ordinateur. Un programme conçu au laboratoire assure le contrôle et l'acquisition puis l'enregistrement de la mesure.

Notons que les fils électriques de polarisation et de mesure ainsi que les fils d'alimentation de la résistance chauffante passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance pour être reliés aux différents appareils de mesure (Fig III.5).

Le porte-échantillons est un bloc de cuivre cylindrique. Il peut être chauffé à l'aide d'une résistance chauffante doublement enroulée autour de ce bloc. La mesure de la température est assurée par une sonde de platine (Pt 100) collée sur le porte-échantillons au même niveau que les échantillons.

Les échantillons sont collés sur le porte échantillons, à l'aide de la pâte d'argent. Elle assure un bon transfert thermique entre le support et l'échantillon.

Pour mesurer la conductivité, nous avons collé deux fils électriques sur les électrodes de échantillons en utilisant une laque d'argent.

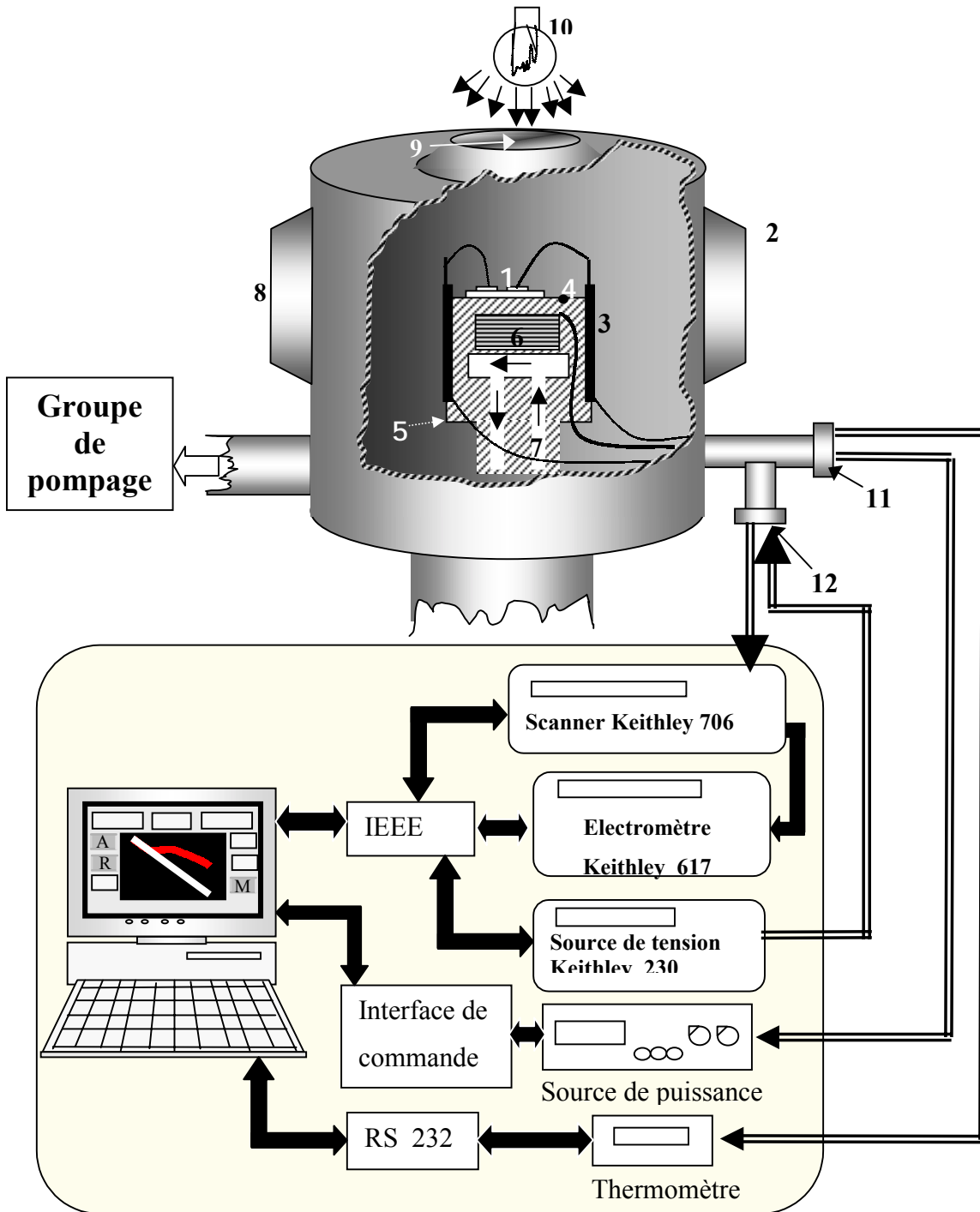
Pendant la mesure, les échantillons sont sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar. Le cryostat est muni d'une fenêtre optique permettant d'éclairer les échantillons pour éventuellement des mesures de photoconductivité. Pour cela, nous utilisons une lampe halogène qui délivre une lumière blanche de 100 mWatt/cm^2 de puissance au niveau des échantillons.

III.3.2.2 Procédure de mesure

Nous commençons la procédure de la mesure de la conductivité et de la photoconductivité, quand la pression résiduelle dans la chambre atteint une valeur de l'ordre de 4.10^{-5} mbar.

Nous avons résumé sur la figure (III.6) les différentes étapes de cette procédure:

- a) Un chauffage des échantillons de la température ambiante (298 K) jusqu'à la température de recuit Trecuit. Elle doit être inférieure à la température de dépôt, pour éviter un changement de structure des échantillons.



- | | |
|--|---|
| 1. Echantillons. | 8. Fenêtre d'observation. |
| 2. Fils de contact électrique. | 9. Fenêtre d'illumination. |
| 3. Gains en céramique. | 10. Lampe Halogène. |
| 4. Sonde de platine. | 11. Passage électrique étanche haute impédance |
| 5. Porte échantillons (Bloc de cuivre) | 12. Passage électrique étanche très haute impédance |
| 6. Elément Chauffant. | |
| 7. Circulation d'azote liquide. | |

Fig.(III.5) : Descriptif du banc de mesure électrique.

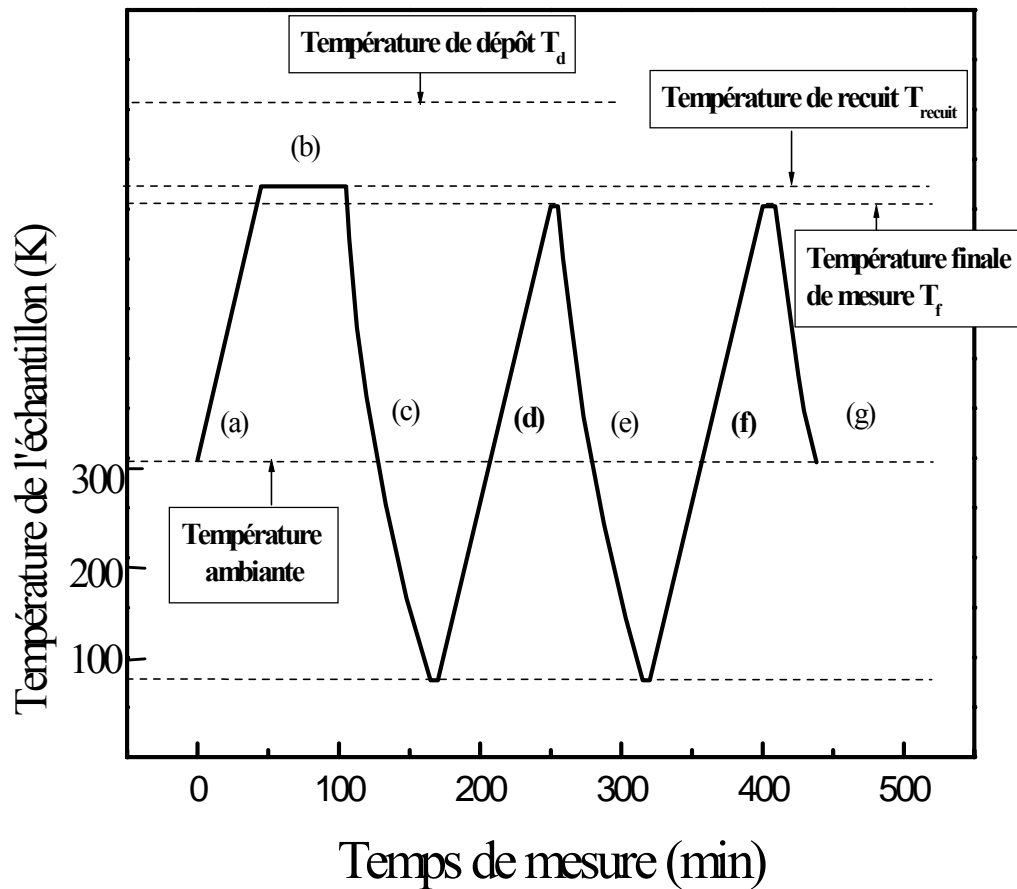


Fig.(III.6) : Évolution de la température des échantillons pendant la procédure de mesure de la conductivité et de la photoconductivité électriques.

b) Un recuit de 30 minutes à la température T_{recuit} . Ce recuit permet:

- De durcir la pâte d'argent.
- De dégazer les échantillons et leur support.
- D'effacer tout effet de mémoire de l'échantillon dû à son exposition à la lumière avant de le placer dans le cryostat.

Les échantillons sont considérés après se recuit dans un "état de référence"

c) les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à la température de l'azote liquide.

- d) nous chauffons l'échantillon par une montée linéaire de la température jusqu'à T_{\max} avec une vitesse de 6 K/min. lors de cette montée nous relevons la conductivité sous obscurité " σ_{obs} ".
- f) nous répétons cette dernière étape pour relever la conductivité sous éclaircissement. C'est la photoconductivité " σ_{ph} ".

La sensibilité de l'échantillon est évaluée par le rapport suivant :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ph} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}} \quad (III-3)$$

III.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Cette analyse nous permet de déterminer les différentes liaisons actives en infrarouge présentes dans le matériau, ainsi que leurs densités. Elle nous permet donc de déterminer la composition du matériau.

III.3.3.1 Mesure et traitement des spectres

Les mesures de transmission infrarouge sont effectuées avec la collaboration du laboratoire LCP¹ de l'USTHB à l'aide d'un spectromètre NICOLET MAGNA-IR 560.

Les mesures se font sur des couches déposées sur des substrats de silicium monocristallin résistif double face polie pour minimiser l'absorption du substrat dans l'infrarouge.

La mesure du spectre de transmission de l'échantillon "Ech" est suivie de la mesure de celui d'un substrat vierge "Ref".

L'acquisition des spectres se fait tous les 1 cm^{-1} dans la gamme de nombre d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

Le traitement commence par un lissage des spectres obtenus pour éliminer les franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux faces du substrat.

Le retrait de l'absorption due au substrat, du spectre de l'échantillon, se fait par la division du spectre de transmission infrarouge de l'échantillon par celui du substrat (Fig III.4 a). Après cela nous procédons à l'élimination des franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche-substrat et cela par la division du spectre par une fonction définie comme suit (Fig III.4 b):

$$BL(x) = ax + b + c\cos\beta(x - x_0) \quad (III-4)$$

¹ Laboratoire de la chimie des polymères, Faculté de chimie, USTHB.

- Où
- a est la pente moyenne de la ligne de base.
 - b la moyenne arithmétique des extrema.
 - c l'amplitude de l'onde
 - β est égal à 2π /période
 - x_0 et le nombre d'onde d'un maximum.

Le coefficient d'absorption est calculé par l'intermédiaire de la formule de Beer-Lambert (Fig III.4 c):

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log} \frac{1}{T} \quad (\text{III-5})$$

où α est le coefficient d'absorption, d (cm) est l'épaisseur de la couche et T est la transmission corrigée des franges d'interférences.

III.3.3.2 Etude quantitative :

En plus de la caractérisation des espèces par leur mode de vibration, la spectroscopie infrarouge permet aussi d'accéder à la densité des liaisons vibrantes [A-B], car cette dernière est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption relative au mode de vibration des liaisons en question [4, 28]:

$$[A-B] = K_{\text{mode A-B}} I(A-B)_{\text{mode}} \quad (\text{III-6})$$

avec

$$K_{\text{mode A-B}} = \frac{1}{\Gamma} = \frac{2\mu\epsilon_0 n c \omega_t}{\pi(e^*)^2} \quad \text{et} \quad I(A-B)_{\text{mode}} = \int_{\omega_1} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

Γ : La force d'oscillateur de la liaison.

μ : La masse réduite du dipôle dans le solide.

ϵ_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.

ω_t : La fréquence d'excitation.

α : Le coefficient d'absorption.

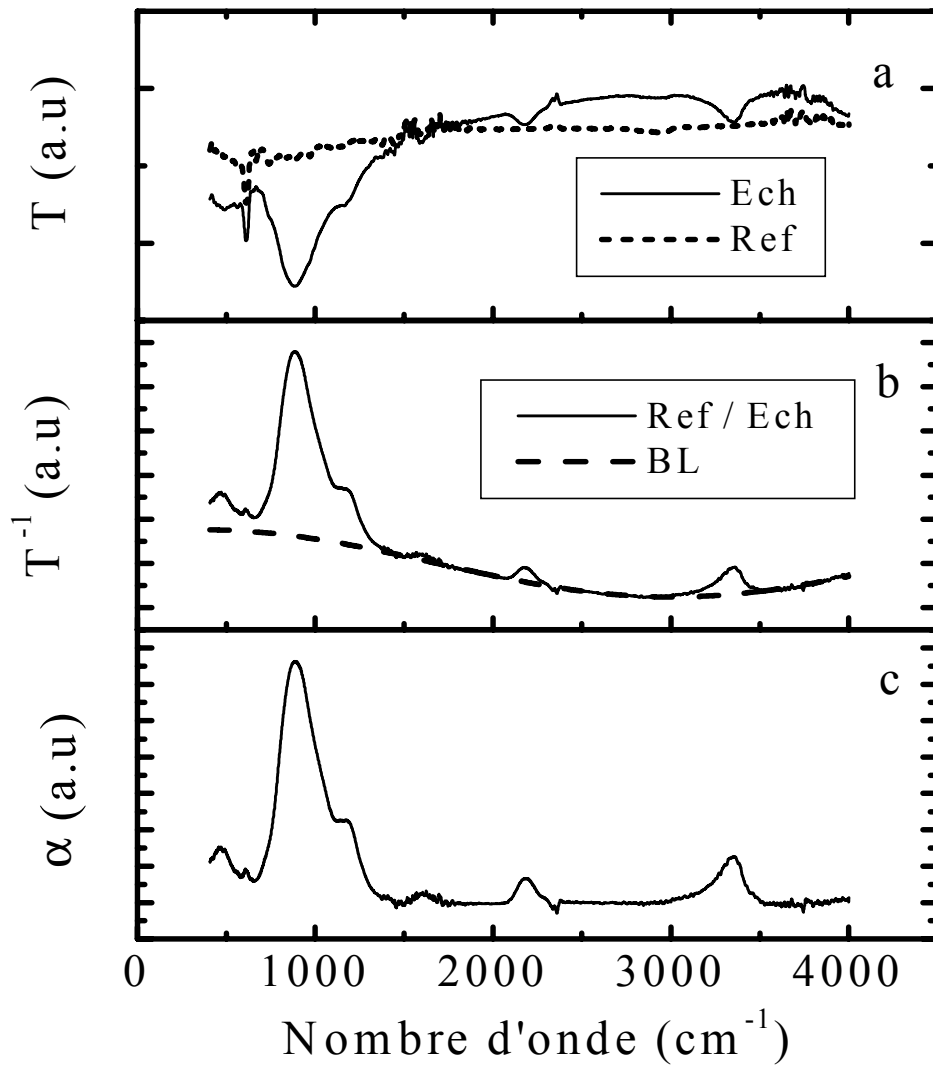


Fig.(III.7) : Différentes étapes du traitement d'un spectre de transmission infrarouge

- (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 " α "

En utilisant d'autres techniques de mesure qui permettent de mesurer la concentration absolue des différents composants du matériau, les constantes de calibration sont déterminées par l'équation (III.6).

Les facteurs de calibration de la bande associée aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) des liaisons Si-H ($K_{Si-H_{W/R}}$) et aux vibrations d'étirement asymétrique des liaisons Si-N (K_{Si-N_S}) varient avec la concentration d'azote dans le matériau.

1) Concernant Le facteur $K_{Si-H_{W/R}}$:

À faible concentration d'azote ce facteur est très dépendant de la concentration d'azote dans le matériau, et il est constant à une valeur de $(7.8 \pm 0.4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour $x = \frac{[N]}{[Si]} > 0,6$.

2) Concernant Le facteur K_{Si-N_S} :

Il est constant pour des concentration $x < 0.8$ à une valeur de $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ pour des concentration dans la gamme $1 < x < 1.5$, il augmente lorsque x augmente [28] le même comportement a été observé par [29].

En connaissant la densité des liaisons Si-H, N-H et Si-N, les concentrations d'hydrogène et d'azote peuvent être déterminées par les équations suivantes :

$$[H] = [Si-H] + [N-H] \quad (\text{III.8})$$

$$3[N] = [Si-N] + [N-H] \quad (\text{III.9}).$$

Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

IV RESULTATS EXPERIMENTAUX et DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats expérimentaux obtenus.

IV.1 Conditions de dépôt et comportement général du matériau

Pour déposer du nitrure de silicium amorphe hydrogéné a-SiN_x:H nous utilisons un plasma de mélange (Ar, N₂, H₂) afin de pulvériser une cible de silicium. L'ajout de l'azote moléculaire N₂ à un plasma de mélange (Ar, H₂) induit un changement de couleur du plasma. Plus la quantité d'azote moléculaire dans le plasma augmente plus le plasma devient magenta. Lorsque nous atteignons une certaine pression partielle d'azote, le plasma devient instable (apparition d'arcs électriques). Cette pression d'azote critique dépend des autres paramètres de dépôt notamment les pressions partielles d'argon et d'hydrogène et la puissance électrique. Pour éviter d'endommager le groupe de dépôt et la dégradation des propriétés du matériau produit, tous nos échantillons sont déposés avec des pressions d'azote inférieures à cette pression critique.

Dans la première partie de ce chapitre nous étudions des échantillons déposés dans les conditions de dépôt données dans le tableau (IV.1). Pour ces conditions de dépôt, la pression partielle d'azote critique à partir de laquelle le plasma devient instable est relativement faible. Elle est de $1.1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Le matériau produit sous ces premières conditions est similaire au a-Si:H.

La conductivité électrique sous obscurité du matériau obtenu σ_{obs} présente une partie linéaire dans la représentation d'Arrhenius (Fig IV.1):

$$\log(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

Cette linéarité correspond à un régime de conduction thermiquement activé que l'on peut décrire par l'expression suivante:

$$\sigma_{obs} = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right)$$

E_a est l'énergie d'activation thermique de la conductivité sous obscurité; elle représente la pente de cette partie linéaire dans la représentation d'Arrhenius.

La figure (IV.1) représente la conductivité d'une couche de a-Si:H et d'une couche de a-SiN_x:H dans la représentation d'Arrhenius. On voit nettement que σ_{obs} du a-SiN_x:H est inférieure à celle du a-Si:H alors que son énergie d'activation est supérieure à celle de ce dernier.

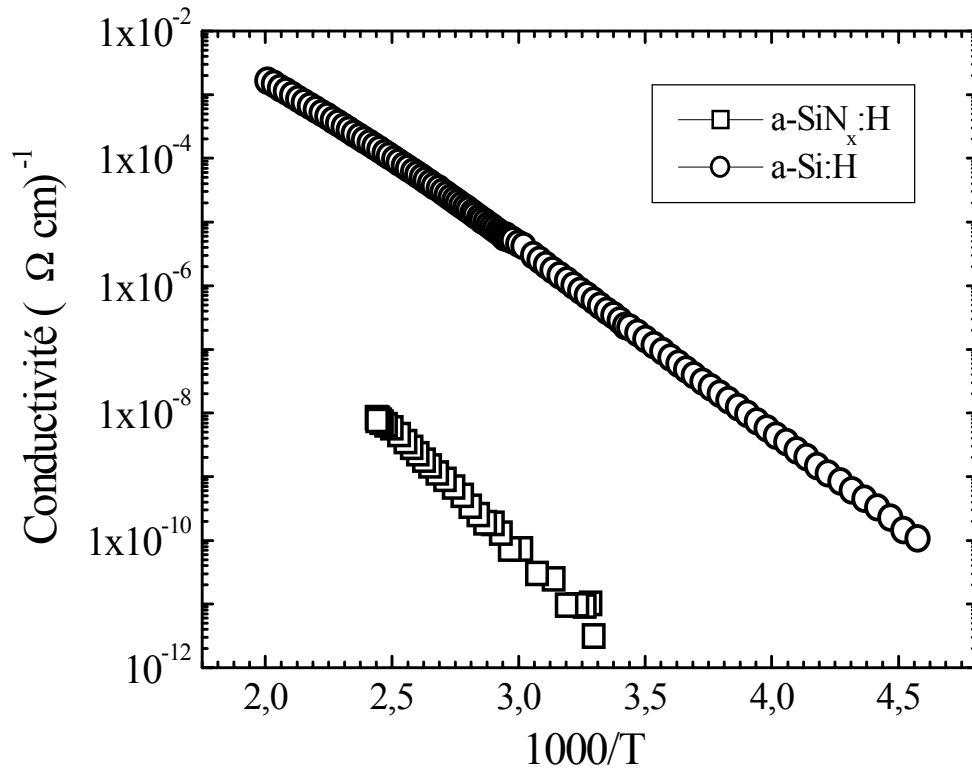


Fig.(IV.1) : Conductivité sous obscurité d'une couche de a-Si:H et d'une autre de a-SiN_x:H dans la représentation d'Arrhenius.

Température de dépôt T_d (°C)	Pression partielle d'hydrogène P_{H2} (mbar)	Pression partielle d'argon P_{Ar} (mbar)	Tension de la décharge V_{déch}(Volt)
150 et 450	8 10⁻⁵ à 10⁻⁴	1,5 10⁻³	373 à 400

Tableau (IV.1): Premières conditions de dépôt de.

La figure (IV.2) représente Le coefficient d'absorption α des couches a-Si:H et a-SiN_x:H dans la représentation de Tauc:

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

$h\nu$ est l'énergie de photons absorbés.

E_g est le gap optique, il est obtenu par extrapolation de la partie linéaire du coefficient d'absorption dans cette représentation à l'intersection avec l'axe des abscisses. B le facteur de Tauc représente la pente de la droite d'extrapolation.

Sur cette figure nous remarquons que l'effet de l'azote provoque:

- le déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies.
- L'augmentation du gap de Tauc E_g de 1.78 à 2.04 eV.
- La chute du facteur de Tauc B de 781 à 372 (eV cm)^{-1/2}.

L'indice de réfraction à une longueur d'onde 1000 nm chute de 3.2 pour la couche a-Si:H à 2.48 pour la couche a-SiN_x:H.

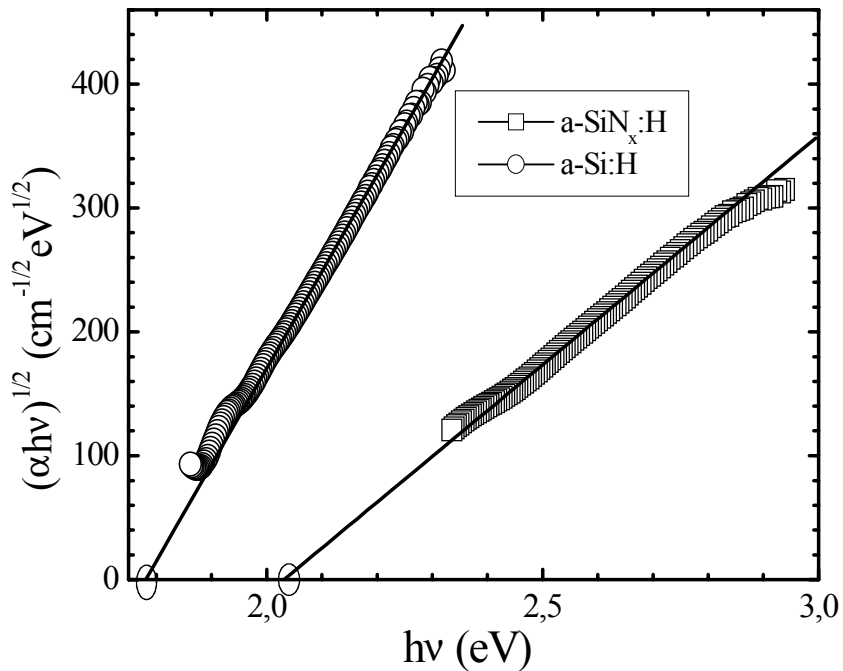


Fig.(IV.2) : Coefficient d'absorption d'une couche de a-Si:H et d'une couche de a-SiN_x:H dans la représentation de Tauc.

Nous avons pu voir par la spectroscopie d'absorption infrarouge que le nitrure de silicium déposé dans de telles conditions est très riche en silicium par rapport au nitrure de silicium Si_3N_4 . Pour cela nous appelons le matériau déposé dans ces premières conditions : nitrure de silicium amorphe hydrogéné riche en silicium. Nous avons alors suivi l'évolution des propriétés électriques, optiques et la structure physicochimique du matériau en fonction de la pression partielle d'azote pour deux températures de dépôt 150 et 450 °C et en fonction de la pression d'hydrogène pour une seule température de dépôt 150 °C.

IV.2 Nitrure de silicium amorphe hydrogéné riche en silicium

Tous les échantillons étudiés dans cette partie sont élaborés sous les conditions décrites dans le tableau (IV.1).

IV.2.1 Effet de la pression partielle d'azote

Pour voir les effets de la pression partielle d'azote sur les propriétés du matériau nous présentons nos résultats concernant trois pressions d'azote $4,2 \cdot 10^{-5}$ mbar, $8,1 \cdot 10^{-5}$ mbar et $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar pour une température de dépôt de 450°C et quatre pressions d'azote $4 \cdot 10^{-5}$ mbar, $7 \cdot 10^{-5}$ mbar, $8,7 \cdot 10^{-5}$ mbar et $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar pour une température de dépôt de 150°C.

IV.2.1.1 Conductivité électrique en fonction de la température

Dans cette partie nous présenterons les variations de la conductivité électrique sous obscurité " σ_{obs} " et de la photoconductivité " σ_{ph} " en fonction de la pression partielle d'azote P_{N_2} .

La figure (IV-3) montre l'évolution de σ_{obs} pour des échantillons déposés à une température de 150°C et à différentes pressions partielles d'azote. La variation de σ_{obs} est représentée en fonction de la température de mesure dans la représentation d'Arrhenius.

Nous remarquons que l'augmentation de la pression partielle d'azote P_{N_2} entraîne une diminution de la conductivité. Cette diminution peut être expliquée par l'incorporation de l'azote dans la matrice du silicium amorphe hydrogéné.

Dans la figure (IV.4) nous présentons l'évolution de la conductivité sous obscurité à la température de 60°C en fonction de la pression partielle d'azote pour eux température de dépôt 150°C et 450°C. La conductivité sous obscurité diminue lorsque la pression partielle d'azote augmente. Nous observons que les échantillons déposés à 150°C présentent une conductivité plus faible que celle des échantillons déposés à 450°C.

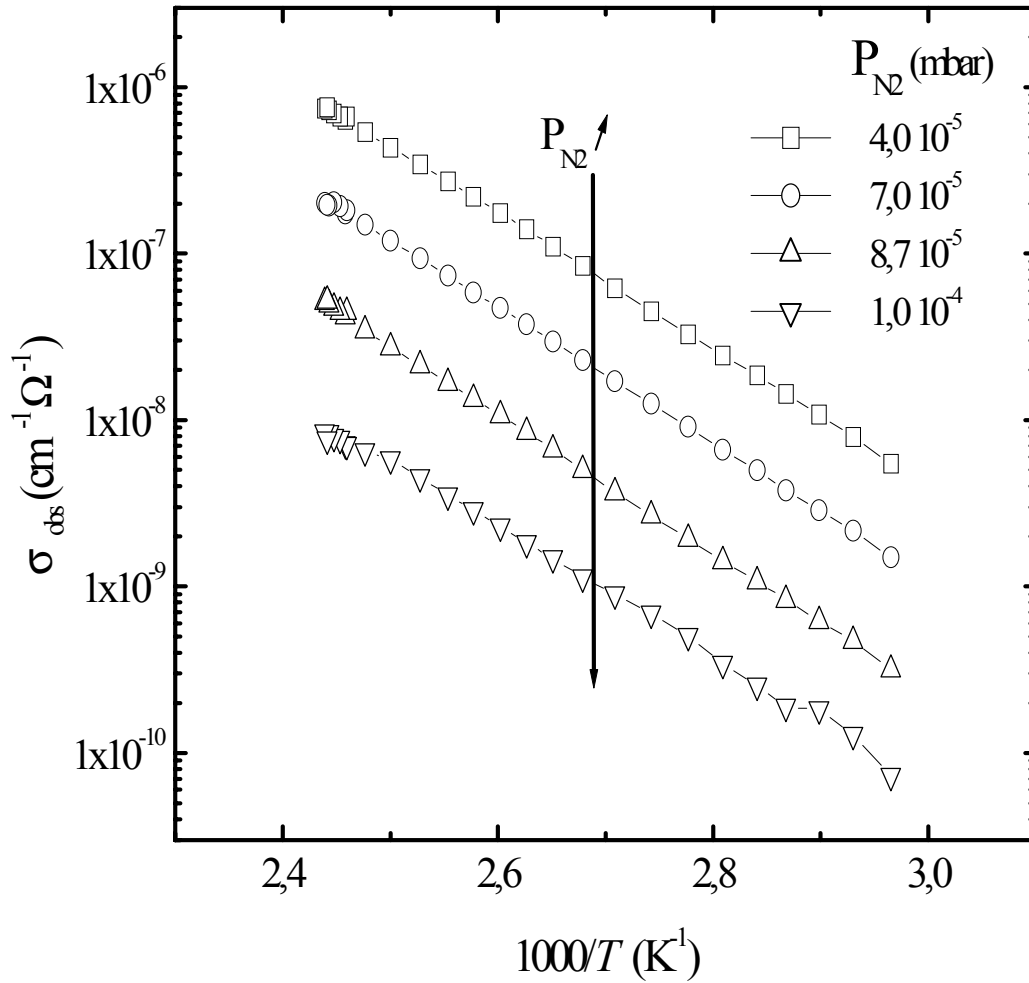


Fig.(IV.3) : Evolution de la conductivité électrique de notre matériau en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius pour des couches déposées à $T_d=150^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'azote P_{N_2} .

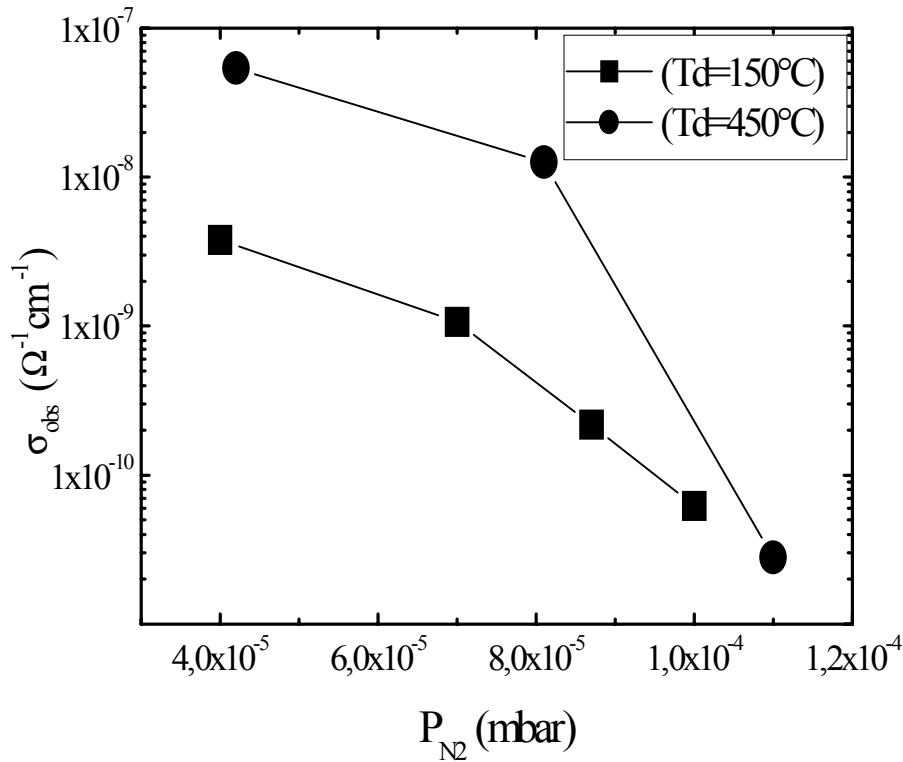


Fig.(IV.4) : Evolution de σ_{obs} à $T=60^\circ\text{C}$ en fonction de la pression partielle d'azote.

La figure (IV.5) montre l'effet de la pression partielle d'azote sur l'énergie d'activation thermique de la conductivité E_a . On peut voir sur cette figure que l'énergie d'activation des échantillons déposés à 150°C varie peu avec la pression partielle d'azote. Celle des échantillons déposés à 450°C augmente de 0.62 à 0.88 eV quand la pression partielle d'azote augmente de $4,2 \cdot 10^{-5}$ à $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar. A l'inverse de l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel σ_0 des échantillons déposés à 150°C chute de $2,6 \cdot 10^3$ à $22 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ quand la pression partielle d'azote augmente de $4 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mbar et celui des échantillons déposés à 450°C varie peu (Fig IV.6). La figure (IV.7) montre le rapport de σ_{ph}/σ_{obs} en fonction de la pression partielle d'azote. Le rapport σ_{ph}/σ_{obs} des échantillons déposés à 450°C présente un maximum à une pression partielle d'azote de $7,6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Alors que celui des échantillons déposés à 150°C chute lorsque la pression partielle d'azote augmente.

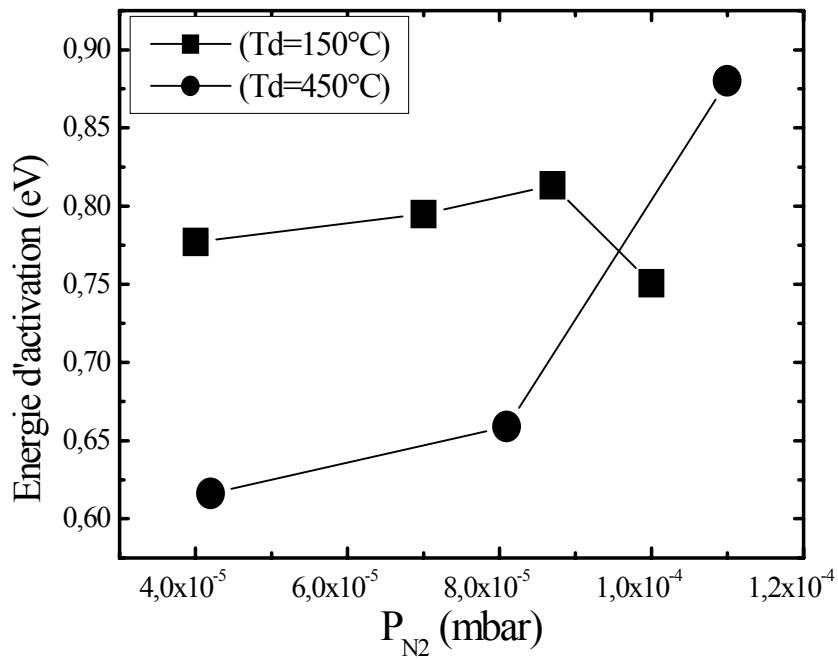


Fig.(IV.5) : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la pression partielle d'azote.

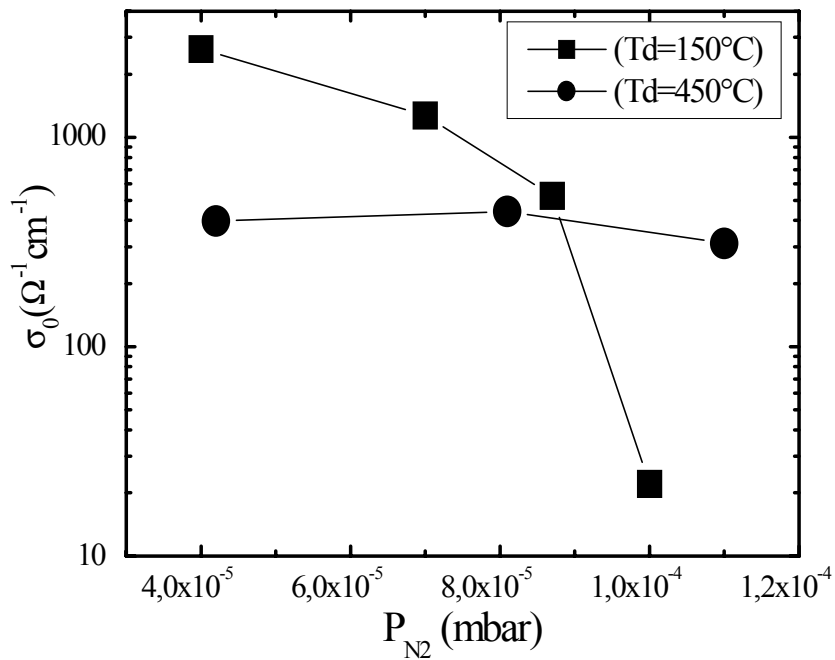


Fig.(IV.6) : Variation du facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de la pression partielle d'azote.

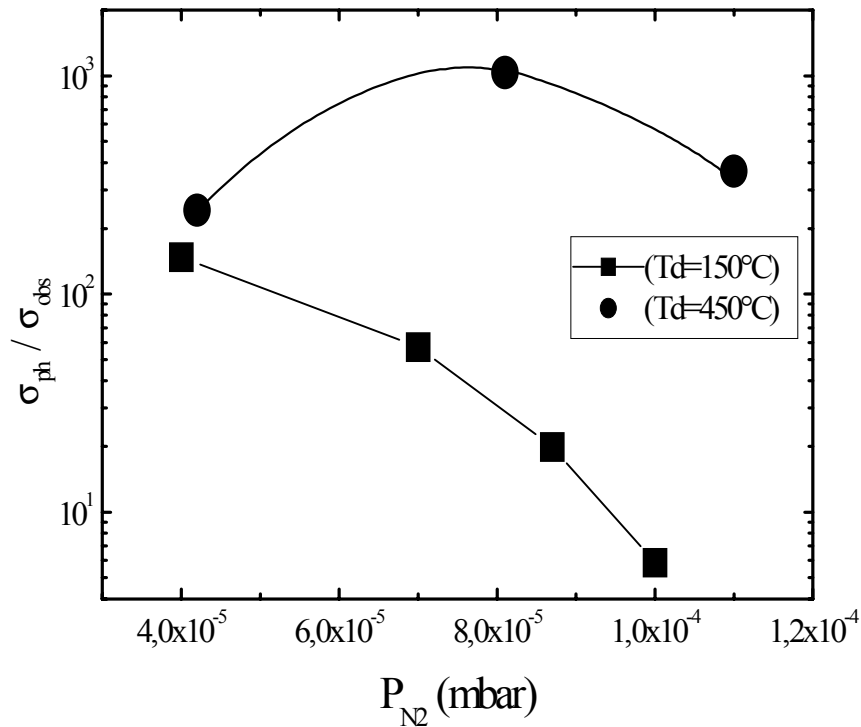


Fig.(IV.7) : Variation du rapport σ_{ph}/σ_{obs} en fonction de la pression partielle d'azote.

IV.2.1.2 Caractéristiques optiques

Dans cette partie nous présentons la variation des paramètres optiques déduits à partir des spectres de transmission optique: le coefficient d'absorption " α ", le gap optique " E_g " et l'indice de réfraction " n ".

Les figures (IV.8) et (IV.9) représentent le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photons $h\nu$ pour les mêmes échantillons.

Sur les deux figures nous remarquons un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons lorsque la pression d'azote augmente. Ce déplacement a été observé par plusieurs auteurs : après l'introduction de l'azote moléculaire pour la pulvérisation RF [51], et en augmentant le rapport de débits de gaz NH_3/SiH_4 pour la technique PECVD [4-7-52]. D'autres auteurs rapportent qu'il augmente parce que le rapport des concentrations d'azote et de silicium $\frac{[N]}{[Si]}$ augmente [53-54].

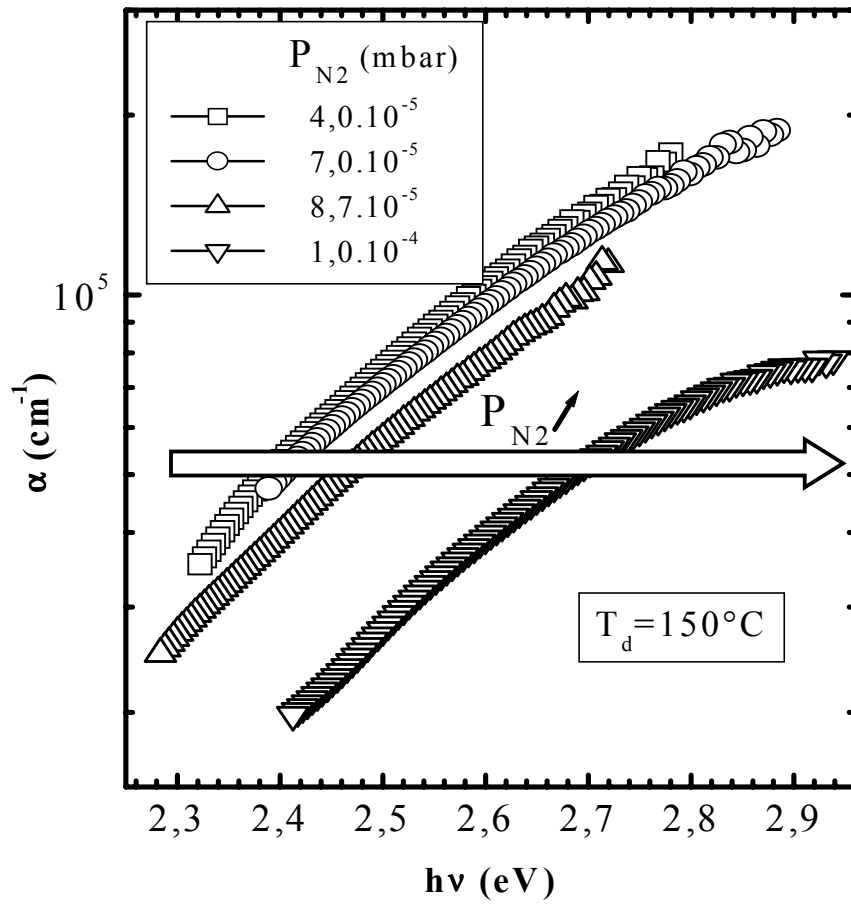


Fig.(IV.8) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ pour les couches déposées à $T_d=150^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'azote P_{N_2} .

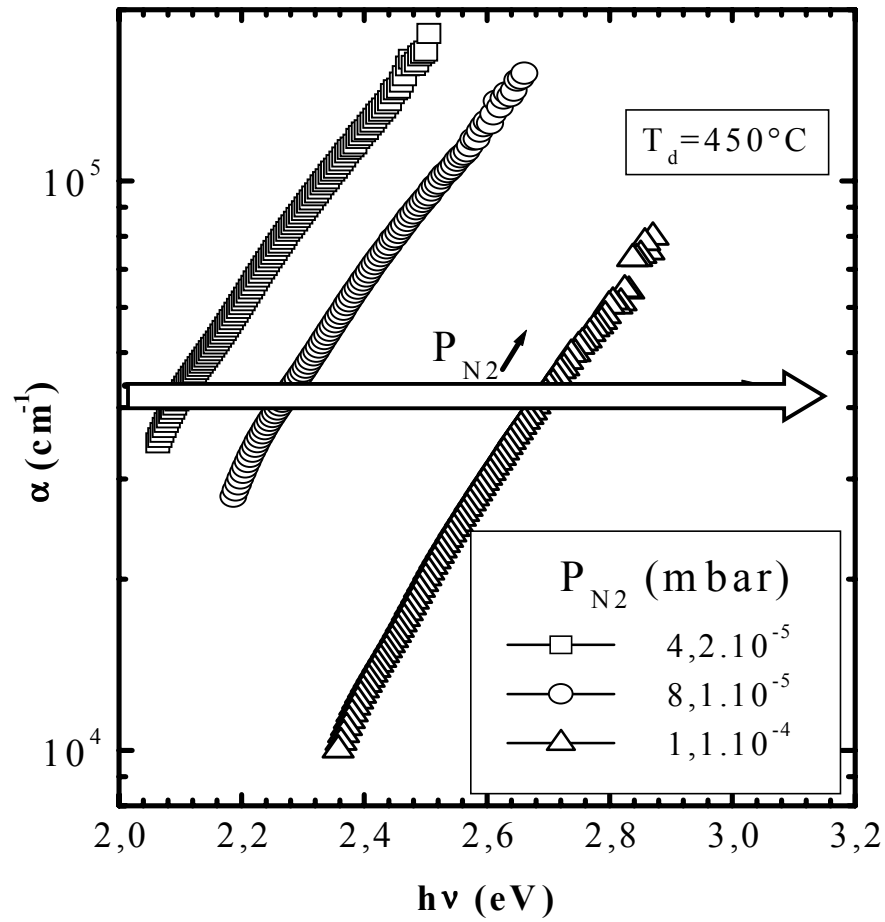


Fig.(IV.9) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de $h\nu$ pour les couches déposées à $T_d=450^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'azote P_{N_2} .

L'absorption dans cette gamme d'énergie se fait par des transitions des électrons à partir des niveaux d'énergie de la bande de valence vers ceux de la bande de conduction. Puisque l'énergie du photon absorbé doit être égale à la différence d'énergie entre les niveaux en question. Le déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies traduit donc l'augmentation du gap optique.

Le déplacement du front d'absorption est accompagné par une augmentation du gap optique et une diminution du facteur de Tauc. Dans la figure (IV.10) nous avons représenté la variation du gap optique des échantillons traités dans les figures (IV.8) et (IV.9) en fonction de la pression partielle d'azote.

Nous remarquons que le gap optique augmente avec la pression partielle d'azote pour les deux températures de dépôt. Le gap optique augmente plus rapidement à haute température de dépôt qu'à faible température de dépôt. Pour $T_d = 450^\circ\text{C}$, il augmente de 1.81 à 2.13 eV quand P_{N_2} augmente de $4,2 \cdot 10^{-5}$ à $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Alors qu'à faible température de dépôt $T_d=150^\circ\text{C}$, il augmente de 2 à 2.04 eV lorsque P_{N_2} augmente de $4 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mbar.

Dans la figure (IV.11) nous avons représenté le facteur de Tauc des échantillons étudiés dans cette partie en fonction de P_{N_2} . Pour les deux températures de dépôt le facteur de Tauc diminue lorsque P_{N_2} augmente. Cela a aussi été observé sur un matériau déposé par la décharge lumineuse (PECVD) [4, 55] lorsque le contenu d'azote augmente, et cela pour des rapports $\frac{[N]}{[Si]} < 0,8$.

Hasegawa et al [55] ont rapporté que la diminution du facteur de Tauc lorsque le contenu d'azote augmente est liée à une diminution de la raideur de la densité d'états, et que la variation de la densité des liaisons pendantes correspond bien à la variation du facteur de Tauc. D'autre part, Kumeda et al [56] ont rapporté que la valeur du facteur de Tauc reflétait le désordre de la structure du matériau: une faible valeur de ce dernier correspond à un grand désordre important, et une grande valeur correspond un matériau plus ordonné.

La figure (IV.12) présente la variation de l'indice de réfraction "n" à une longueur d'onde 1000 nm en fonction de la pression partielle d'azote P_{N_2} . Nous remarquons que l'indice de réfraction diminue quand P_{N_2} augmente aux deux températures de dépôt. Celui des échantillons déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$, reste toujours inférieur à celui des échantillons déposés à $T_d=450^\circ\text{C}$. Il diminue de 3.03 à 2.47 pour les échantillons déposés à faible température, et de 3.55 à 2.37 pour les échantillons déposés à haute température lorsque P_{N_2} augmente.

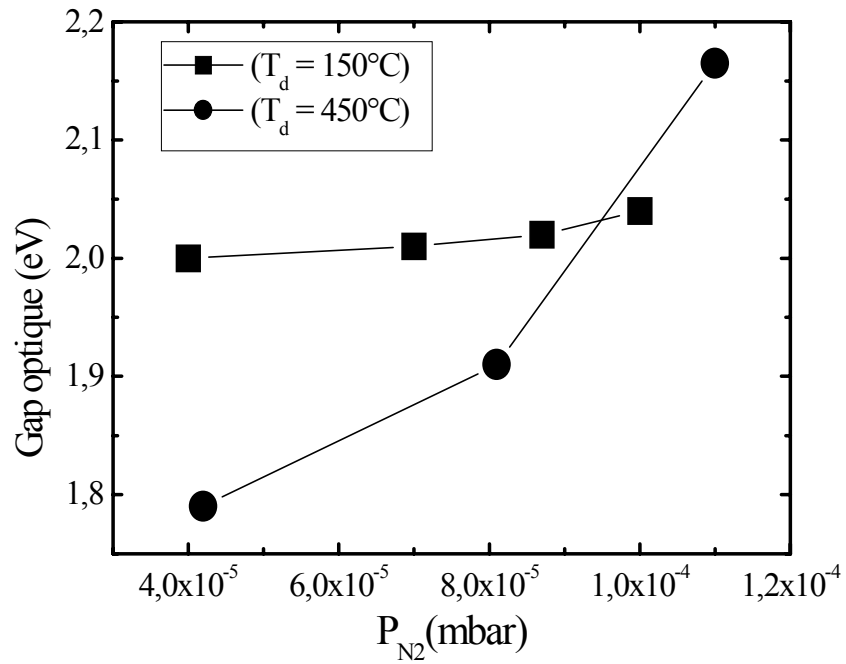


Fig.(IV.10) : Evolution du gap optique E_g en fonction de P_{N_2} pour deux températures de dépôt T_d .

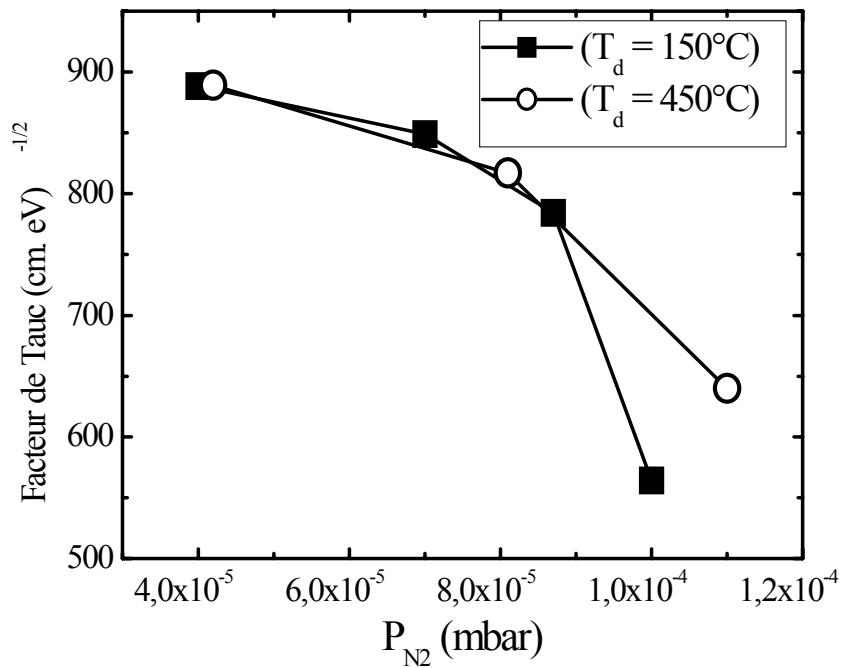


Fig.(IV.11) : Evolution du facteur de Tauc B en fonction de P_{N_2} pour des températures de dépôt T_d .

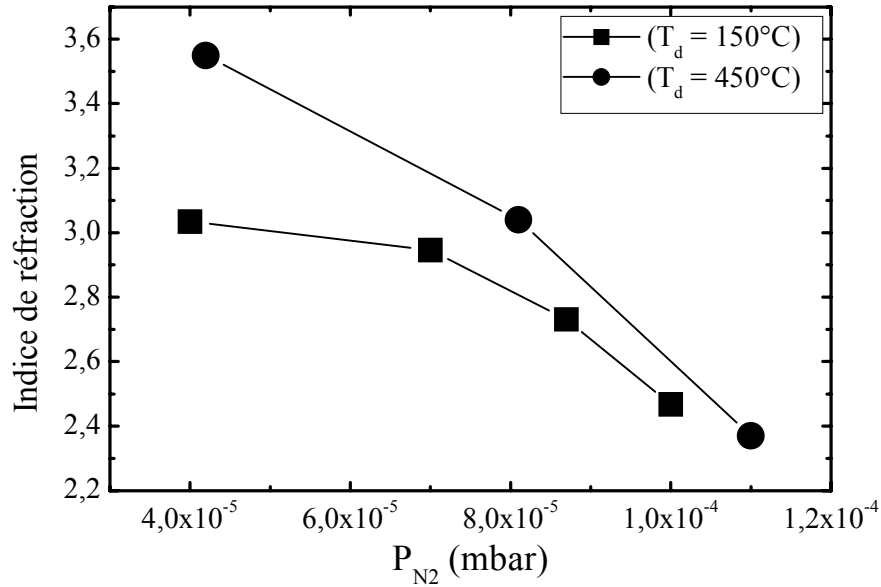


Fig.(IV.12) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression partielle d'azote P_{N_2} pour deux températures de dépôt T_d .

IV.2.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

Dans les figures (IV.13) et (IV.14) nous présentons les spectres d'absorption infrarouge des échantillons de nitrure de silicium amorphe hydrogéné déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$ et $T_d=450^\circ\text{C}$ respectivement. Nous pouvons identifier sur ces spectres les modes de vibration suivant :

- L'absorption à 650 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) des liaisons Si-H [22-23]
- La bande à $840\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison Si-N.
- L'absorption à 1180 cm^{-1} due aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) des liaisons N-H.
- La bande à $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'étirement des liaisons Si-H.

Lorsque la pression d'azote augmente nous observons les effets suivants :

- L'aire sous la bande Si-N (étirement asymétrique à 850 cm^{-1}) augmente. Cette augmentation traduit l'augmentation de la densité des liaisons Si-N.
- L'aire sous le pic à 650 cm^{-1} diminue.
- Apparition d'une absorption à 1180 cm^{-1} (wagging/Rocking des liaisons N-H) pour les échantillons déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$.
- Déplacement de la bande Si-H (étirement $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) vers les hautes fréquences.

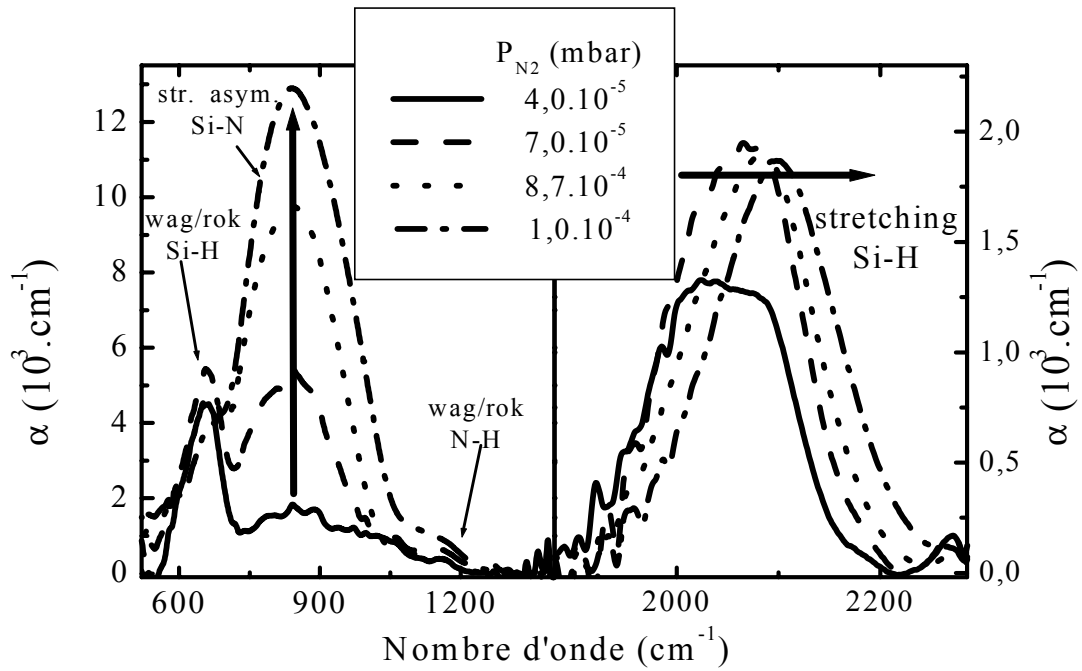


Fig.(IV.13) : Spectres d'absorption infrarouges des échantillons déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$. Les flèches indiquent le sens croissant des pressions d'azote

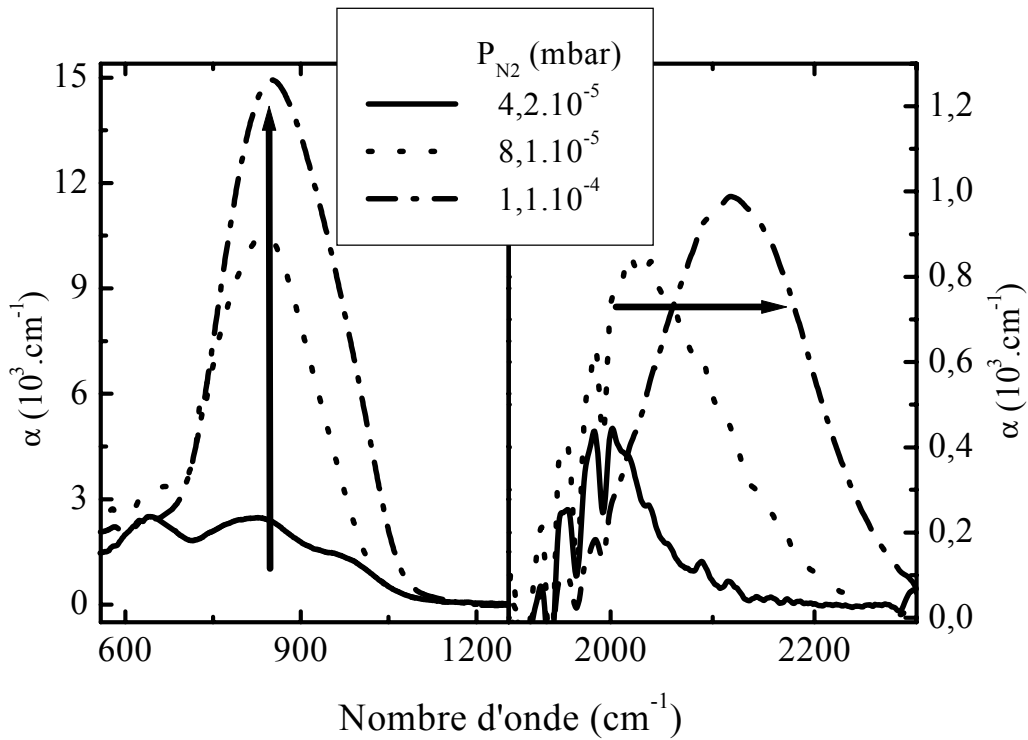


Fig.(IV.14) : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons déposés à $T_d=450^\circ\text{C}$. Les flèches indiquent le sens croissant des pressions d'azote.

Sur les échantillons déposés à faible température et à des pressions partielles d'azote de 4.10^{-5} et 7.10^{-5} mbar, nous observons des petits pics à 842 et 890 cm^{-1} . Ils sont attribués aux vibrations bending des liaisons Si-H dans les configurations suivantes $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$, et $(\text{SiH}_2)_n$ ou Si-SiH_3 respectivement. L'apparition de ces deux petits pics sur ces deux échantillons revient au fait qu'ils sont déposés à faible température de dépôt (l'hydrogène est facilement retenu dans le matériau). Les spectres des deux autres échantillons déposés à la même température de dépôt et à des pressions d'azote supérieures ne montrent pas ces deux pics, ils peuvent être masqués par la bande Si-N.

IV.2.1.3.1 La liaison Si-H

Dans la figure (IV.15) nous avons représenté la position de la bande Si-H (la bande associée aux vibrations d'étirement de la liaison Si-H) en fonction de la pression d'azote. Nous remarquons que la position en nombre d'onde de cette bande augmente quand la pression d'azote augmente pour les deux températures de dépôt. Ce déplacement peut être dû à la substitution des atomes de silicium proches voisins de la liaison Si-H par des atomes d'azote. Bustarret et al [28], à partir d'une étude du mode local, ont montré que cette bande d'absorption peut être décrite, sur toute la gamme de composition chimique du $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$, par la somme de six Gaussiennes, chaque Gaussienne étant associée à une configuration particulière (Tableau I.1). La décomposition de nos spectres dans cette partie révèle la présence de trois composantes de la bande Si-H, une à 2005 cm^{-1} attribuée à la configuration HSiSi_3 , une autre à 2090 cm^{-1} attribuée à la configuration HSiNSi_2 et la dernière à 2175 cm^{-1} attribuée à la configuration H_2SiN_2 .

Sur les figures (IV.16) et (IV.17) nous avons représenté l'aire de ces composantes

$I(\text{fréq}) = \int_{\text{fréq}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ en fonction de la pression d'azote. Nous observons lorsque la

pression d'azote augmente :

- Une diminution de l'aire de la composante à 2005 cm^{-1} indiquant la disparition de la configuration HSiSi_3 ce qui signifie que un des atomes de silicium proches voisins de la liaison Si-H au minimum est remplacé par un atome d'azote ou d'hydrogène.
- Une augmentation de l'aire de la composante à 2090 cm^{-1} à cause de l'augmentation de la densité des liaisons Si-H se trouvant dans la configuration HSiNSi_2 . Certains auteurs attribuent cette composante à la configuration H_2SiSi_2 [29].
- Une faible augmentation de l'aire de la composante à 2175 cm^{-1} indiquant l'apparition de la configuration H_2SiN_2 .

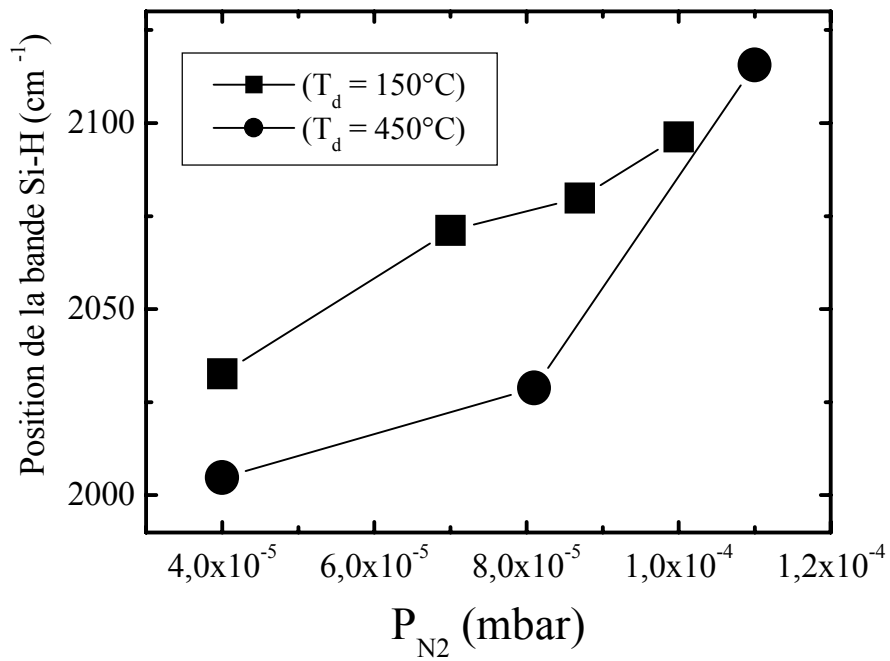


Fig.(IV.15) : Position du pic de la bande "Si-H 2000" en fonction de la pression d'azote.

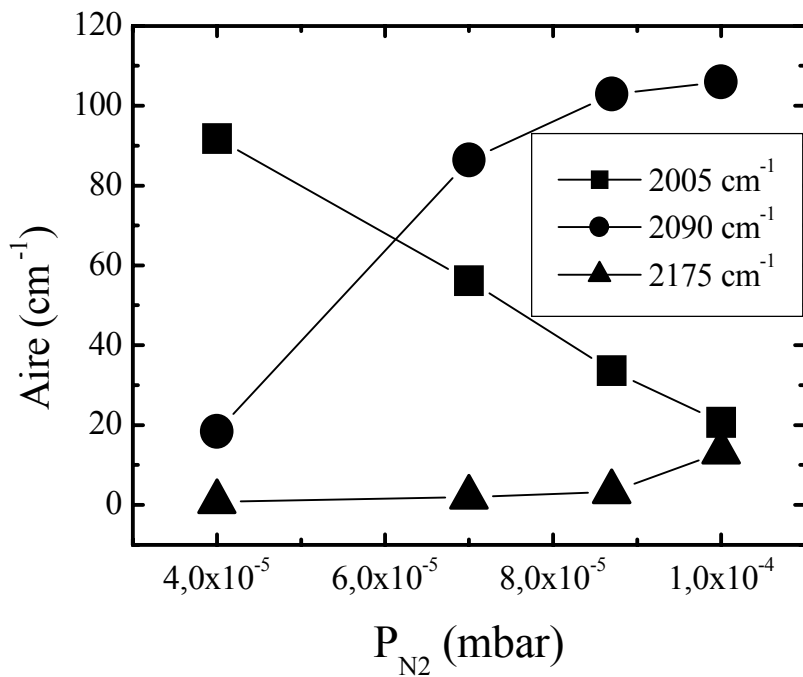


Fig.(IV.16) : Variation de l'aire des composantes de la bande " Si-H 2000" en fonction de la pression d'azote pour les échantillons déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$.

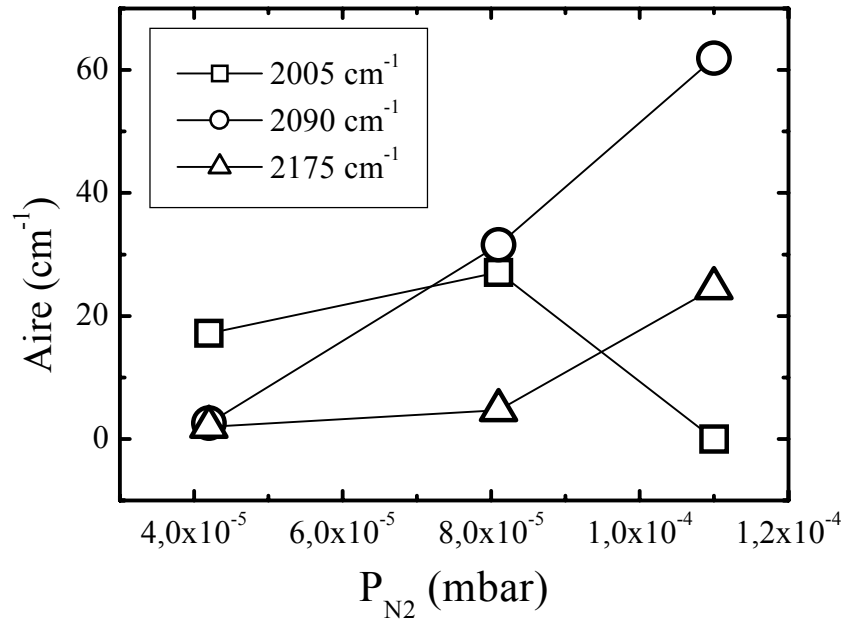


Fig.(IV.17) : Variation de l'aire des composantes de la bande " Si-H 2000" en fonction de la pression d'azote pour les échantillons déposés à $T_d=450^\circ C$.

La présence de ces trois configurations dans notre matériau indique que c'est du a-SiN_x:H riche en silicium par rapport au Si₃N₄ (il contient encore beaucoup de liaisons Si-Si).

Notre estimation du rapport $\frac{[N]}{[Si]}$ dans les couches de a-SiN_x:H ne contenant pas de liaison N-H et présentant la composante à 2090 cm^{-1} de la bande Si-H dominante où la configuration correspondante est HSiNSi₂ s'est faite comme suit :

- Nous supposons que le matériau est homogène et que toutes les liaisons sont satisfaites.
- Pour calculer la borne supérieure de l'intervalle dans lequel se trouve la valeur réelle du $\frac{[N]}{[Si]}$, nous remplaçons l'atome d'hydrogène dans le site HSiNSi₂ par un atome d'azote, car le matériau peut contenir des sites hydrogénés ou des sites SiSiNSi₂. Nous comptons le nombre d'atome d'azote et de silicium se trouvant dans le site NSiNSi₂ et nous trouvons une valeur du rapport $\frac{[N]}{[Si]} = 44 \%$.
- Nous remplaçons l'atome d'hydrogène dans le site HSiNSi₂ par un atome de silicium, puis nous comptons le nombre d'atomes d'azote et de silicium se

trouvant dans le site résultant SiSiNSi₂. La valeur obtenue du rapport $\frac{[N]}{[Si]} = 19\%$ représente la borne inférieure de cet intervalle, car le matériau contient des sites hydrogénés et des sites NSiNSi₂.

$$\text{Donc : } \frac{[N]}{[Si]} = \left(\frac{19 + 44}{2} \pm \frac{44 - 19}{2} \right) \% = (31.5 \pm 11.5) \% \text{ soit de } 20 \text{ à } 43 \%$$

Cette valeur montre que les échantillons étudiés dans cette partie sont très riches en silicium par rapport au Si₃N₄ ($\frac{[N]}{[Si]} = \frac{4}{3} = 1.33$).

En plus de l'information sur la teneur d'azote lié et la structure de matériau, la bande "Si-H 2000 cm⁻¹" permet d'estimer la densité des liaisons Si-H pour chaque configuration en utilisant les constantes de calibration propres à chaque composante de la bande Si-H (Tableau I.1)

$$\text{Donc : } [Si-H] = K_{(2005)}I_{(2005)} + K_{(2090)}I_{(2090)} + K_{(2180)}I_{(2180)} \quad (IV-1)$$

Où $I_{(\omega_0)} = \int_{\omega_0} \frac{\alpha d\omega}{\omega}$: est l'aire de la composante de la bande "Si-H 2000" de fréquence " ω_0 " et est $K_{(\omega_0)}$ la constante de calibration correspondante.

La densité d'hydrogène lié dans le matériau coïncide avec celle des liaisons Si-H pour les couches qui ne contiennent pas de liaison N-H (couches déposés à T_d=450°C).

La densité des liaisons N-H est estimée à partir de l'absorption à 1180 cm⁻¹ associée aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) des liaisons N-H:

$$[N-H] = K_{(1180)}I_{(1180)} \quad (IV-2)$$

Dans la figure (IV.18) nous avons représenté la densité des liaisons Si-H, N-H, et la concentration d'hydrogène lié dans le matériau en fonction de la pression d'azote pour les deux températures de dépôt.

- Nous observons d'abord la présence d'une faible densité des liaisons N-H sur les échantillons déposés à faible température qui a tendance à augmenter avec la pression d'azote. Cependant elle reste insignifiante devant la densité des liaisons Si-H. Cela peut être expliqué par le fait qu'à faible concentration d'azote, l'hydrogène a une préférence chimique à se lier avec le silicium [15].
- Sur la même figure nous remarquons que la densité des liaisons Si-H augmente rapidement avec la pression d'azote pour les deux températures de dépôt. Cela a été observé par Masuda et al [8] pour des valeurs du rapport [N]/[Si] inférieures à 12%.

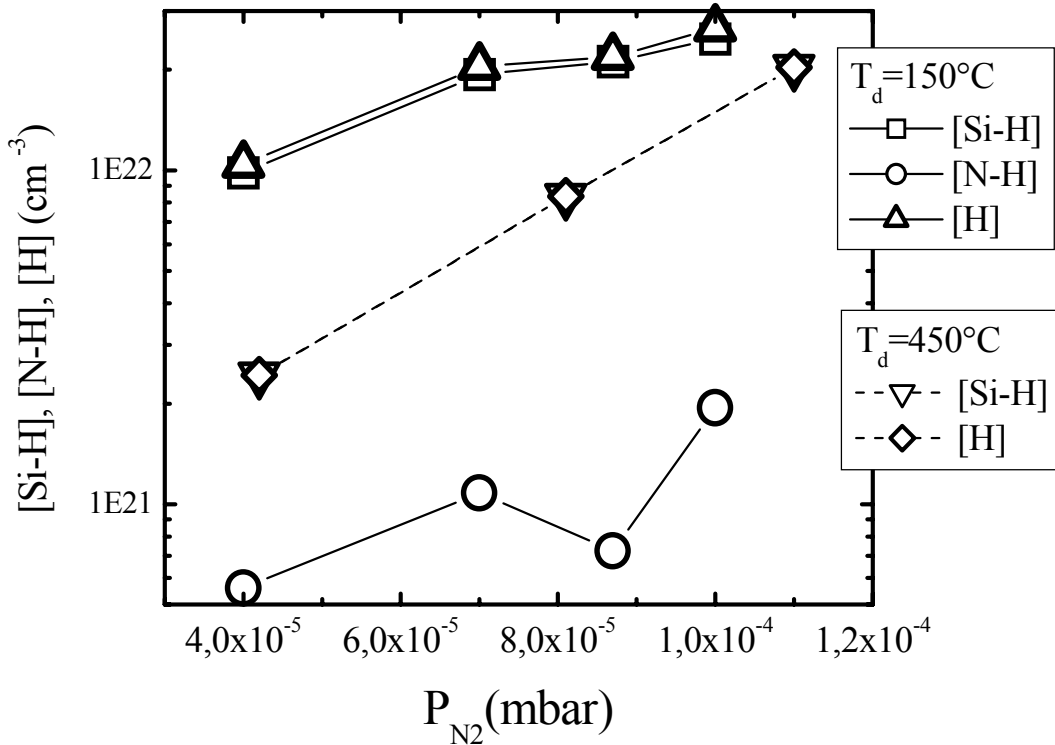


Fig.(IV.18) : Variation des densités des liaisons Si-H, N-H, et la concentration d'hydrogène lié [H] en fonction de la pression d'azote.

- Nous remarquons aussi que les couches déposées à faible température sont plus riches en hydrogène que celles déposées à haute température, ce qui confirme que l'hydrogène est difficilement retenu à haute température qu'à faible température de dépôt

IV.2.1.3.2 La bande Si-N

La figure (IV.19) représente la variation de la position de la bande Si-N (la bande associée aux vibrations d'étirement de la liaison Si-N) en fonction de la pression d'azote. Nous remarquons que la fréquence de cette bande est constante à une valeur de 842 cm^{-1} pour les échantillons déposés à faible température alors qu'elle augmente de 822 à 852 cm^{-1} lorsque la pression d'azote augmente de $4,2 \cdot 10^{-5}$ à $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ pour les échantillons déposés à haute température. A faible pression d'azote (faible contenu en azote) la fréquence de la bande Si-N des échantillons déposés à haute température est plus faible que celle des échantillons déposés à faible température. Cela peut être expliqué par le fait qu'à faible contenu d'azote les liaisons Si-N ne sont entourées que par des atomes de silicium (ils sont alors isolés) et dans cette configuration les liaisons Si-N se manifestent à 750 cm^{-1} . Cependant La substitution d'un atome proche voisin de cette liaison par un atome d'hydrogène augmente sa fréquence de

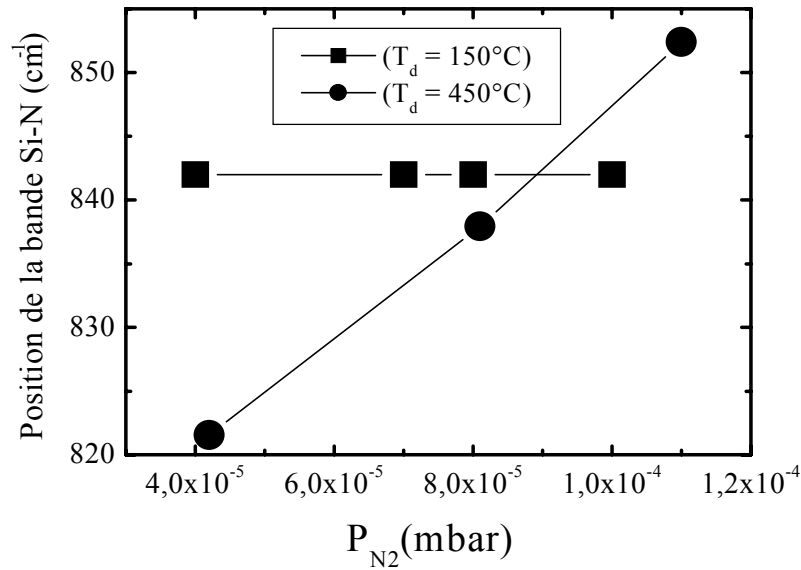


Fig.(IV.19) : Variation de la position de la bande Si-N en fonction de la pression d'azote.

vibration [29]. Les échantillons déposés à faible température contiennent plus d'hydrogène. Ils contiennent donc plus de liaison Si-N pour lesquels un atome d'hydrogène se substitue à un atome de silicium proche voisin de ces liaisons, ce qui augmente la fréquence de la bande Si-N par rapport aux échantillons déposés à haute température.

La bande Si-N peut se décomposer en trois gaussiennes à 750, 840 et 960 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons Si-N dans les configurations suivantes respectivement: NSiSi_3 (liaisons SiN isolées), NSiN_3 , Si-NH-Si . Le spectre de l'échantillon déposé à $T_d=450^\circ\text{C}$ et à $P_{N_2}=4,2 \cdot 10^{-5}$ mbar montre bien les composantes à 840 et 960 cm^{-1} . Nous avons représenté sur la figure (IV.20) l'aire de ces composantes en fonction de la pression d'azote pour les deux lots d'échantillons. Nous remarquons lors de l'augmentation de la pression d'azote:

- Une augmentation monotone de l'aire de la gaussienne à 750 cm^{-1} pour les échantillons déposés à $T_d=150^\circ\text{C}$. Pour les échantillons déposés à $T_d=450^\circ\text{C}$, l'aire de cette composante augmente jusqu'à une pression d'azote de $8,1 \cdot 10^{-5}$ mbar puis diminue. Nous savons que cette composante est attribuée aux liaisons Si-N isolées d'une part. D'autre part, l'augmentation du contenu d'azote (la pression partielle d'azote) fait augmenter le nombre de liaisons Si-N isolées. Cela explique l'augmentation de l'aire de la composante en question. Cependant pour un certain contenu d'azote les liaisons Si-N ne sont plus isolées –elles ont des atomes d'azote premiers proches voisins- ce qui explique la diminution de l'aire de cette composante.

- L'aire de la composante à 840 cm^{-1} augmente pour les deux lots d'échantillons.
- Pour les deux températures de dépôt, l'aire de la composante à 960 cm^{-1} varie peu à très faible pression d'azote. Elle augmente ensuite fortement lorsque la pression d'azote augmente. La présence de cette composante pour les échantillons déposés à haute température, met en doute l'attribution de cette composante à la configuration Si-NH-Si, car les échantillons déposés à haute température ne contiennent pas de liaison N-H (Fig IV.18).

Sur la figure (IV.21) nous avons représenté la densité d'azote lié dans le matériau. Cette densité est calculée à partir de l'aire de la bande Si-N située à 840 cm^{-1} et celui du pic à 1180 cm^{-1} associée aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) de la liaison N-H selon la relation suivante:

$$[N] = I_{(SiN)}K_{(SiN)} + I_{(NH)}K_{(NH)} \quad (IV-3)$$

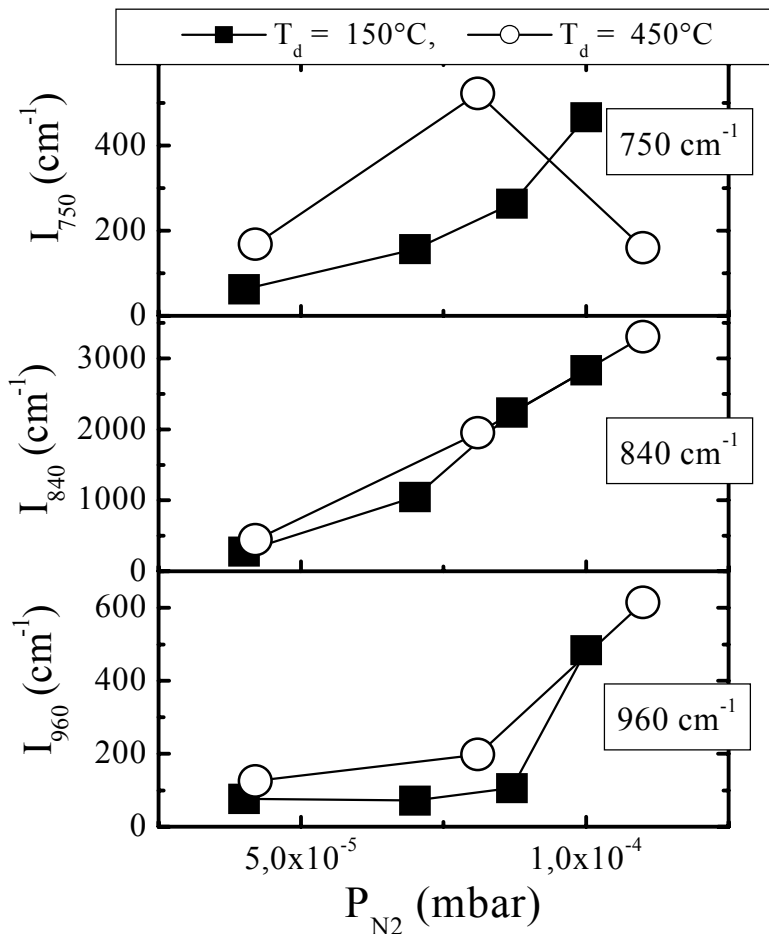


Fig.(IV.20) : Aire des composantes de la bande Si-N situées à $750, 840, 960\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la pression d'azote pour les deux températures de dépôt.

$I_{(SiN)}, I_{(NH)}$: L'aire de la bande Si-N (l'aire de la somme des pics à 750,840, et 960 cm^{-1}) et celui du pic 1180 cm^{-1} (associé aux liaisons N-H) respectivement.

$K_{(SiN)}=1.3.10^{19} cm^{-2}$ et $K_{(NH)}=2.07.10^{19}cm^{-2}$: Constantes de calibration rapportées par Bustarret et al [28].

Nous remarquons sur cette figure que la densité d'azote dans le matériau augmente avec la pression d'azote.

IV.2.2 Effet de la pression partielle d'hydrogène

Pour suivre les effets de la pression partielle d'hydrogène, nous fixons la pression partielle d'azote à $9 \cdot 10^{-5}$ mbar et nous présentons nos résultats concernant trois pressions d'hydrogène différentes.

IV.2.2.1 Conductivité électrique en fonction de la température

Dans la figure (IV.22) nous avons représenté la conductivité électrique sous obscurité σ_{obs} des échantillons déposés à une température de 150°C et à différentes pressions partielles d'hydrogène P_{H_2} . σ_{obs} est présentée en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius.

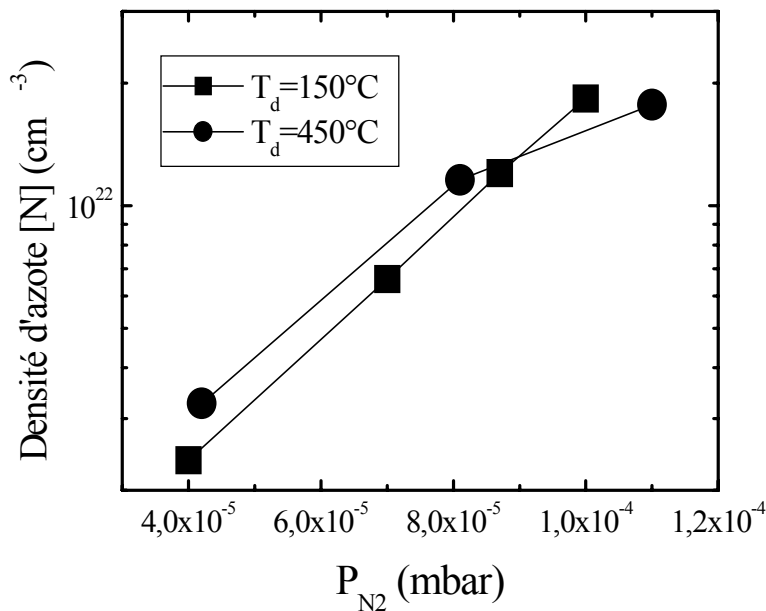


Fig.(IV.21) : Évolution de la densité d'azote dans le matériau en fonction de la pression d'azote.

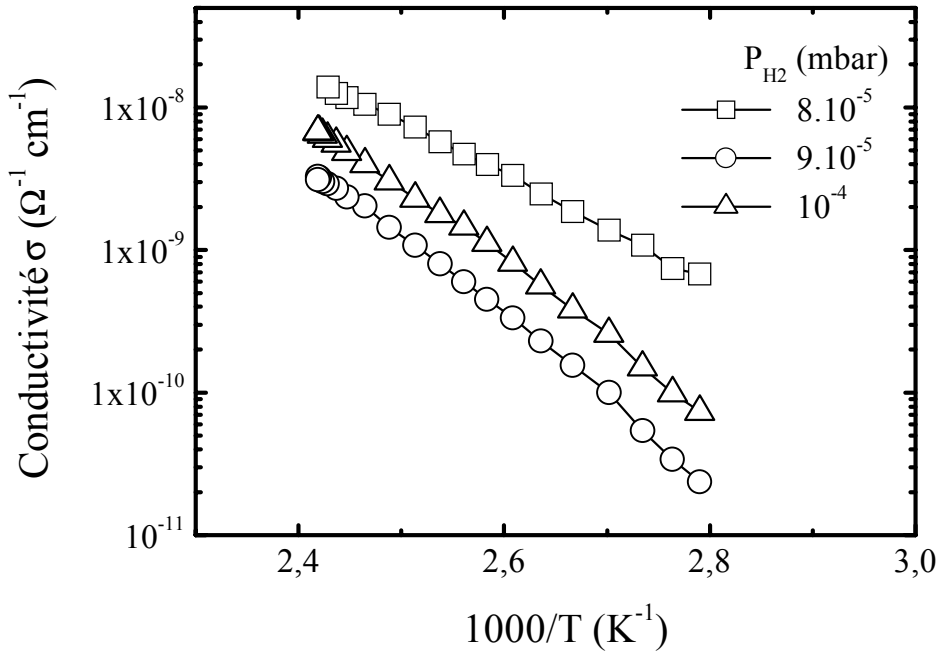


Fig.(IV.22) : Evolution de la conductivité électrique de notre matériau en fonction de la température dans la représentation d'Arrhenius pour des couches déposées à $T_d=150^\circ\text{C}$ et à différentes pressions d'hydrogène P_{H_2} .

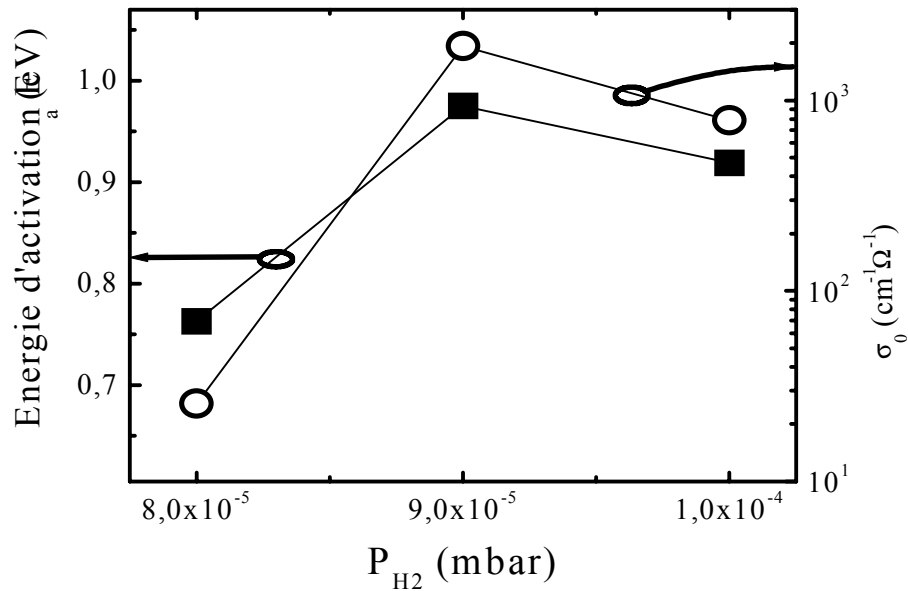


Fig.(IV.23) : La variation de l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de P_{H_2} .

Lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 9.10^{-5} mbar la conductivité diminue. Pour des pressions d'hydrogène plus élevées elle augmente.

La figure (IV.23) montre l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de la pression d'hydrogène. Lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 9.10^{-5} mbar, E_a augmente de 0.76 à 0.98 eV et σ_0 augmente de 25.6 à $3,6.10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Et lorsque la pression d'hydrogène augmente à 10^{-4} mbar E_a et σ_0 diminuent respectivement à 0.92 eV et $787 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

IV.2.2.2 Caractéristiques optiques

Dans les figures (IV.24), (IV.25) et (IV.26) nous représentons respectivement le coefficient d'absorption, le gap optique et le facteur de Tauc ainsi que l'indice de réfraction des échantillons de la figure (IV.22) en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

Au début lorsque la pression d'hydrogène augmente le coefficient d'absorption, reste pratiquement constant puis il augmente quand la pression d'hydrogène augmente à 10^{-4} mbar. Les mêmes effets ont été observés sur le gap optique, le facteur de Tauc et l'indice de réfraction. Lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 9.10^{-5} mbar le gap optique varie de 2.09 à 2.10 eV, le facteur de Tauc augmente de 605 à $613 cm^{-1/2}eV^{-1/2}$ et l'indice de réfraction à 1000 nm reste constant à 2.51. Quand la pression d'hydrogène augmente et vaut 10^{-4} mbar ils augmentent et passent respectivement aux valeurs à 2,14 eV, $710 cm^{-1/2}eV^{-1/2}$ et 2.59.

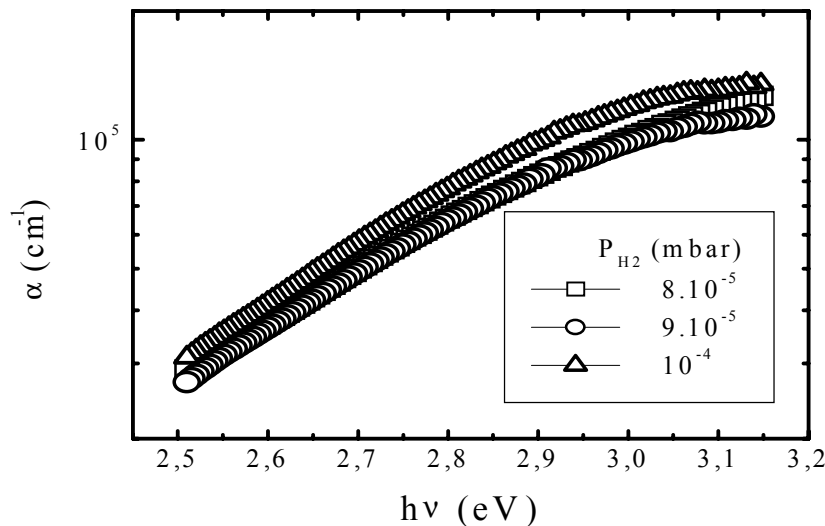


Fig.(IV.24) : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour les couches déposées à différentes pressions partielles d'hydrogène.

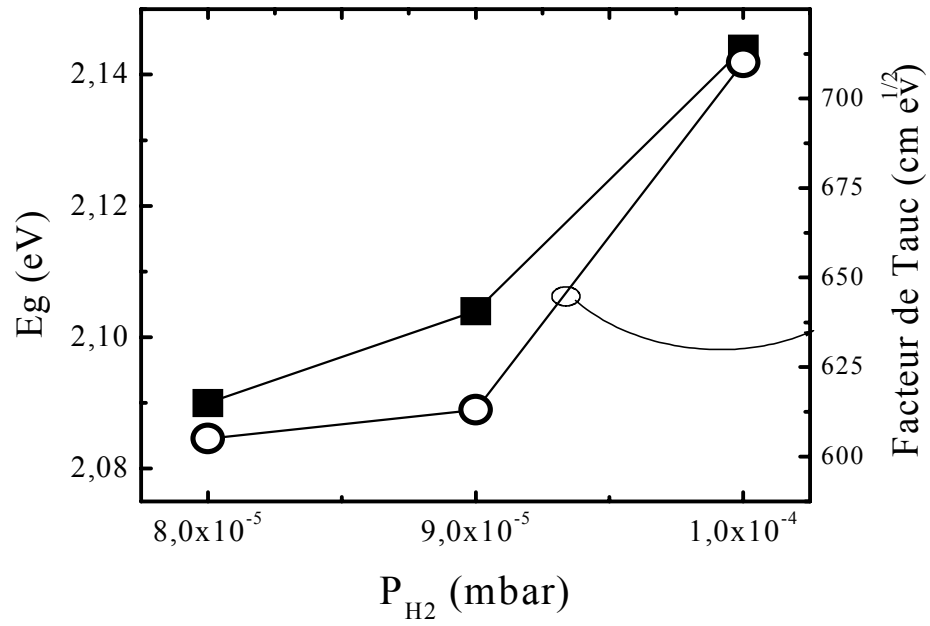


Fig.(IV.25) : Variation du gap optique et du facteur de Tauc en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

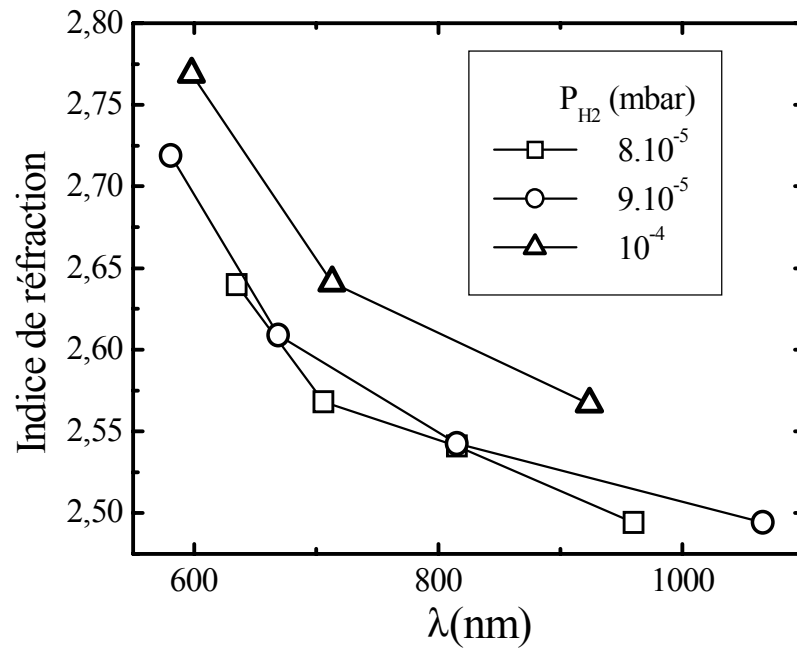


Fig.(IV.26) : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour des couches déposées à différentes pressions partielles d'hydrogène.

IV.2.2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

La figure (IV.27) montre les spectres d'absorption infrarouge des couches déposées à une température de 150°C et à différentes pressions d'hydrogène. Nous observons sur ces spectres les modes de vibration suivants :

- Les vibrations de déformation (wagging, Rocking) de la liaison Si-H à 650 cm^{-1} .
- Une large bande due aux vibrations d'étirement asymétrique des liaisons Si-N (la bande Si-N) à environs 840 cm^{-1} .
- Les vibrations de déformation (wagging, Rocking) de la liaison N-H à 1180 cm^{-1} .
- Une bande d'absorption à 2100 cm^{-1} due aux vibrations d'étirement des liaisons Si-H (la bande Si-H).

L'augmentation de la pression d'hydrogène entraîne une augmentation de l'absorption à 650 cm^{-1} associée à la liaison Si-H. Cela confirme l'attribution de cette absorption aux liaisons Si-H.

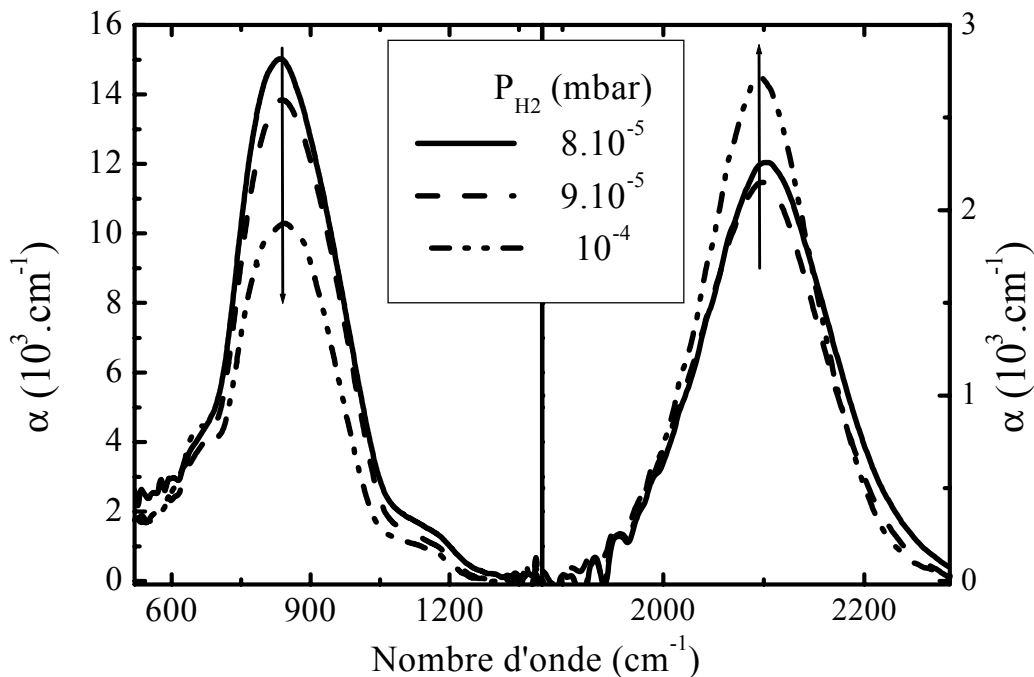


Fig.(IV.27) : Spectres infrarouges pour des couches déposées à différentes pressions d'hydrogène.

IV.2.2.3.1 La bande Si-H

Nous représentons dans la figure (IV.28) la position de la bande Si-H en fonction de la pression d'hydrogène.

Nous remarquons que la position de cette bande diminue en nombre d'onde quand la pression d'hydrogène augmente. Comme nous avons pu le constater dans la première partie, la position de cette bande est directement liée à la teneur du matériau en azote. Plus cette fréquence augmente plus notre matériau est riche en azote. Cela peut signifier que lorsque la pression d'hydrogène augmente la teneur en azote du matériau diminue.

La bande "Si-H 2000" peut être décomposée en trois gaussiennes centrées sur 2005, 2090 et 2175 cm^{-1} . Elles sont attribuées comme nous l'avons cité plus haut aux vibrations d'étirement des liaisons Si-H dans les configurations HSiSi_3 , $(\text{HSiNSi}_2 \text{ et } \text{H}_2\text{SiSi}_2)$ et H_2SiN_2 respectivement (Tableau I.1). La figure (IV.29) montre l'aire de ces composantes en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons lorsque la pression d'hydrogène augmente les effets suivants :

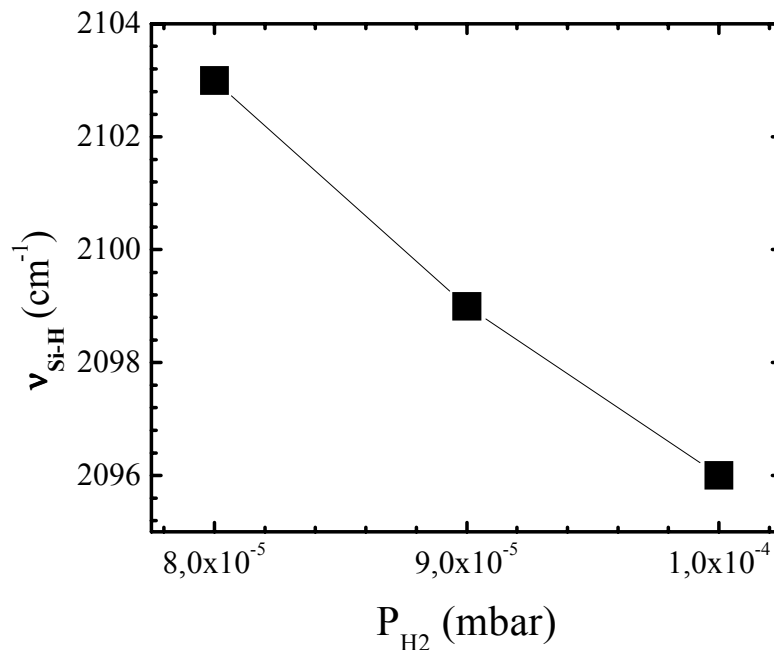


Fig.(IV.28) : Position de la bande "Si-H 2000" en fonction de la pression d'hydrogène.

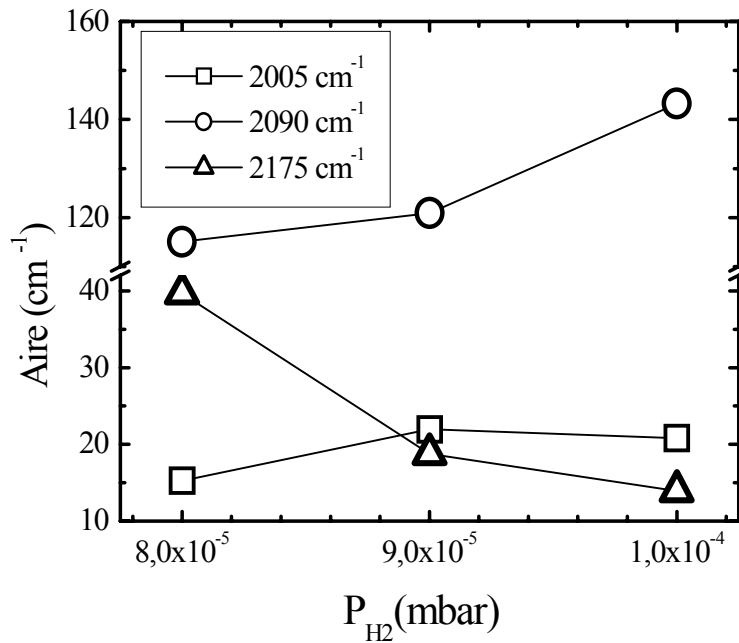


Fig.(IV.29) : L'aire des composantes de la bande "Si-H 2000" en fonction de la pression d'hydrogène.

- L'aire de la composante à 2005 cm^{-1} augmente de 15.27 à 21.95 cm^{-1} lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 9.10^{-5} mbar. Quand cette dernière augmente à 10^{-4} mbar l'aire de cette composante diminue légèrement. Cela indique la diminution de la densité des liaisons Si-H de configurations $HSiSi_3$ probablement à cause du remplacement d'un atome de silicium proche voisin de la liaison Si-H par un atome d'hydrogène.
- La composante à 2090 cm^{-1} est la composante dominante. Son aire augmente de 115 à 143 cm^{-1} quand la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 10^{-4} mbar. Cette augmentation est due à l'augmentation de la densité des liaisons Si-H de la configuration H_2SiSi_2 et non pas celles de la configuration $HSiNSi_2$ car le contenu d'azote diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente comme nous l'avons constaté plus haut.
- L'aire de la composante à 2175 cm^{-1} diminue de 40 à 14 cm^{-1} lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 10^{-4} mbar. Probablement à cause du remplacement d'un atome d'azote proche voisin de la liaison Si-H de la configuration H_2SiN_2 par un autre de silicium car comme nous l'avons déjà constaté, le contenu d'azote diminue quand la pression d'hydrogène augmente

Dans la figure (IV.30) nous avons représenté la densité des liaisons Si-H, N-H et celle d'hydrogène lié dans le matériau en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons donc que:

- La densité des liaisons N-H est très faible devant celle des liaisons Si-H parce que, comme nous l'avons montré les couches présentant une bande Si-H avec la composante à 2090 cm^{-1} dominante sont riches en silicium par rapport Si_3N_4 . Cette densité diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente. Cela indique que le contenu en azote dans le matériau diminue quand la pression d'hydrogène augmente.
- La densité des liaisons Si-H diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente de 8.10^{-5} à 9.10^{-5} mbar. Mais elle augmente légèrement quand cette dernière augmente à 10^{-4} mbar.
- Puisque la densité des liaisons N-H est très faible devant celle des liaisons Si-H la densité d'hydrogène lié dans le matériau suit la variation des liaisons Si-H en fonction de la pression d'hydrogène.

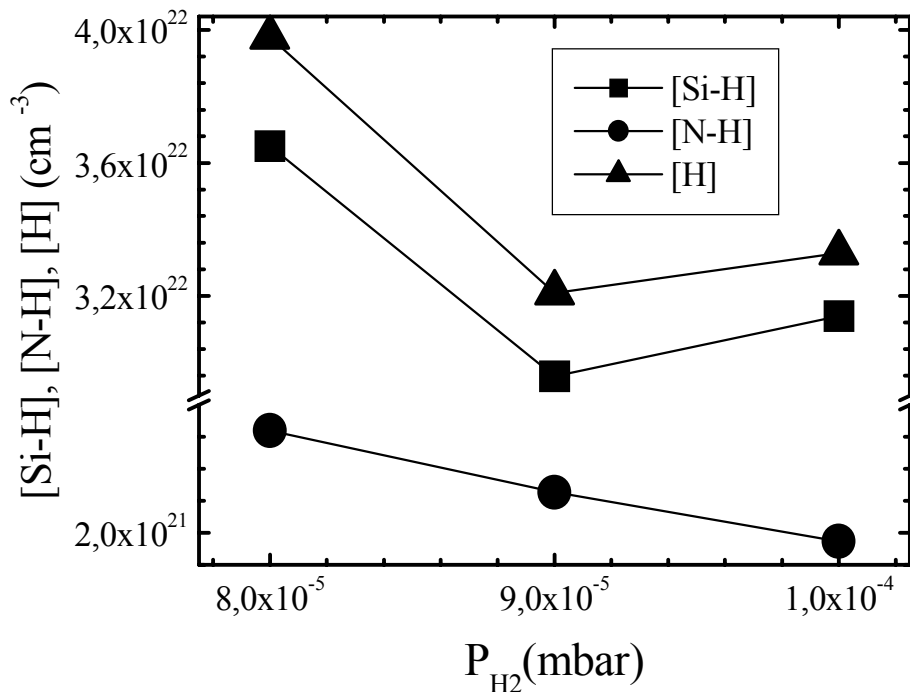


Fig.(IV.30) : Variation des densités des liaisons Si-H [Si-H], N-H [N-H], et la densité d'hydrogène [H] en fonction de la pression d'hydrogène.

Nous nous attendions à ce que la densité des liaisons Si-H dans le matériau augmente, du fait de la plus grande densité d'hydrogène dans le plasma pendant le dépôt. Cependant nous observons que cette densité diminue puis augmente quand la pression d'hydrogène augmente.

Ces résultats sont à discuter en fonction des conditions réelles du dépôt. C'est à dire la procédure technologique de dépôt: de nettoyage et d'injection des gaz. La diminution de la densité des liaisons Si-H reste liée à l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène. Son comportement précis dû à l'effet de la pression d'hydrogène doit être revu avec plus de rigueur dans la préparation du dépôt.

IV.2.2.3.2 La bande Si-N

La figure (IV.31) montre la variation de la concentration d'azote calculée à partir de l'aire de la bande Si-N en fonction de la pression partielle d'hydrogène. Nous pouvons voir sur la figure que [N] diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente. Cela confirme ce que nous avons constaté concernant la position de la bande Si-H.

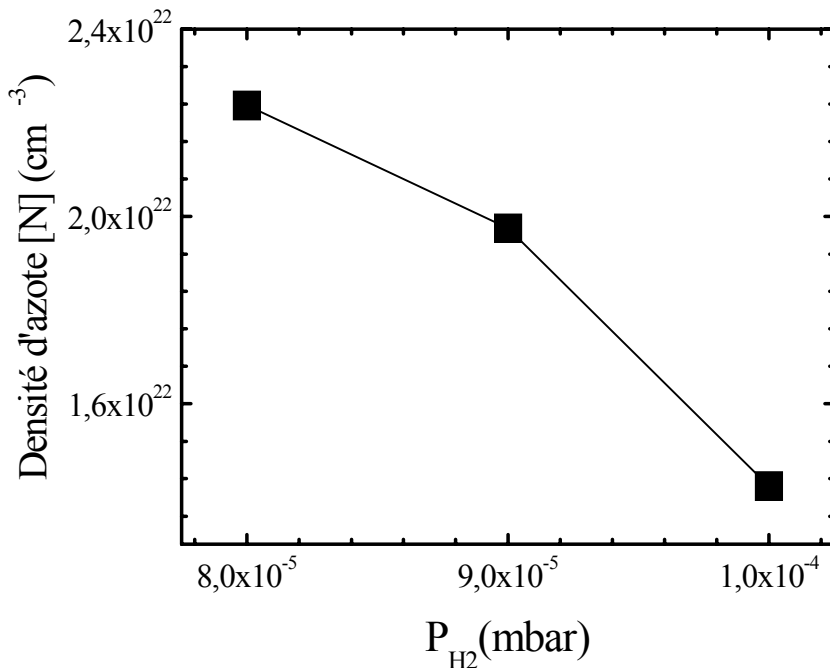


Fig.(IV.31) : Variation de la concentration d'azote dans le matériau [N] en fonction de la pression d'hydrogène.

IV.2.2.4 Discussion

Les figures (IV.32) (IV.33) représentent la variation de l'énergie d'activation, du facteur pré-exponentiel σ_0 et de la conductivité électrique à la température ambiante en fonction de la densité des liaisons Si-H. Quand la densité des liaisons Si-H augmente, σ_0 et l'énergie d'activation diminue. Cette dernière diminue linéairement. la conductivité électrique quand à elle augmente avec un comportement exponentiel.

$$\sigma_{obs} (\Omega^{-1}cm^{-1}) = 2.22 \times 10^{-19} \exp(5.48 \times 10^{-22} [Si - H]) \quad (IV-4)$$

Certains auteurs ont observés le même résultat [57]. Pour expliquer qualitativement ce comportement de la conductivité électrique, ils considèrent que le matériau est un mélange de deux phases : la première est une phase très ordonnée (semblable à Si_3N_4), elle contient peu de défaut et peu d'hydrogène ; la deuxième phase est très désordonnée avec une grande concentration d'hydrogène. Cette dernière phase, contrôle la conductivité électrique à basse température alors que la phase ordonnée contrôle la conductivité à haute température. La diminution du contenu d'hydrogène provoque une diminution du désordre dans la phase désordonnée ainsi que l'augmentation de l'énergie d'activation.

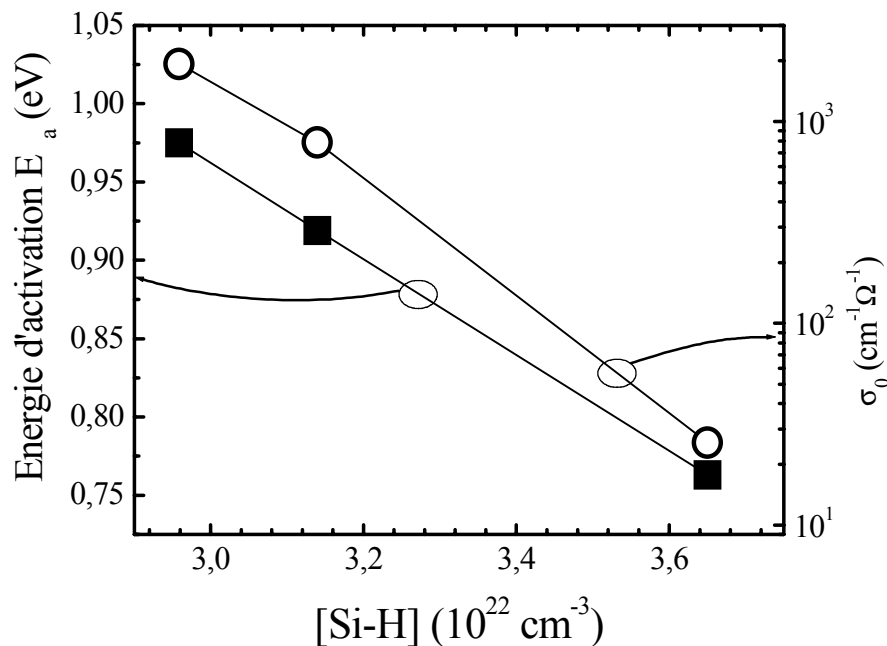


Fig.(IV.32) : Variation de l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel σ_0 en fonction de la densité des liaisons Si-H [Si-H].

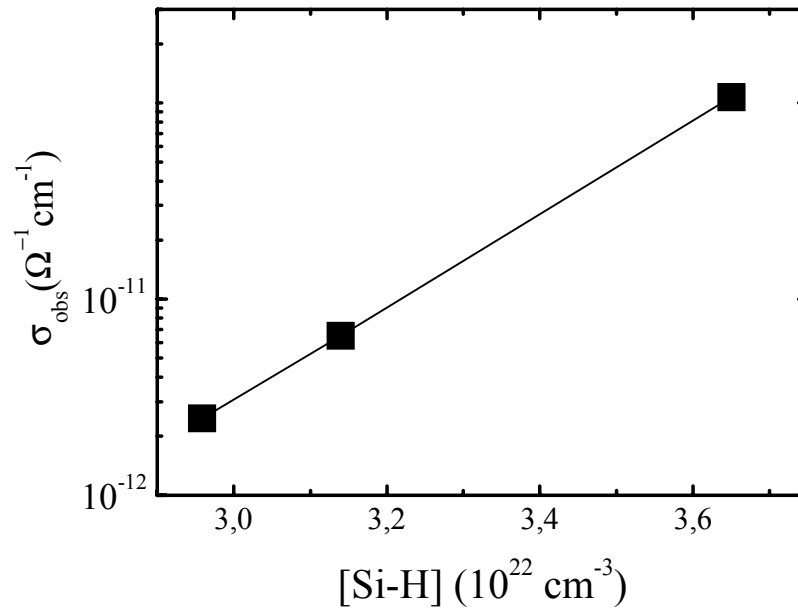


Fig.(IV.33) : La conductivité électrique dans la configuration coplanaire à $T=60^{\circ}\text{C}$ et sous obscurité en fonction de la densité des liaisons Si-H [Si-H].

Ils rapportent également la cohérence de ce modèle avec le modèle de Frenkel-Poole ou avec le modèle qui suppose que la distribution des états de saut dans le gap est une gaussienne. Si la conduction se fait selon le mécanisme de saut, l'augmentation exponentielle de la conductivité, lorsque la densité des liaisons Si-H augmente, est due à une augmentation exponentielle de la mobilité. Si la conductivité se fait selon le mécanisme de Frenkel-Poole l'augmentation exponentielle de la conductivité, lorsque la densité des liaisons Si-H augmente, est due à une augmentation exponentielle du nombre de porteurs.

La conductivité électrique en coplanaire est très sensible aux états de surface. Nous pouvons dire qu'une partie des liaisons Si-H sont le résultat de la saturation des liaisons pendantes à la surface de la couche (dues à la rupture du milieu) par l'hydrogène. Cela permet de diminuer la densité de piège des porteurs, donc augmenter la conductivité électrique en coplanaire.

IV.2.3 Discussion et conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons suivi l'évolution des propriétés du matériau en fonction de la pression d'azote pour deux températures de dépôt et en fonction de la pression d'hydrogène pour l'une d'entre elles.

Nous avons montré que l'augmentation de la pression partielle d'azote entraîne une diminution monotone de la conductivité électrique et de l'indice de réfraction ce qui exprime

la tendance du matériau vers un diélectrique. D'autre part, la densité d'azote lié dans le matériau, déduite à partir des spectres d'absorption infrarouge, augmente.

Nous avons montré que la position de la bande Si-H est liée directement à la teneur du matériau en azote. Cela nous a permis d'estimer le rapport $\frac{[N]}{[Si]}$ de $0,32 \pm 0,12$. Ce qui montre que le matériau étudié dans cette partie est très riche en silicium par rapport au nitrure de silicium stoechiométrique Si_3N_4 pour lequel $\frac{[N]}{[Si]} = 1,33$.

Pour augmenter la concentration d'azote dans le matériau, nous devons augmenter la pression partielle d'azote (Fig IV.21). L'augmentation de cette dernière au delà d'une pression de $1,1 \times 10^{-4}$ mbar avec les conditions utilisés dans cette partie favorise l'apparition des arcs. Ce qui cause la dégradation des propriétés du matériau obtenu et rend l'expérience difficile.

Pour remédier à ce problème nous avons diminué la pression d'argon de $1,5 \times 10^{-3}$ à $2,2 \times 10^{-4}$ mbar. Nous avons obtenu un plasma stable pour une pression partielle d'azote allant jusqu'à 4×10^{-4} mbar. Dans ce qui suit nous utilisons donc les conditions de dépôt données dans le tableau suivant :

Pression partielle d'azote P_{N_2} (mbar)	Pression partielle d'hydrogène P_{H_2} (mbar)	Pression partielle D'argon P_{Ar} (mbar)	Pression totale P_t (mbar)	Puissance du plasma W (Watt)
$3,2 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-5}$ à 10^{-4}	$2,2 \times 10^{-4}$	$\approx 4 \times 10^{-4}$	100 à 118

Tableau (IV.2): Conditions de dépôt des échantillons.

IV.3 Nitrure de silicium amorphe hydrogéné proche de la stoechiométrie

L'utilisation des conditions de dépôt données dans le tableau (IV.2), nous donne un matériau différent de celui que nous avons obtenu dans la première partie. Il est transparent dans la gamme du visible, son indice de réfraction est nettement inférieur à celui des échantillons de la première partie (entre 1.80 et 2.00). Celui de nitrure de silicium LPCVD est de 1.95. Le courant électrique dans la configuration coplanaire est inférieur à 10^{-13} A même à une température élevée d'environ 200°C.

Echantillon	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_p (Volt)
A1	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	400
A4	10^{-4}	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	400
B4	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	301

Tableau (IV.3): Conditions de dépôt des échantillons.

Remarque : la température de dépôt de ces trois échantillons est de 150°C. Les échantillons A1 et A4 sont ceux de la partie1 (figure IV.3)

Dans la figure (IV.34) nous présentons les spectres de transmission optique des couches A1, A4, B4 et d'un substrat nu (verre corning 9075). Les échantillons A1 et A4 présentent respectivement la plus faible et la plus grande densité d'azote obtenue dans la première partie. Nous remarquons donc sur cette figure que :

- De A1 à A4 à B4 il y a un déplacement du front d'absorption vers les faibles longueurs d'onde. Cependant, le déplacement du front d'absorption de l'échantillon B4 est très grand devant celui de l'échantillon A4. Nous pouvons voir sur les figures (IV.8) et (IV.9) qu'il y a un déplacement du front d'absorption vers les grandes énergies de photons lorsque le contenu d'azote dans le matériau (pression partielle d'azote) augmente. D'autre part le déplacement du front d'absorption est lié directement au gap du matériau. Plus le front d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde (les grandes énergies) plus le gap est grand.
- L'absorption de l'échantillon B4 est pratiquement identique à celle du substrat dans la gamme des faibles longueurs d'onde. Cette absorption n'est pas due à la couche mais au substrat, l'échantillon B4 est encore transparent à cette longueur d'onde.

Nous avons estimé le gap optique du substrat à partir du spectre de transmission de l'échantillon B4. Nous avons trouvé une valeur minimale de 3.64 eV. Cette couche présente donc un gap optique nettement supérieur à celui des échantillons A1 et A4 (2.00 et 2.04 eV respectivement). À partir de la figure (I.7) nous pouvons estimer le rapport $x = \frac{[N]}{[Si]}$ qui correspond à un gap optique de 3.64 eV, il est environ de 1.27 (pour Si_3N_4 $x=1.33$). Cela veut dire que l'échantillon B4 peut être plus proche de la composition du Si_3N_4 . Il peut être plus riche en azote car son gap optique peut être plus grand que 3.64 eV.

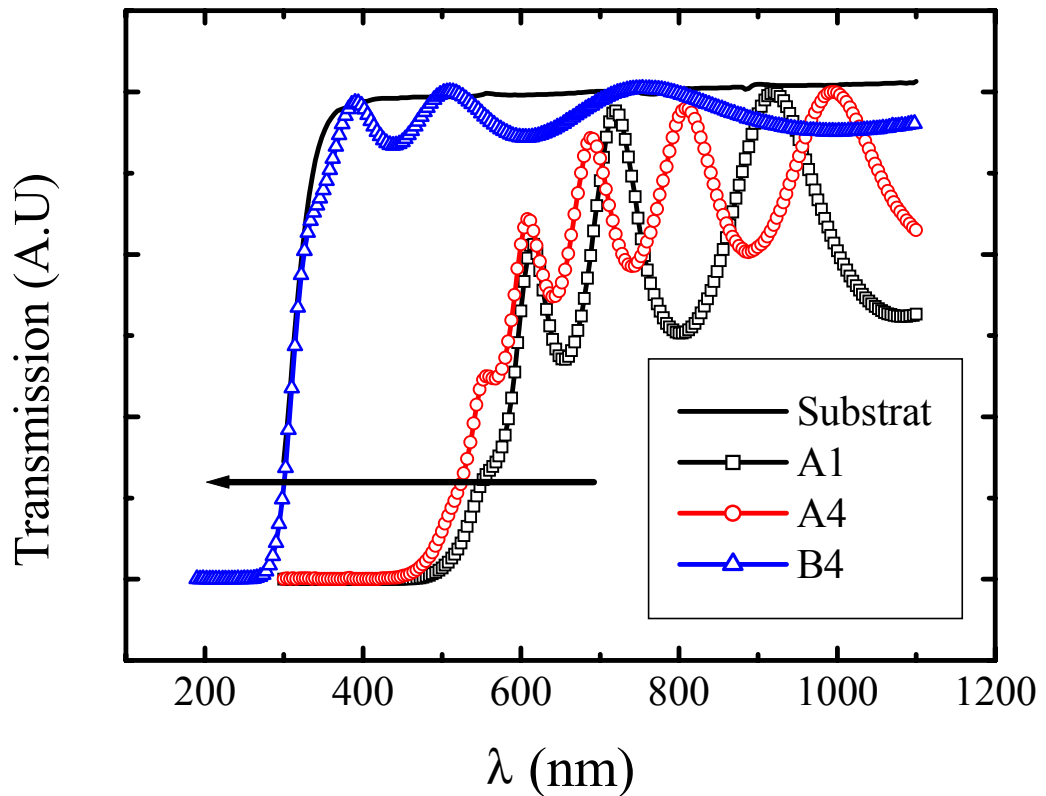


Fig.(IV.34) : Spectres de transmission optique des échantillons donnés dans le tableau (IV.3).

La figure (IV.35) représente les spectres d'absorption infrarouge des échantillons A4 et B4. Nous remarquons donc sur le spectre de l'échantillon B4 :

- que nous ne pouvons plus distinguer le pic associé aux vibrations de déformation (Wagging, Rocking) de la liaison Si-H à 650 cm^{-1} . Cela peut être dû au changement de la force de l'oscillateur de la liaison avec la composition chimique du matériau [28, 29].
- La position de la bande Si-N augmente de 840 à 879 cm^{-1} .
- L'épaule à 1180 cm^{-1} dus aux vibrations de déformation (Wagging, Rocking) de la liaison N-H présente une augmentation nette en amplitude. Alors l'épaule devient un pic bien distingué de la bande Si-N. Cela signifie que la densité des liaisons N-H a augmenté.
- La position de la bande "Si-H 2000" augmente de 2099 à 2189 cm^{-1} et son aire diminue nettement. Cela montre l'augmentation de la teneur du matériau en azote et

la diminution de la densité des liaisons Si-H ou le changement de leurs constantes de force.

- Le pic à 3335 cm^{-1} dû aux vibrations d'étirement des liaisons N-H présente une forte augmentation en aire confirmant ainsi l'augmentation de la densité des liaisons N-H.
- L'aire de la bande à $430\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ due à la vibration d'étirement symétrique des liaisons Si-N dite "breathing" augmente. Ce mode de vibration n'est pas détectable par la spectroscopie infrarouge pour des configurations de type N-Si₃ car cette unité possède un centre de symétrie et la vibration breathing est symétrique par rapport à ce dernier. Cependant, la distorsion locale du site rend sa détection possible mais difficile et dépendante du désordre. L'apparition des liaisons N-H signifie qu'un atome de silicium du site N-Si₃ est remplacé par un atome d'hydrogène. La configuration devient Si-NH-Si. Elle ne possède plus un centre de symétrie alors la vibration d'étirement symétrique de la liaison Si-N dans cette configuration est active en infrarouge. Cela peut expliquer l'augmentation de l'aire de cette bande.

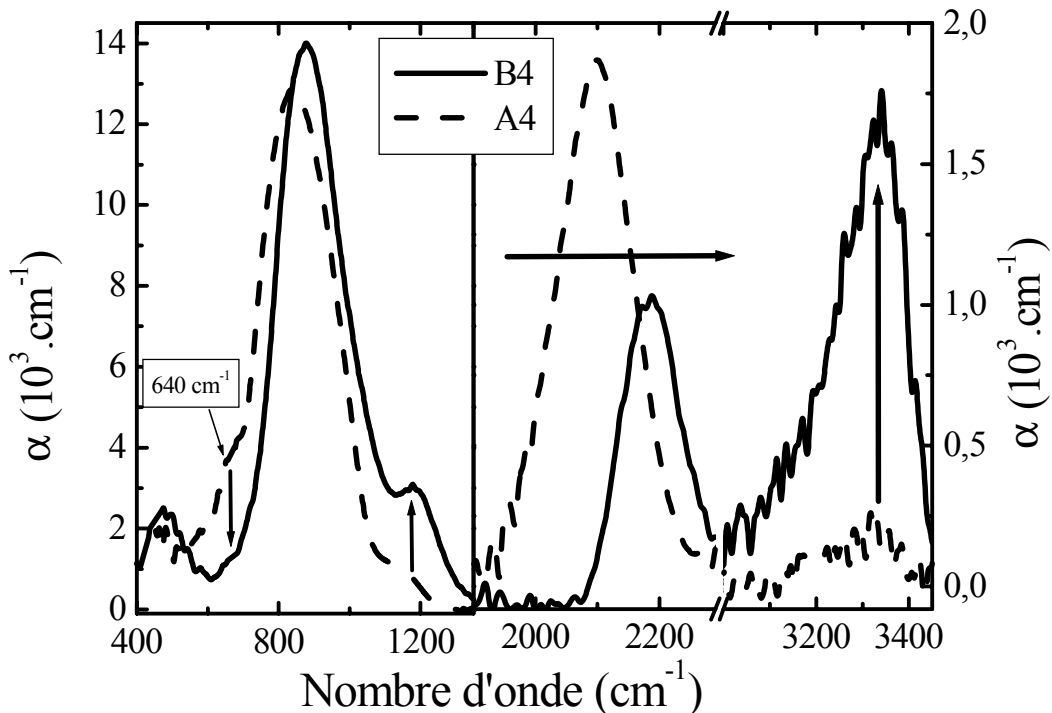


Fig.(IV.35) : Spectres d'absorption infrarouge des couches A4 et B4.

Une étude théorique [15] prévoit que l'hydrogène a une préférence chimique à se lier avec le silicium à faible contenu d'azote alors que pour un contenu d'azote élevé, il a une préférence à se lier avec l'azote. D'autres auteurs rapportent que la concentration des liaisons Si-H augmente lorsque le matériau devient plus riche en silicium et que la densité des liaisons N-H augmente lorsque le matériau devient plus riche en azote [11]. Donc plus le rapport des densités des liaisons N-H et Si-H est grand plus le matériau est riche en azote.

IV.3.1 Structure MIS

La caractéristique C-V de la structure MIS de l'échantillon B4 (Aluminium/B4/Si monocristallin dopé n) est mesurée sous vide secondaire, avec un signal de fréquence 1 MHz à une température de 50°C. La tension de polarisation est balayée de 0 à -18.5 Volt puis en inverse avec une vitesse de 0.17 volt/sec. Le résultat de la mesure montre un hystérésis Fig (IV.36). Sous l'effet d'un champ électrique appliqué sur la grille métallique de la structure MIS, une injection d'un type de porteur, du semiconducteur vers le nitrure de silicium, apparaît. Comme le phénomène n'est pas inversé dès que la tension est relâchée, un hystérésis apparaît sur les caractéristiques électriques. En diminuant la tension de 0 à -18.5 Volt la capacité mesurée est inférieure à la capacité mesurée en retour. Ce type d'hystérésis est observé généralement dans le cas d'un piégeage de charges, alors que dans le cas inverse –la capacité mesurée en allant est supérieure à la capacité mesurée en retour- l'hystérésis est attribué à une dérive ionique[4]. Dans notre cas donc, plus l'hystérésis est grande plus le nombre de pièges (défauts de structure) est grand.

La caractéristique C-V d'une couche de nitrure de silicium DC magnétron déposée sans hydrogène [13] comme celles des couches de nitrure de silicium LPCVD [4] -contenant peu d'hydrogène- présente des hystérésis C-V nettement plus larges que les nôtres. Cela peut être expliqué par la faible teneur du matériau en hydrogène qui passive les liaisons pendantes.

De 0 à -8 Volt la capacité de notre structure est indépendante de la tension. Dans cette zone la capacité est en mode d'accumulation, la structure se comporte comme une capacité avec deux électrodes (la grille métallique et le semiconducteur) et une couche isolante (le nitrure de silicium amorphe hydrogéné). Dans ce cas, la capacité mesurée est celle de la couche isolante, elle est donnée par la relation suivante:

$$C_{\max} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_n S}{d} \quad (IV-5)$$

S, d et ϵ_0 sont respectivement l'aire de la surface de la grille, l'épaisseur de la couche et la permittivité du vide. ϵ_n est la constante diélectrique de la couche isolante.

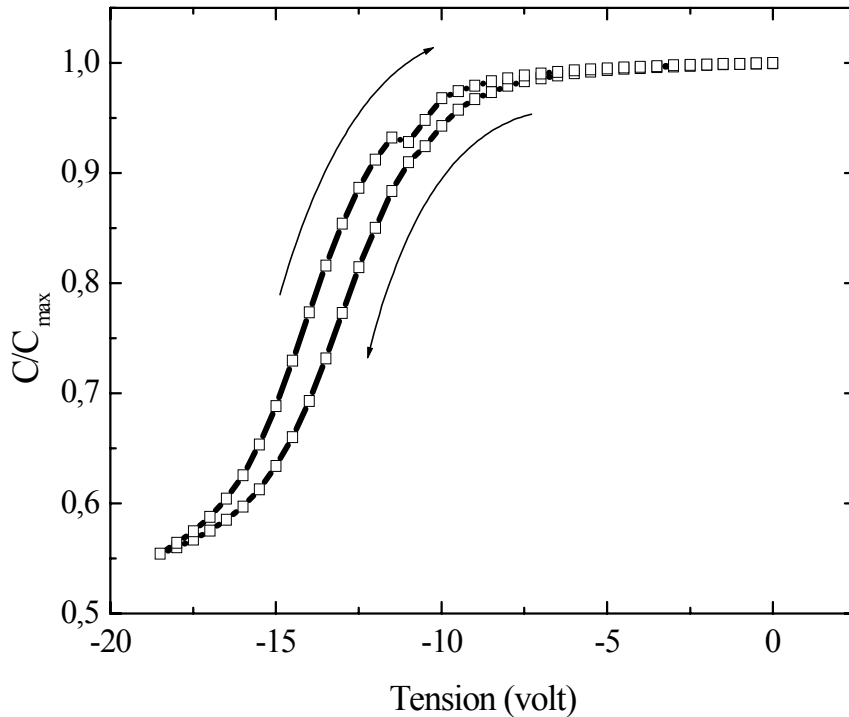


Fig.(IV.36) : Capacité en fonction de la tension à 1 Mhz de l'échantillon B4.

La constante diélectrique de la couche B4 a été calculée à partir de la relation précédente, elle est de 7,5. Cette valeur est identique à celle du nitrure de silicium LPCVD (Si_3N_4).

IV.3.2 Effet de la pression d'hydrogène

Dans le but de voir l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés du matériau déposé, nous avons élaboré cinq couches de nitrure de silicium avec des pressions d'hydrogène différentes (Tableau IV.2)

La figure (IV.37) 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 1.92 à 1.8 quand la pression d'hydrogène augmente de $4.5 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Dans la figure suivante (Fig IV.38) nous représentons la constante diélectrique ϵ_n du matériau en fonction de la pression d'hydrogène. Elle présente une légère diminution, de 7,57 à 7,48 lorsque la pression d'hydrogène augmente de $7.9 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ mbar. La constante diélectrique du Si_3N_4 LPCVD est de 7.5 [42]

IV.3.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

Sur la figure (IV.39) nous représentons les spectres d'absorption infrarouge avec les conditions inscrits dans le tableau (IV.2) et pour différentes pressions d'hydrogène. Nous observons donc lorsque cette dernière augmente:

- Une diminution de l'aire de la bande Si-N avec une augmentation de sa position de 844 à 878 cm^{-1} .
- Une augmentation de l'aire du pic à 1180 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation (wagging, Rocking) des liaisons N-H. Cette augmentation indique l'augmentation de la densité des liaisons N-H.
- Une augmentation de l'aire de la bande Si-H. la position de cette bande présente une légère variation. elle varie entre 2183 et 2186 cm^{-1} . Elle est nettement supérieure à celle des échantillons de la première partie (2100 cm^{-1}). Ceci montre que ces échantillons sont plus riches en azote que ceux de la première partie.
- L'augmentation de l'aire du pic à 3345 cm^{-1} associé aux vibrations d'étirement des liaisons N-H. Ceci confirme l'augmentation de la densité des liaisons N-H.

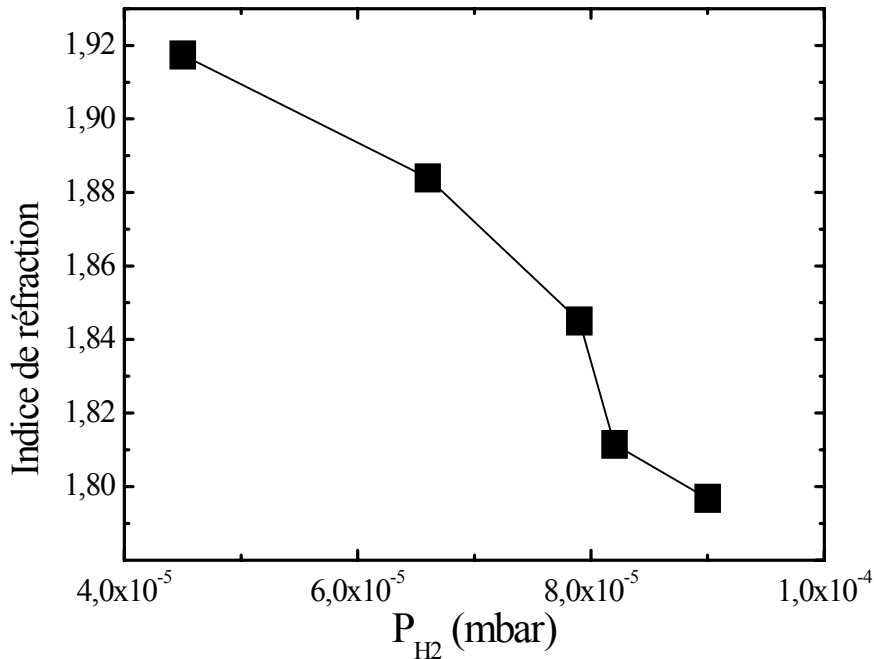


Fig.(IV.37) : Indice de réfraction à une longueur d'onde de 700 nm en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

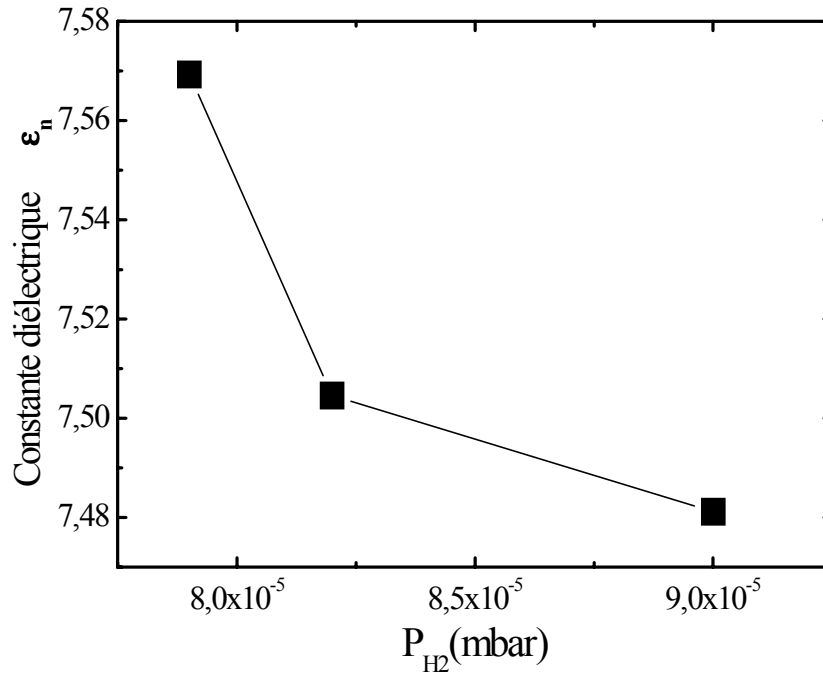


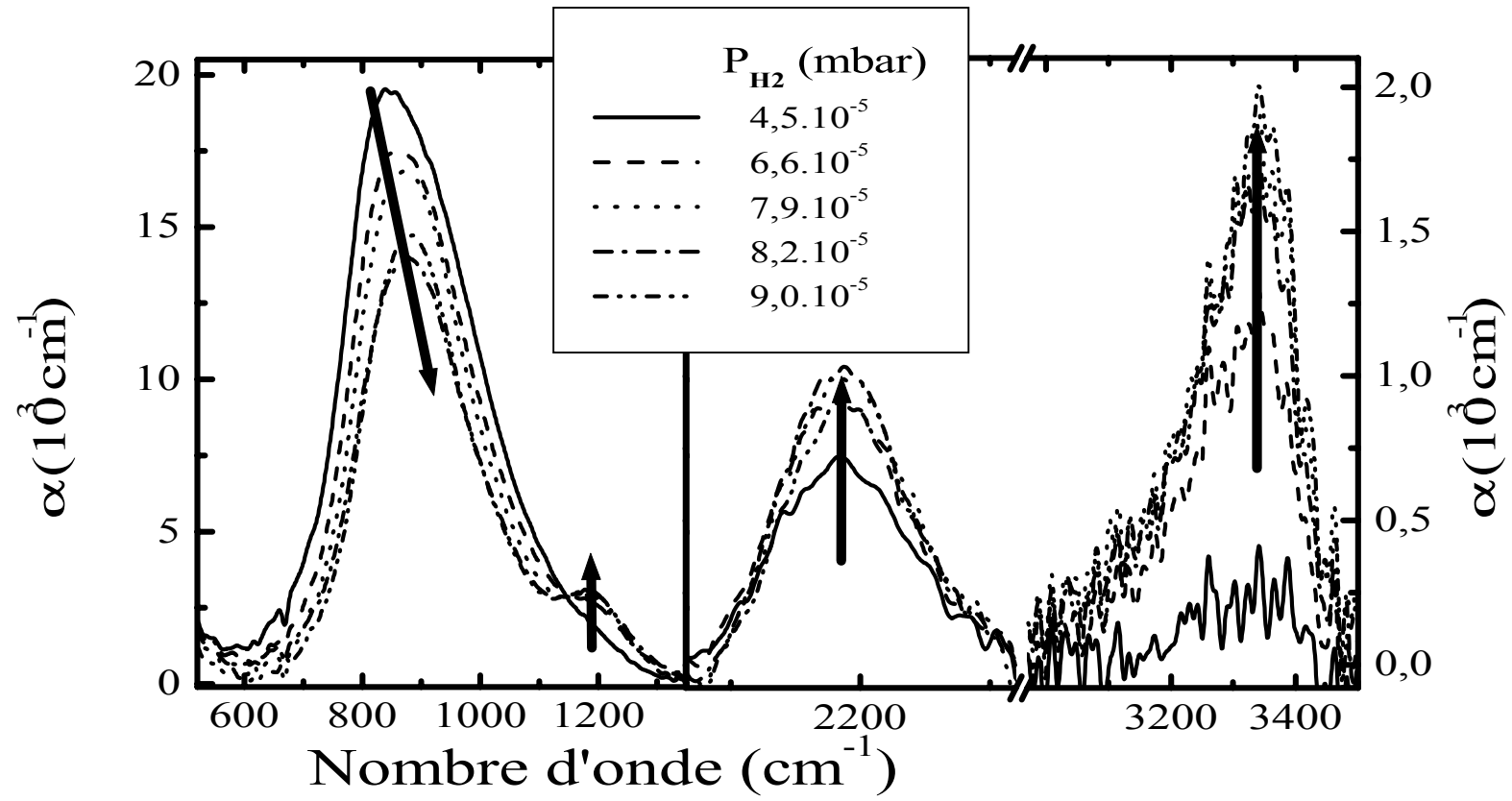
Fig. (IV.38) : Constante diélectrique en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

IV.3.2.1.1 La bande Si-H

La bande "Si-H 2000" peut être décomposée en deux gaussiennes centrées sur 2175 et 2220 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons Si-H dans les configurations H_2SiN_2 et HSiN_3 respectivement. La figure (IV.40) montre l'aire de ces composantes en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons lorsque la pression d'hydrogène augmente les effets suivants :

- L'aire de la composante à 2175 cm^{-1} augmente de 27.8 à 35.9 cm^{-1} lorsque la pression d'hydrogène augmente de $4.5 \cdot 10^{-5}$ à $6.6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Pour des pressions d'hydrogène plus élevées l'aire de cette composante diminue jusqu'à une valeur de 26.2 cm^{-1} à une pression de $9 \cdot 10^{-5}$ mbar. La densité des liaisons Si-H dans la configuration H_2SiN_2 présente donc un maximum à une pression de $6.6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Notons que pour les liaisons Si-H, cette configuration est la plus stable.
- L'aire de la composante à 2220 cm^{-1} augmente avec la pression d'hydrogène d'une façon monotone. Ce qui veut dire que la densité des liaisons Si-H dans la configuration HSiN_3 augmente.

Pour toutes les pressions d'hydrogène, nous remarquons que l'aire de la composante associée à la configuration H_2SiN_2 est supérieure à celle de la composante associée à la



Fig(IV.39) Spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons déposés à différentes pressions d'hydrogène.

configuration HSiN_3 . Ces deux configurations ne contiennent pas de liaisons Si-Si qui dominant dans un matériau riche en silicium.

La figure (IV.41) représente les densités des liaisons Si-H et N-H et celle d'hydrogène lié dans le matériau en fonction de la pression d'hydrogène.

- 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.
- La densité des liaisons Si-H augmente de $1,4 \cdot 10^{22}$ à $1,77 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ quand la pression d'hydrogène augmente de $4,5 \cdot 10^{-5}$ à $6,6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Puis elle reste pratiquement constante jusqu'à une pression d'hydrogène de $8,2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Enfin elle diminue à $1,52 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ lorsque la pression d'hydrogène atteint $9 \cdot 10^{-5}$ mbar.
- La densité d'hydrogène augmente de $1,84 \cdot 10^{22}$ à $2,57 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ quand la pression d'hydrogène augmente de $4,5 \cdot 10^{-5}$ à $6,6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Pour des pressions supérieures, elle reste pratiquement constante.

Dans la première partie nous avons pu estimer approximativement le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ à partir de la configuration dominante de la liaison Si-H qui se manifeste à 2090 cm^{-1} . Dans cette partie, la liaison Si-H se trouve dans deux configurations (H_2SiN_2 et HSiN_3) pour tous les échantillons. D'autre part il y a apparition des liaisons N-H. Alors pour estimer le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ dans les sites hydrogénés à partir des densités des configurations de la liaison Si-H et celle des liaisons N-H, Nous développons ici la méthode de calcul. Nous supposons donc que:

- Toutes les liaisons sont satisfaites. Cette hypothèse est acceptable car la densité des liaisons pendantes est de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} [8]. Elle est très faible devant celle des liaisons satisfaites.
- Le matériau est homogène.
- Le matériau ne contient ni de liaisons Si-Si ni de liaisons N-N. S'il contient des liaisons Si-Si, elles apparaissent sur le spectre d'absorption infrarouge dans la configuration de la liaison Si-H (comme la configuration H_2SiNSi à 2140 cm^{-1}). Le spectre infrarouge du matériau montre que la liaison Si-H se trouve dans deux configurations (H_2SiN_2 et HSiN_3) qui ne contiennent pas de liaisons Si-Si. Dans la littérature on trouve que la densité des liaisons N-N est faible [14].

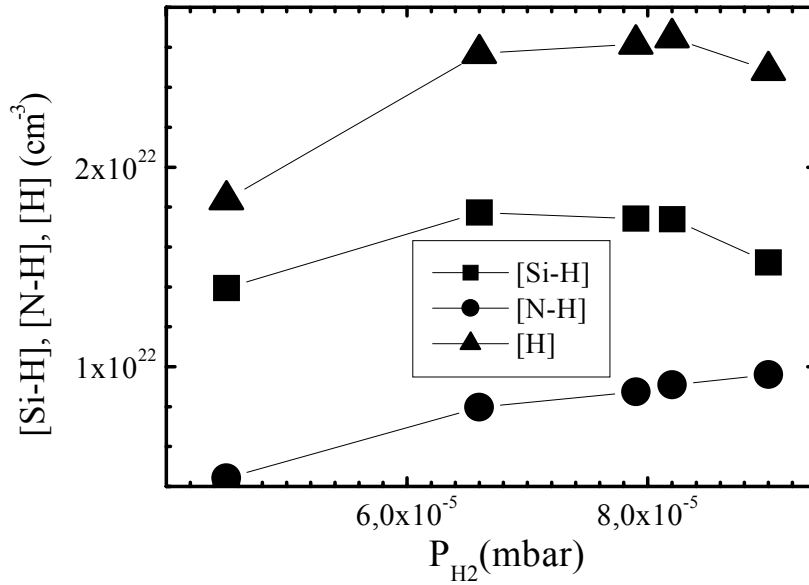


Fig.(IV.40) : Variation de l'aire des composantes de la bande "Si-H 2000" en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

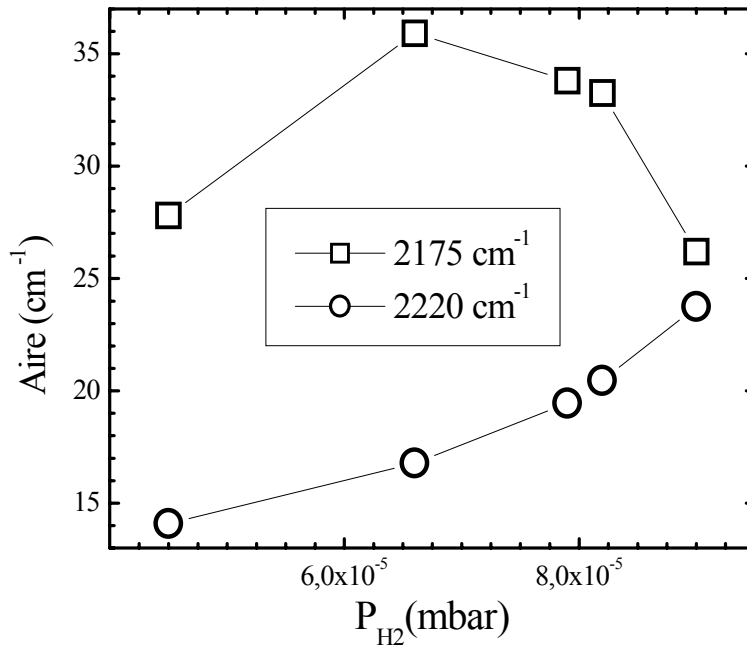


Fig.(IV.41) : Variation de des densités des liaisons Si-H [Si-H], N-H [N-H], et la densité d'hydrogène [H] en fonction de la pression d'hydrogène.

Puis pour calculer le rapport $[N]/[Si]$ dans les sites hydrogénés du matériau, nous comptons le nombre d'atomes de chaque élément qui participe dans les sites cités plus haut:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Le site } H_2SiN_2 \text{ (à } 2175 \text{ cm}^{-1}\text{) contient } \{1Si, 2H \text{ et } 2/3N\}. \\ \text{Le site } HSiN_3 \text{ (à } 2220 \text{ cm}^{-1}\text{) contient } \{1Si, 1H \text{ et } 1N\}. \\ \text{Le site } HNSi_2 \text{ (à } 1180 \text{ cm}^{-1}\text{) contient } \{1/2Si, 1H \text{ et } 1N\}. \end{array} \right.$$

Donc la densité d'azote et celle de silicium dans les sites hydrogénés du matériau sont données par:

$$\left\{ \begin{array}{l} [Si] = [H_2SiN_2] + [HSiN_3] + 1/2[HNSi_2] \\ [N] = 2/3[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + [HNSi_2] \end{array} \right.$$

Donc:

$$\frac{[N]}{[Si]} = \frac{2/3[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + [HNSi_2]}{[H_2SiN_2] + [HSiN_3] + 1/2[HNSi_2]} \quad (IV-6)$$

Sachant que:

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

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

La figure (IV.42) présente le rapport $[N]/[Si]$ calculé à partir de la relation (IV-6), en fonction de la pression d'hydrogène. Il augmente de 1.03 à 1.21 lorsque la pression d'hydrogène augmente de $4,5 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Ce rapport dans les sites non hydrogénés du matériau est égal à 4/3.

IV.3.2.1.2 La bande Si-N

La figure (IV.43) présente la position de la bande Si-N en fonction de la pression d'hydrogène. Elle augmente de 844 à 878 cm^{-1} quand la pression d'hydrogène augmente de $4,5 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-5}$ mbar. Ce déplacement de la bande Si-N est dû au changement de l'environnement de la liaison Si-N. De la figure (IV.42) nous pouvons conclure qu'il y a une augmentation des densités d'hydrogène [H] et d'azote [N] par rapport à celle de silicium [Si] lors de l'augmentation de la pression d'hydrogène.

Benssouda [4] rapporte que le déplacement de la bande Si-N vers les hautes fréquences est dû à l'augmentation du nombre des liaisons N-H et à la diminution de celui des liaisons Si-H. D'autres auteurs attribuent ce déplacement de la raie à la substitution des atomes premiers voisins de la liaison Si-N, par des atomes d'hydrogène. Tsu [17], par des calculs théoriques basés sur le réseau de Bethe, montre que ce phénomène est dû à la variation de la

constante de force de la liaison Si-N. Cette variation est due à son tour à un changement de l'environnement local autour de la liaison.

La bande Si-N peut être décomposée en deux composantes. La première se situe à 840 cm^{-1} et la deuxième entre 927 et 960 cm^{-1} . Elles sont attribuées au mode de vibrations d'étirement antisymétrique des liaisons Si-N dans les configurations NSiN_3 et Si-NH-Si respectivement. La figure (IV.44) représente la variation de l'aire de ces deux composantes et celui de la bande Si-N (l'aire de la somme des deux composantes) en fonction de la pression d'hydrogène. Nous remarquons donc 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'azote augmente (Fig IV.43), 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.

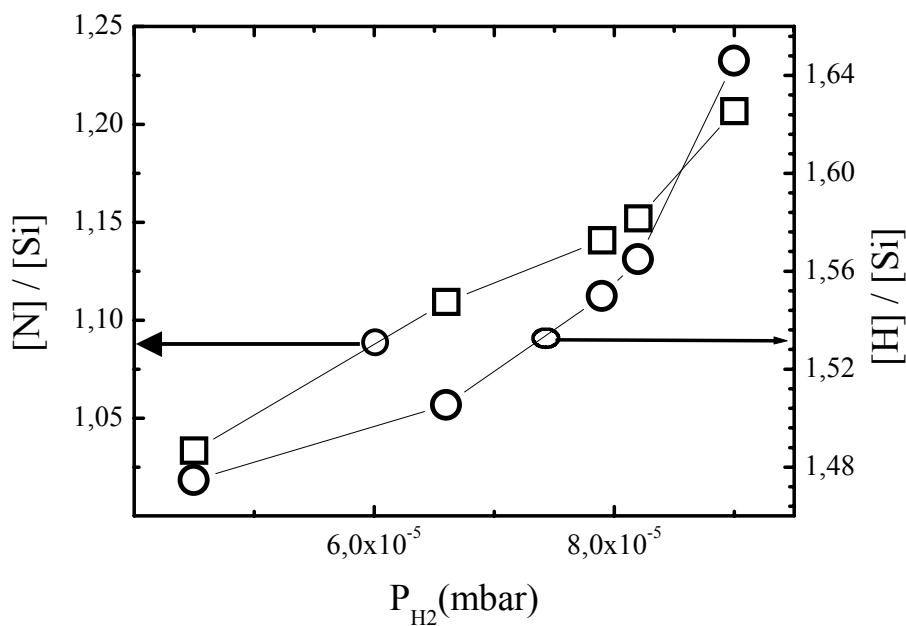


Fig.(IV.42) : Le rapport $[N]/[Si]$ dans les sites hydrogénés en fonction de la pression d'hydrogène.

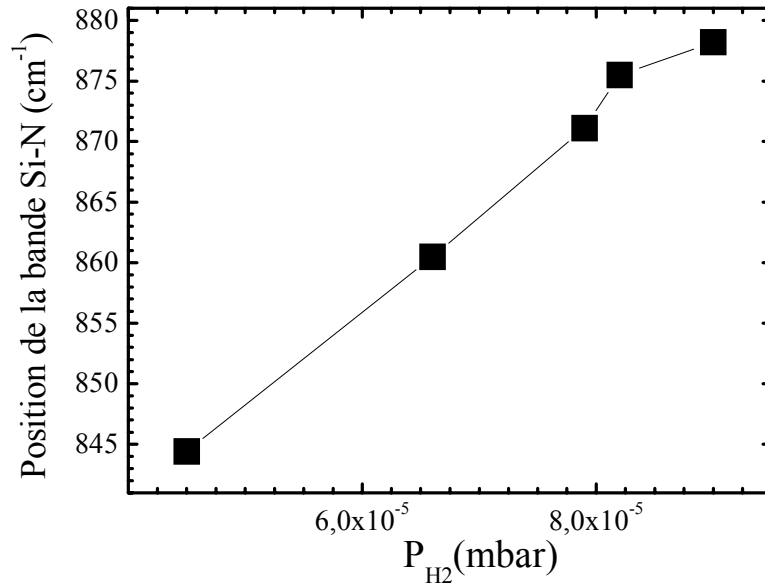


Fig.(IV.43) : Position de la bande Si-N en fonction de la pression d'hydrogène.

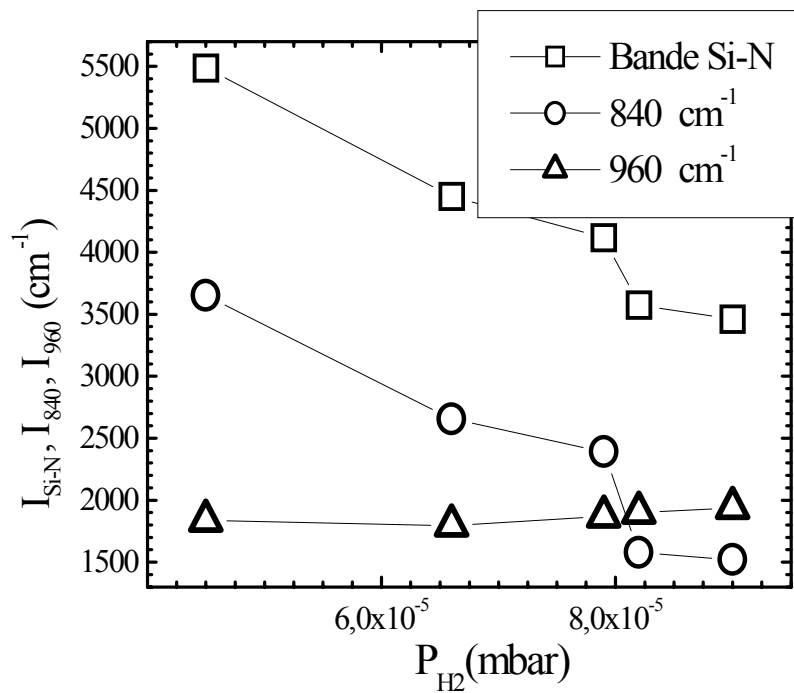


Fig.(IV.44) : Variation de l'aire des composantes de la bande Si-N situées 840 et 960 cm^{-1} en fonction de la pression d'hydrogène.

Chapitre V

RECAPITULATIF

V Récapitulatif

V.1 Introduction

L'objet de ce travail est l'étude du nitrure de silicium déposé en couches minces par "pulvérisation DC magnétron". Nous nous sommes intéressés aux effets des pressions partielles d'hydrogène et d'azote sur les propriétés électriques, optiques et la composition chimique du matériau. Afin d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir un matériau isolant et pour la réalisation d'une structure MIS à faible température de dépôt.

V.2 Conditions de dépôt

L'étude a été faite en deux étapes. Dans la première étape nous avons utilisé les conditions de dépôt inscrites dans le tableau suivant:

Pres. Part. d'hydrogène P_{H_2} (mbar)	Pres. Part. D'argon P_{Ar} (mbar)	Pression total P_t (mbar)	Tension de la décharge $V_{déch}$ (Volt)	Température de dépôt T_d (°C)
$8 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4}	<u>$1,5 \cdot 10^{-3}$</u>	$2 \cdot 10^{-3}$	373 à 400	150 et 450

Tableau (1): Conditions de dépôt utilisées dans la première étape.

Le matériau obtenu en utilisant ces conditions de dépôt est très riche en silicium par rapport au matériau stœchiométrique Si_3N_4 . La pression partielle d'azote P_{N_2} varie entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Pour des pressions plus élevées, le plasma devient instable (apparition des arcs électriques). Pour remédier à ce problème, nous avons diminué la pression d'argon.

Nous avons alors utilisé dans la deuxième étape les conditions de dépôt données dans le tableau suivant:

Pres. Part. d'azote P_{N_2} (mbar)	Pres. Part. D'argon P_{Ar} (mbar)	Pression total P_t (mbar)	Puissance du plasma W (Watt)	Température de dépôt T_d (°C)
$3,2 \cdot 10^{-4}$	<u>$2,2 \cdot 10^{-4}$</u>	$\approx 4 \cdot 10^{-4}$	100	150

Tableau (2): conditions de dépôt utilisées dans la deuxième étape.

En diminuant la pression d'argon à $2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar, nous obtenons un plasma stable pour des pressions d'azote allant jusqu'à $4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nous fixons alors la pression d'azote à $3,2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

La pression partielle d'Hydrogène P_{H_2} varie entre $4,5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} mbar. Des pressions d'hydrogène plus élevées rendent le matériau très riche en hydrogène et instable chimiquement. Dès qu'il est exposé à l'air, il s'oxyde (Fig V.1).

Le matériau obtenu en utilisant ces conditions de dépôt est proche de la composition de stoechiométrie. Il est isolant et transparent dans le visible.

V.3 Techniques de caractérisation

Pour suivre l'évolution des propriétés du matériau, nous avons utilisé les méthodes de caractérisation suivante:

- mesure de la conductivité sous obscurité σ_{obs} et de la photoconductivité σ_{ph} .
- mesure de la transmission optique qui nous permet d'extraire l'épaisseur "d", l'indice de réfraction " n_s " et le coefficient d'absorption " α " puis le gap optique " E_g ".
- mesure de la transmission infrarouge qui nous permet d'accéder aux densités des liaisons Si-H, Si-N et N-H dans le matériau et leurs différentes configurations. Elle nous permet donc de déterminer les densités d'azote et d'hydrogène dans notre matériau.
- mesure de la capacité en fonction de la tension qui nous permet d'extraire la constante diélectrique du matériau " ϵ_n " et d'explorer la qualité de la structure MIS réalisée.

V.4 Effets de la pression d'azote

Les effets de l'augmentation de la pression partielle d'azote sur le matériau sont:

- L'augmentation de la densité d'azote dans le matériau (Fig IV.21).
- La diminution de la conductivité électrique (Fig IV.4).
- La diminution de l'indice de réfraction (Fig IV.12).
- L'augmentation du gap optique (Fig IV.10).

V.5 Effets de la pression d'hydrogène

Pour les échantillons de la première partie (matériau riche en silicium), l'augmentation de la pression d'hydrogène induit une diminution de la densité d'azote dans le matériau (Fig IV.31).

Pour les échantillons de la deuxième partie (matériau proche de la composition de stoechiométrie), l'augmentation de la pression d'hydrogène induit une augmentation de la concentration d'azote (Fig IV.43).

V.6 Discussion

L'ensemble des résultats obtenus peut être résumé dans cette partie de la discussion.

La figure (V.2) représente la position de la bande "Si-H 2000" en fonction de la densité d'azote pour les échantillons de la première partie déposés à une température de 150°C. La fréquence de vibration d'étirement de la liaison Si-H varie linéairement avec la densité d'azote.

La figure (V.3) représente la conductivité électrique et l'indice de réfraction des échantillons déposés à 150 °C en fonction de la position de la bande "Si-H 2000". La conductivité diminue quand cette dernière augmente. Cette diminution est due à l'augmentation de la densité d'azote dans le matériau. La conductivité des échantillons proches de la composition de stoechiométrie est inférieure à 10^{-14} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) donc non mesurable.

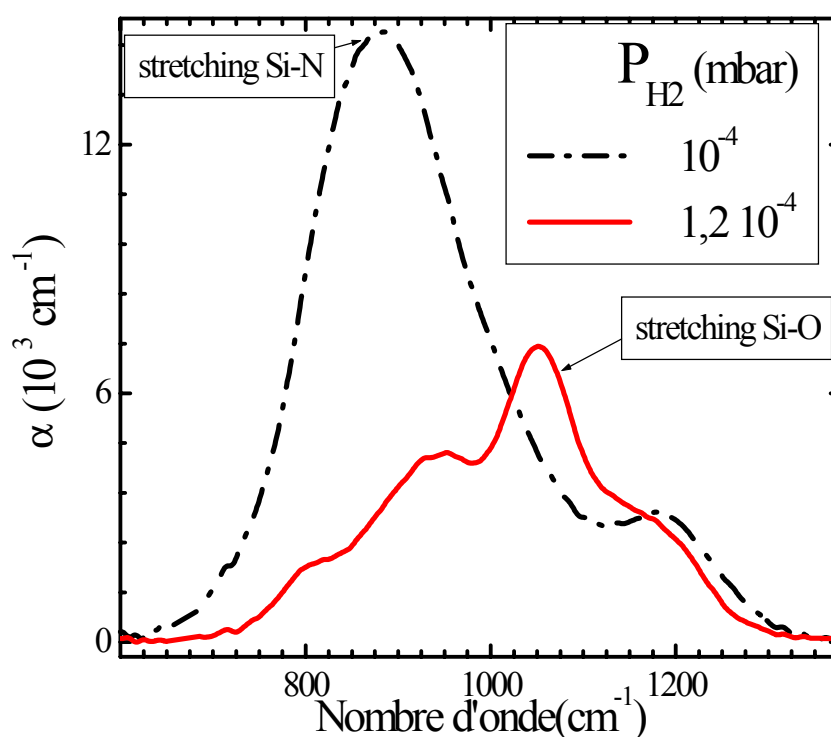


Fig.(V.1) : Spectres d'absorption infrarouge de deux échantillons déposés à différentes pressions partielles d'hydrogène

Ces figures montrent bien que la teneur du matériau en azote augmente. Lors de cette augmentation, la conductivité électrique et l'indice de réfraction diminuent. Le matériau devient donc un diélectrique. Ce matériau a été utilisé pour fabriquer une structure MIS (Fig IV.37).

Notre matériau proche de la composition de stoechiométrie présente un spectre d'absorption infrarouge qui ressemble à celui du nitrure de silicium quasistoechiométrique déposé par d'autres techniques de dépôt

Notre matériau présente un hystérésis de la capacité en fonction de la tension plus rétrécie que celui du nitrure de silicium LPCVD. La valeur de la constante diélectrique de notre matériau varie légèrement autour de celle du nitrure de silicium LPCVD, de 7,48 à 7,57. La constante diélectrique du Si_3N_4 LPCVD étant de 7.5 [42].

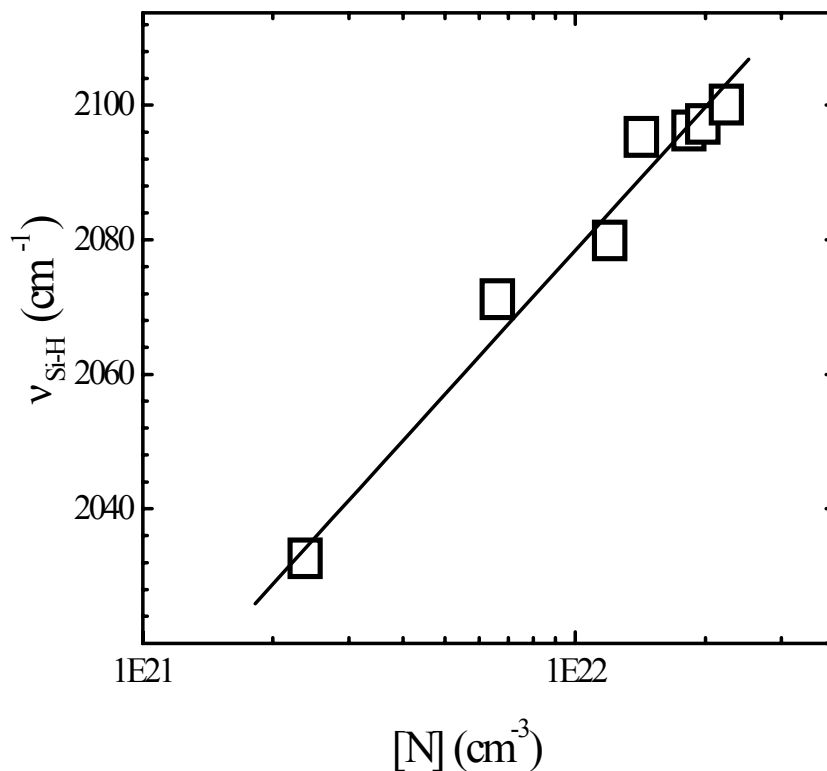


Fig.(V.2) : Position de la bande "Si-H 2000" en fonction de la densité d'azote pour des échantillons déposés à une température de 150°C.

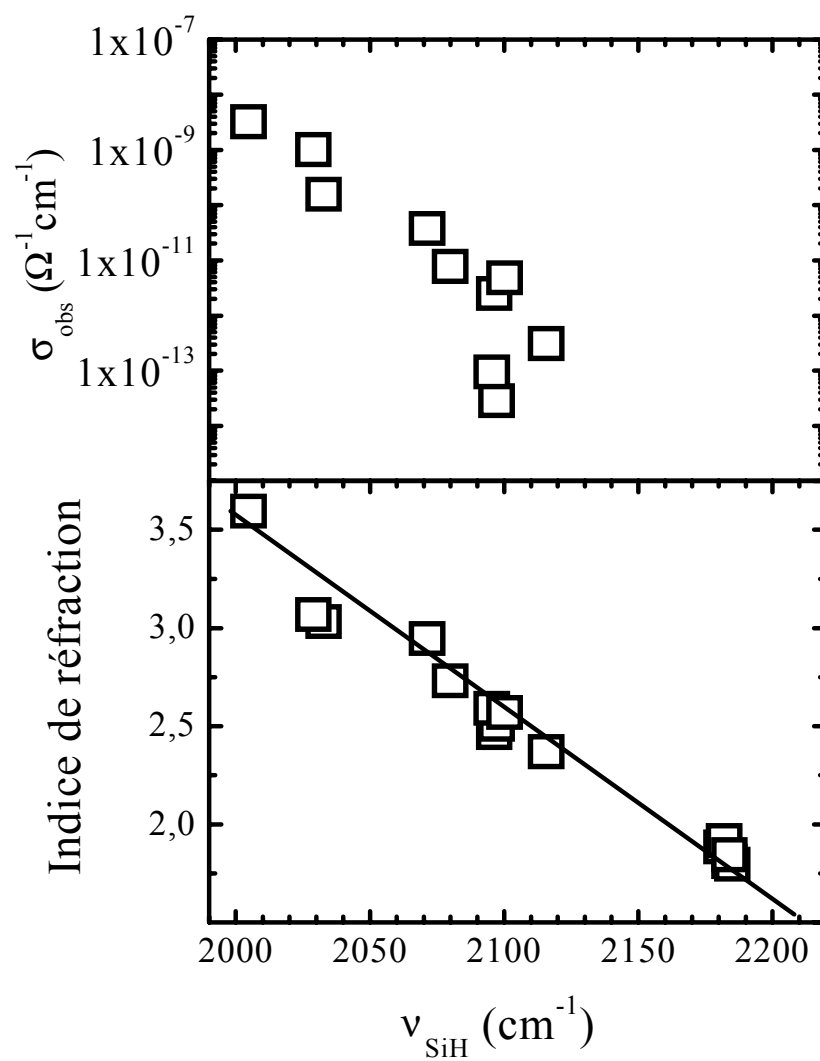


Fig.(V.3) : Conductivité électrique à la température ambiante et l'indice de réfraction des échantillons déposés à 150 °C en fonction de la position de la bande "Si-H 2000".

CONCLUSION

Conclusion

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier le nitrure de silicium amorphe hydrogéné déposé en couches minces. Le matériau a été préparé par la technique de "Pulvérisation DC magnetron". La cible à pulvériser est un bloc de silicium cristallin de très haute pureté. La pulvérisation se fait par un plasma d'un mélange de gaz d'argon, d'azote moléculaire et d'hydrogène moléculaire. Cette technique offre l'avantage de pouvoir contrôler les paramètres de dépôt indépendamment les uns des autres. En effet, les sources du matériau (silicium, azote et hydrogène) sont découplées. La densité d'hydrogène dans le matériau est directement liée à la pression d'hydrogène (Fig IV.42, IV43). Ce qui n'est pas le cas dans les techniques de décomposition de gaz (ex. silane, ammoniac).

Dans cette étude nous avons suivi les effets de la pression partielle d'azote et de la pression partielle d'hydrogène sur les propriétés de notre matériau. Dans une première étape de cette étude, nous avons utilisé les conditions du tableau (IV.1). Le matériau obtenu avec ces conditions est très riche en silicium par rapport au matériau stoechiométrique Si_3N_4 . La pression partielle d'azote P_{N_2} varie entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $1,1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Pour des pressions plus élevées, le plasma devient instable (apparition d'arcs électriques). Pour remédier à ce problème nous avons diminué la pression partielle d'argon de $1,5 \cdot 10^{-3}$ à $2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nous avons obtenu un plasma stable pour une pression partielle d'azote allant jusqu'à $4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Dans une deuxième étape nous avons utilisé alors, les conditions du tableau (IV.2). Nous avons obtenu un matériau de composition proche de la composition de stoechiométrie.

Pour suivre l'évolution des propriétés du matériau, nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation.

Nous avons utilisé les caractéristiques électriques de conductivité sous obscurité σ_{obs} et de photoconductivité σ_{ph} ; les caractéristiques optiques représentées par l'indice de réfraction "n" et le coefficient d'absorption " α ". Pour suivre l'évolution de la structure physicochimique du matériau, nous avons utilisés la spectroscopie infrarouge. La mesure de la capacité en fonction de la tension nous a permis d'extraire la constante diélectrique du matériau " ϵ_n " et d'explorer la qualité de la structure MIS réalisée.

La spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer les densités des liaisons Si-H, Si-N et N-H dans le matériau riche en silicium par rapport au Si_3N_4 . Nous avons donc pu déterminer les densités d'azote et d'hydrogène dans le matériau. Pour le matériau proche de la composition du Si_3N_4 , la spectroscopie infrarouge ne permet pas de déterminer la densité de

liaisons Si-N donc la densité d'azote. Alors à partir des configurations des liaisons Si-H et N-H, nous avons pu estimer le rapport $[Si]/[N]$ dans les sites hydrogénés.

A travers les résultats obtenus nous avons pu voir que la teneur du matériau en azote augmente avec la pression partielle d'azote. Lorsque la teneur en azote du matériau augmente, la conductivité électrique et l'indice de réfraction chutent. Le matériau devient donc isolant.

Nous avons réalisé des structures MIS à une température de 150°C. Elles présentent un hystérésis de la capacité en fonction de la tension de polarisation plus rétréci que celui du nitrure de silicium LPCVD. La constante diélectrique du matériau utilisé varie entre 7,57 et 7,48. Celle du Si_3N_4 LPCVD étant de 7,5.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références

- [1] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 19 (1969) 835.
- [2] N. F. Mott and E. A. Davis, *Phil. Mag.*, 22 (1970) 903.
- [3] J. Tauc, *J. Amorphous & Liquid S.C.*, J. Tauc Ed. p. 175 (1974).
- [4] M. Bensouda, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1989).
- [5] A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen and C. W. Bates.
J. Appl. Phys. 61(8), 2947 (1987)
- [6] B. Dunnett, D. I. Jones and A. D. Stewart, *Phil. Mag. B*, 53(2). (1986) 159.
- [7] A. J. Lowe, M. J. Powell, S. R. Elliott, *J. Appl. Phys.* 59(4), (1985) 1251.
- [8] A. Masuda, K. Itoh, K. Matsuda, Y. Yonezawa, M. Kumeda and T. Shumizu.
J. Appl. Phys. 81(10), (1997) 6729.
- [9] H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, *JPN. J. Appl. Phys.* 20(8), (1981) L811.
- [10] A. Chayahara, M. Ueda, T. Hamasaki and Y. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.* 24(1), (1985) 19.
- [11] H. Watanabe, K. Katoh and S. Imagi. *Thin solide films*, 136 (1986).
- [12] N. Banerji, J. Serra, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor, *App. Surf. Sci* 168 (2000) 52.
- [13] 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) (1997) 2770.
- [14] T. M. Searle, W. A. Jacson and I. G. Austin, *Amorphous and Liquid S.C. (ICALS 12)*. (1987).
- [15] F. de Brito Mota, J. F. Justo, and A. Fazzio, *J. Appl. Phys.* 86(4), (1999) 1843.
- [16] Mezhoudi, thèse de Doctorat Université de Lyon France.
- [17] D. V. Tsu, G. Lucovsky, and M. J. Mantini, *Phys. Rev.* 33(10) (1986) 7069.
- [18] S. Narikawa, Y. Kojim, and S. Ehara, *Jap. J. Appl. Phys.* 24(11) (1985) L861.
- [19] N. Banerji, J. Serra, F. Lusquiños, S. Chiussi, B. León, and M. Pérez-Amor.
9th Cimtec-World Forum on New Materials. *Advances in Science and Technology 20, surface Engineering*, P. Vincenzini (Editor) © Techna Srl, (1999).
- [20] Z. Yin and F. W. Smith, *J. Non-Crist. Sol* 137 & 138 (1991) 879.
- [21] J. H. Kim, and K. W. Chung, *J. Appl. Phys.* 83(11), (1998) 5831.
- [22] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and T. C. Knights, *Phys. Rev. B* 19(4) (1979) 2064.

- [23] G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler, and W. Czubaty. J. Vac. Sci. Technol. A 2(2) (1984) 353.
- [24] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubaty. Phys. Rev. B 29(4) (1984) 2302.
- [25] Z. Yin and F. W. Smith, Phys. Rev. B 42(6) (1990) 3666.
- [26] W. R. Knolle, and J. W. Osenbach, J. Appl. Phys. 58(3) (1985) 1248.
- [27] G. Lucovsky, Sol. Sta. Comm. Vol 29 (1979) 571.
- [28] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, S. C. Gujrathi. Phys. Rev. B 38(12) (1988) 8171.
- [29] S. Hasegawa, L. He, Y. Amano, and T. Inokuma, Phys. Rev. B 48(8) (1993) 5315.
- [30] H. Ono, T. Ikarashi, Y. Miura, E. Hasegawa, K. Ando, and T. Kitano. Appl. Phys. Lett. 74(2) (1999) 203.
- [31] B. Stannouski, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp. Proceeding of the SAFE/IEEE Workshop, (2000) 145.
- [32] G. Compagnini, C. Galati, C. Miliari, R. S. Cataliotti. Surface and coatings Technology 151-152 (2002) 268.
- [33] T. Li and J. Kanicki, Appl. Phys. Lett. 73(26) (1998) 3866.
- [34] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura. Thin solide films, 425 (2003) 196.
- [35] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand, J. Appl. Phys. 77(12) (1995) 6534.
- [36] C. Boehme, G. Lucovsky, J. Non-Crist. Sol 299-302 (2002) 1157.
- [37] M. Aoucher, thèse de Magister, Université des Sciences et Technologie Houari boumédienne, Alger (1984).
- [38] M. Hanabusa, N. Namiki and K. Yoshihara, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 626.
- [39] R.E. Vitturo et K. Weiser, J. of Non Cryst Solids, 77 & 78 (1985) 753.
- [40] D. Kaplan, N. Sol et G. Velasco, Appl. Phys. Lett. , 33 (1978) 440.
- [41] P. Münster, thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France (2001).
- [42] B. Stannowski, Silicon-based thin-film transistors with high stability, University Utrecht. (2002)
- [43] R. W. Collins and J. M. Cavese J. Appl. Phys. 62 (10), 15 November 1987.
- [44] T. D. Moustakas, dans Hydrogenated Amorphous Silicon, Semicinductors and Semimetals, Vol. 21-A, édité par I. Pankove, Academic press, New York (1984) p. 55.
- [45] N. Beldi, thèse de magister Université des Sciences et Technologie Houari boumédienne. Alger, (1993).
- [46] R. Cherfi, thèse de magister Université des Sciences et Technologie Houari boumédienne. Alger, (2002).
- [47] L. Maissel, Hand book of thin films technology, édité par : L. Maissel and R. Glang, Mac Graw Hill book company (1970).

- [48] M. Sayhi, thèse de magister, USTHB, (en cours).
- [49] G. Farhi, thèse de magister, USTHB, (1998).
- [50] J. Perrin thèse de doctorat de 3ème cycle, Université Paris 6, (1978).
- [51] M. Vila, C. Prieto, P. Miranzo, M. I. Osendi, R. Ramirez.
Surface and coatings Technology 151-152 (2002) 67.
- [52] I. Kato, K. Noguchi, and K. Numada, J. Appl. Phys. 62(2) (1987) 492.
- [53] J. Sotiropoulos, W. Fuhs and N. Nickel. J. Non-Crist. Sol 164-161 (1993) 881
- [54] R. Meaudre and A. Mezhoudi, Phil. Mag B., 50(6) (1984) L63.
- [55] S. Hasegawa, H. Anbutu, and Y. Kurata, J. Non-Crist. Sol 97-98 (1987) 1043
- [56] M. Kumeda, N. Awaki, H. Yan, A. Morimoto and T. Shimizu.
J. Non-Crist. Sol 137-138 (1991) 887.
- [57] J. W. Osenbach and W. R. Knolle, J. Appl. Phys. 60(4) (1986) 1408.