

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**Université Mentouri de Constantine**  
**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
**Département d'Electronique**

**MEMOIRE**

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Electronique*

**OPTION**

*Optique, Micro-electroniques et Hyperfréquences*

*Par*

**M<sup>r</sup> : BEDDIAF Abdelaziz**

**THEME**

---

---

***Etude et caractérisation optique de  
structures bicouches issues de la filière  
Nitrure de Silicium***

---

---

*Soutenu le :            /            / 2009*

***Devant le jury :***

*Président            M<sup>r</sup>. M. REMRAM*

*Pr. Univ. Mentouri-Constantine*

*Rapporteur        M<sup>me</sup>. F. MANSOUR*

*Pr. Univ. Mentouri-Constantine*

*Examineur        M<sup>r</sup>. A. CHAABI*

*Pr. Univ. Mentouri-Constantine*

*Examineur        M<sup>r</sup>. A. BELLEL*

*M.C. Univ. Mentouri-Constantine*

# Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au LEMEAMED (laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales) à l'université de Constantine.*

*Je tiens à remercier mon encadreur **Farida Mansour**, professeur à l'université de Constantine. Je lui exprime ma profonde reconnaissance de m'avoir confié ce sujet, pour ses précieux conseils, ses orientations, sa disponibilité entière durant cette période de travail en n'épargnant aucun effort pour me faire profiter de son expérience scientifique et son aide dans la préparation et la rédaction de ce travail. Ainsi que le matériel qu'elle a mis à ma disposition.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **M. Remram**, professeur à l'université de Constantine, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury de soutenance.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **A. Chaabi**, professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie **A. Belle**, Maître de Conférences à l'université de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **A. Mahdjoub**, professeur à l'université de Oum el Bouaghi pour son aide, ses conseils scientifiques, et sa précieuse coopération pour certaines caractérisations expérimentales.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **R. Mahamdi**, Maître de Conférences à l'université de Batna pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que pour son soutien, sa gentillesse et sa sympathie.*

*Mes remerciements vont à mes collègues du laboratoire LEMEAMED pour leur collaboration dans ce travail et leurs encouragements et sympathie.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.*

# Sommaire

pages

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre I

### Elaboration et caractérisation de films d'oxynitrides de silicium SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

<b>I-1-Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I-2-Dépôt des couches mince.....</b>	<b>3</b>
<b>I-2-1-Techniques de dépôt.....</b>	<b>3</b>
<b>I-2-1-1-Principe de CVD.....</b>	<b>4</b>
<b>I-2-1-2-Les différentes étapes d'un processus CVD.....</b>	<b>4</b>
<b>I-2-2-Présentation du four de dépôt LPCVD.....</b>	<b>5</b>
<b>I-2-2-1 Avantages et inconvénients de la technique LPCVD.....</b>	<b>6</b>
<b>I-2-3-Réalisation de dépôt d'oxynitride de silicium.....</b>	<b>6</b>
<b>I-3-Les oxynitrides de silicium .....</b>	<b>7</b>
<b>I-3-1-L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.....</b>	<b>7</b>
<b>I-3-2-Présentation des oxynitrides de silicium.....</b>	<b>8</b>
<b>I-3-3-Les applications des oxynitrides de silicium.....</b>	<b>8</b>
<b>I-4-Méthode de caractérisation.....</b>	<b>8</b>
<b>I-4-1-Ellipsométre.....</b>	<b>9</b>
<b>I-4-1-1-Différents types d'ellipsomètre.....</b>	<b>9</b>
<b>I-4-1-2-Dispositif expérimental.....</b>	<b>11</b>
<b>I-4-1-3-Principe de fonctionnement.....</b>	<b>12</b>
<b>I-4-1-4-Avantages et inconvénients.....</b>	<b>13</b>
<b>I-4-1-4-1-Avantages.....</b>	<b>13</b>
<b>I-4-1-4-2-Inconvénients.....</b>	<b>13</b>
<b>I-4-1-5-Applications.....</b>	<b>14</b>
<b>I-4-2-Problèmes classiques en ellipsométrie.....</b>	<b>14</b>

<b>I-5-Caractérisation optique par ellipsométrie.....</b>	<b>15</b>
<b>I-5-1-La mise en marche de l'appareil.....</b>	<b>15</b>
<b>I-5-2-Caractérisation.....</b>	<b>16</b>
<b>I-6-Conclusion.....</b>	<b>20</b>

## **Chapitre II**

### **L'ellipsométrie et la théorie des milieux effectifs visant à calculer l'indice de réfraction et l'épaisseur**

<b>II-1-Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>II-2-Aspect théorique.....</b>	<b>21</b>
<b>II-2-1-Principe théorique.....</b>	<b>21</b>
<b>II-2-1-1-Définition des quantités physiques.....</b>	<b>22</b>
<b>II-2-1-2- Coefficient de réflexion.....</b>	<b>22</b>
<b>II-3-L'ellipsométrie.....</b>	<b>23</b>
<b>II-3-1-Principe de l'ellipsométrie.....</b>	<b>23</b>
<b>II-3-2-Equations d'ellipsométrie.....</b>	<b>25</b>
<b>II-3-3-Principes théoriques généraux.....</b>	<b>26</b>
<b>II-3-3-1- Réflexion sur un milieu unique.....</b>	<b>26</b>
<b>II-3-3-2- Réflexion d'un système milieu ambiant – film – substrat.....</b>	<b>28</b>
<b>II-4-Méthode de calcul des paramètres optiques .....</b>	<b>30</b>
<b>II-4-1-Description de différentes méthodes.....</b>	<b>30</b>
<b>II-4-2-Modèle utilisé.....</b>	<b>32</b>
<b>II-4-3-Application à la mesure des indices et des épaisseurs.....</b>	<b>33</b>
<b>II-5-Théorie des milieux effectifs.....</b>	<b>34</b>
<b>II-5-1-La théorie de Maxwell Garnett (MGT).....</b>	<b>34</b>
<b>II-5-2-L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA).....</b>	<b>35</b>
<b>II-5-3-Application au matériau SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> .....</b>	<b>38</b>
<b>II-5-3-1-Calcul de l'indice de réfraction du mélange avec la théorie de Maxwell Garnett (MGT) .....</b>	<b>38</b>
<b>II-5-3-2-Calcul de l'indice de réfraction du mélange avec l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA).....</b>	<b>39</b>
<b>II-6-Méthode de régression et minimisation.....</b>	<b>40</b>
<b>II-6-1-Description de la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt.....</b>	<b>40</b>

II-6-1-1-Minimisation d'une forme quadratique.....	40
II-7-Organigramme .....	42
II-7-1-Calcul des angles ellipsométriques .....	42
II-7-2-Minimisation de la fonction d'erreur.....	45
II-8-Conclusion.....	46

## Chapitre III

### Résultats et interprétations

III -1-Introduction.....	47
III-2-Détermination des propriétés optiques des oxynitrides de silicium par l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman et la théorie de Maxwell-Garnett.....	47
III-3-Mise au point du programme de calcul.....	48
III-4-Validation du modèle.....	49
III-5-Influence de la variation du rapport de gaz R sur l'indice de réfraction et l'épaisseur des films SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	50
III-5-1-Influence du rapport des débits gazeux sur l'épaisseur.....	50
III-5-2-Influence du rapport des débits gazeux sur l'indice de réfraction.....	57
III-6- Influence de la durée de dépôt sur l'indice de réfraction et l'épaisseur des films SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	61
III-6-1-L'épaisseur.....	61
III-6-2-L'indice de réfraction.....	63
III-7-Variation du pourcentage des constituants en fonction du rapport de gaz R....	64
III-7-1-La silice (SiO <sub>2</sub> ).....	64
III-7-2-Le nitrure de silicium (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	65
III-8-Variation de l'indice des films SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction du rapport de gaz R.....	65

---

<b>III-9-Variation de l'épaisseur des films SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en fonction du rapport de gaz.....</b>	<b>67</b>
<b>III-10-Comparaison entre les deux modèles.....</b>	<b>67</b>
<b>III-11-Conclusion.....</b>	<b>68</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>69</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>71</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses recherches portent sur l'étude des couches minces, elles sont utilisées pour les dispositifs de la micro-électronique, de l'optoélectronique ou de l'optique. Le terme de film mince est assez général : il s'applique aussi bien à un matériau diélectrique qu'à un semi-conducteur ou un métal, leur épaisseur est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  [1].

Ce travail porte sur la conception et la prédiction des caractéristiques diélectriques de matériaux composites modèles à deux phases et plus particulièrement sur la permittivité effective, par la modélisation et la validation expérimentale. Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude de films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Composés intermédiaires entre la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les oxynitrides de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  ont été utilisés notamment en micro-électronique pour leurs propriétés optiques intéressantes comme les faibles pertes d'absorption et la transparence qui s'étend du visible au proche infrarouge et leur indice de réfraction ajusté à un large intervalle entre  $n(\text{SiO}_2)$  et  $n(\text{Si}_3\text{N}_4)$  [1,2]. Ce sont de bons candidats pour la réalisation de couches antireflets, ils sont utilisés dans les guides d'ondes et l'optique intégrée [1,2]. En microélectronique, ils sont utilisés comme isolants intermétallique et isolants de passivation [2,3]. On les emploie aussi pour le remplacement de l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille des structures de type MOS (Métal Oxide Semi-conductor) et dans la réalisation de transistors à effet de champ FET (Field Effect Transistor) [4]. L'élaboration de nos films d'oxynitrides de silicium a été faite dans un four LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse, qui offre plusieurs avantages, comme la bonne qualité des couches d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz [5]. Une fois que la structure est fabriquée, il faut la caractériser. Pour la caractérisation, nous avons utilisé l'ellipsométrie. C'est une technique bien connue qui permet d'observer simultanément l'ensemble des modifications des états de polarisations de la lumière incidente à la réflexion sur un échantillon. Elle donne accès à un terme de déphasage polarimétrique résumant globalement l'ensemble de ces modifications [6]. La technique d'ellipsométrie est aujourd'hui couramment utilisée pour sonder les composants et en extraire les paramètres opto-géométriques comme l'indice ou l'épaisseur, le coefficient d'extinction, ou encore la formule des composants multicouches. L'utilisation de l'ellipsométrie s'est fortement développée ces vingt dernières années avec l'apparition d'ellipsomètres complètement automatisés permettant de réaliser des mesures



spectroscopiques. Elle a montré son efficacité pour la caractérisation des surfaces et des couches minces homogènes. Cette technique paraît idéale pour caractériser les systèmes de couches minces pour l'optique car les paramètres fondamentaux des empilements sont les indices et les épaisseurs des couches.

L'objectif essentiel de ce travail est la détermination des propriétés optiques des (l'indice de réfraction) films minces d'oxynitride de silicium ainsi que leurs épaisseurs par l'ellipsométrie. Cette problématique fait l'objet de ce mémoire qui sera abordé en trois chapitres.

Un premier chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation de films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Nous décrirons tout d'abord la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD. Nous consacrerons une partie à l'ellipsomètre spectroscopique utilisé au sein de notre laboratoire pour la caractérisation optique de nos séries d'échantillons.

Dans le second chapitre, nous consacrons une grande partie aux principes généraux de l'ellipsométrie, ainsi qu'au cheminement mathématique conduisant à l'équation de base de l'ellipsométrie. La deuxième partie porte sur l'étude de la théorie des milieux effectifs. Cette théorie est utilisée pour le calcul des propriétés optiques des films minces. Ce calcul est possible seulement si les propriétés optiques des matériaux constituant le film sont connues. Nous décrivons alors, la théorie de Maxwell-Garnett (MGT) et l'approximation du milieu effectif de Bruggeman BEMA (Bruggeman Effectif Medium Approximation) employées pour le calcul de l'indice de réfraction, ainsi que l'épaisseur du matériau utilisé ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Puis, nous terminons ce chapitre par la description de la méthode numérique employée dans notre travail.

Enfin, les différents résultats obtenus par le calcul (modèle de Maxwell-Garnett et modèle de Bruggeman) ainsi que leurs interprétations, seront présentés dans le dernier chapitre. Les données expérimentales ellipsométriques sont traitées numériquement. Nous essayons ensuite de confronter les résultats obtenus par le modèle de Maxwell-Garnett et celui de Bruggeman. Nous traçons les différents profils théoriques dont la superposition avec les spectres expérimentaux va nous permettre de déduire les valeurs optimales des paramètres (indice et épaisseur) des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  étudiée. La fraction volumique des constituants sera aussi déduite. Puis nous donnons les applications des films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  étudiés en microélectronique.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

**Chapitre I:**

**Elaboration et caractérisation des films d'oxynitrures**

**SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>**

## **Chapitre I:**

# **ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS D'OXYNITRURES DE SILICIUM**

## **SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.**

### **I-1-INTRODUCTION:**

Les films minces d'oxynitrides de silicium (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) sont des couches diélectriques. Ils ont été déposés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD, à partir des sources gazeuses suivantes: le dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Les conditions expérimentales et le débit des trois gaz ont été choisies de façon à contrôler le procédé réactif pour l'obtention des films d'oxynitrides de silicium allant de l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) jusqu'au nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Dans un premier temps, nous rappelons le principe de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition), puis nous présentons les principaux mécanismes du dépôt par **LPCVD** (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) utilisé pour l'élaboration des films SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, suivi de la description du dispositif expérimental.

Puis dans second temps, nous présentons la méthode de caractérisation employée pour mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches d'oxynitride de silicium.

Nous présentons dans ce chapitre le dispositif expérimental mis en œuvre dans ce travail. Une grande partie consacrée à l'ellipsométrie : les principes de cette technique sont développés et l'ellipsomètre utilisé est présenté.

### **I-2-DEPOT DES COUCHES MINCES:**

#### **I-2-1-Techniques de dépôt:**

On peut classer ces techniques en deux grandes familles, les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) et CVD (Chemical Vapor Deposition). L'ensemble de ces techniques apporte une telle variété de propriétés physico-chimiques, thermo-mécaniques, thermo-électriques et optiques qu'elles s'imposent dans de nombreux domaines comme l'électronique, la chimie, la mécanique.....

### I-2-1-1-Principe de CVD:

Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseur peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou être réalisé avant d'être injecté dans même cette enceinte [7].

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD est un procédé par lequel un film solide est synthétisé par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [7,8]. Les techniques CVD s'effectuent en général dans un four dans lequel seront introduits les réactants.

### I-2-1-2-Les différentes étapes d'un processus CVD:

Le dépôt chimique en phase vapeur de films minces fait appel nécessairement à des processus de transport de matière couplés à des réactions de surface présentées ci-dessous figure (I.1).

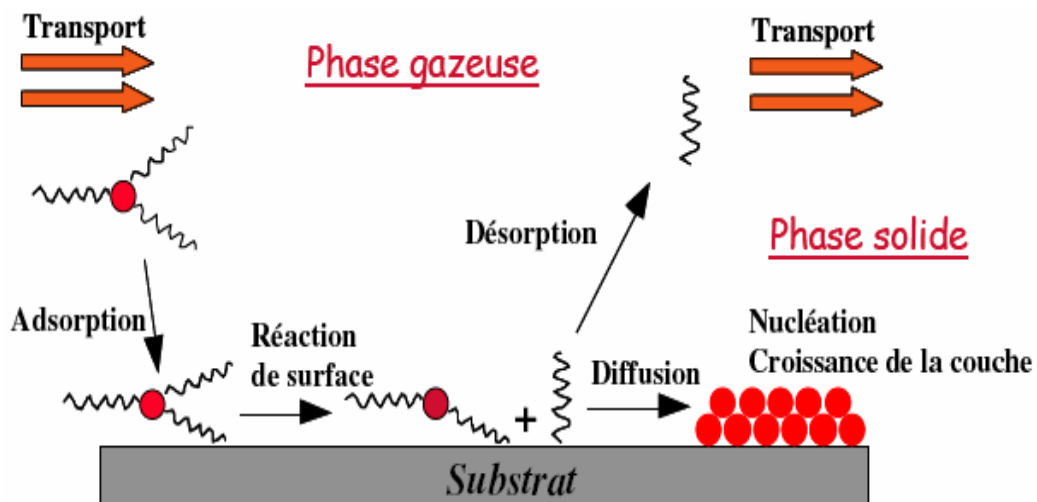


Fig.I.1 : Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD [8].

Le processus de déposition CVD indiqué sur la figure (I.1) peut être décomposé en étapes suivantes:

1. Transport de la matière dans la phase gazeuse depuis l'entrée du réacteur jusqu' à proximité du substrat.
2. Réactions chimiques en phase gazeuse conduisant à la formation de précurseurs et de résidus.
3. Transport de ces précurseurs au voisinage du substrat
4. Adsorption des précurseurs sur la surface du substrat.

5. Diffusion des précurseurs vers la surface du substrat
6. La réaction chimique entre les précurseurs et la surface du substrat.
7. Désorption des produits de la réaction.
8. Transport des produits résiduels hors de la zone de dépôt.

Les étapes de procédé CVD décrites ci-dessus sont résumées en trois étapes principales :

- l'introduction des précurseurs dans le réacteur.
- le transport des précurseurs vers la surface du substrat.
- les réactions chimiques entre les précurseurs et la surface du substrat.

Dans notre travail on s'intéresse à la technique LPCVD qui offre donc une large gamme de possibilités. Non seulement le type des gaz initiaux peut être très différents, mais également les paramètres comme la pression et la température dans le réacteur peuvent changer.

Cette technique est considérée aujourd'hui comme une des techniques les plus appropriées pour la fabrication des films minces de matériaux divers de l'ordre du micron.

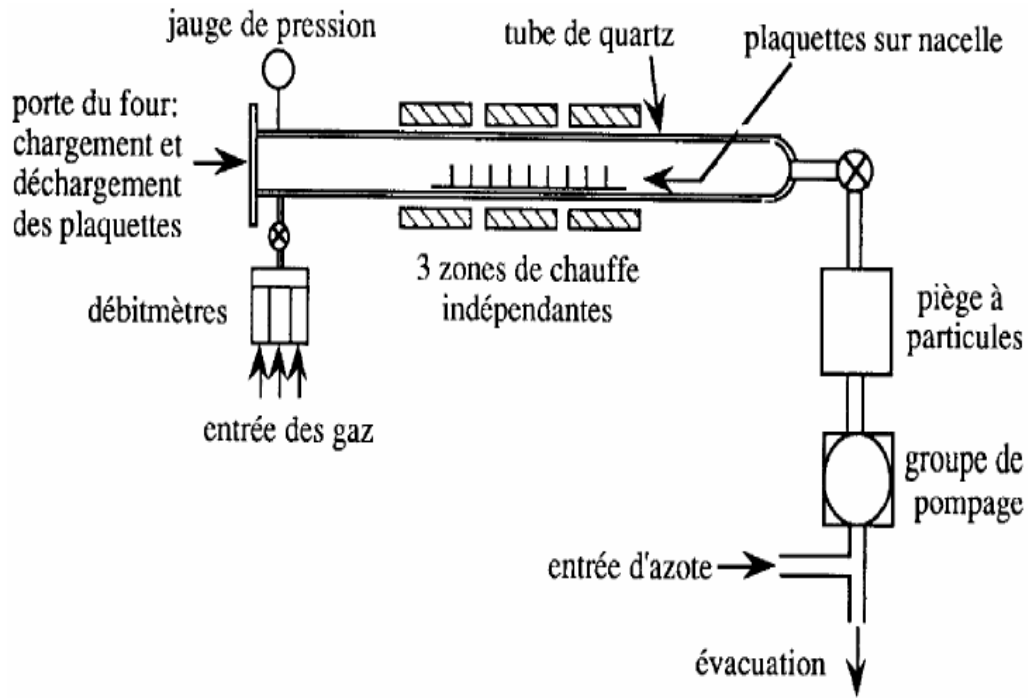
### **I-2-2-Présentation du four de dépôt LPCVD:**

Notre étude comporte une série d'échantillons élaborés au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse dans le cadre d'un accord de coopération CNRS/DEF. Les films ont été déposés dans un bâti LPCVD TEMPRESS. C'est un four horizontal à murs chauds comme illustré la figure (I-2).

Le pompage dans le tube se fait par l'intermédiaire d'un groupe de ROOTS d'Alcatel (RSV250), qui assure l'évacuation par l'arrière du tube des gaz résiduels issus de différentes réactions

La régulation en pression est obtenue par une vanne à papillon qui permet de régler la pression dans le tube par l'intermédiaire de deux capteurs de pression capacitifs (jauges BARATRON) couvrant une gamme de 1.33 à 13.33 mbars.

Les dépôts sont obtenus par l'injection des gaz réactants, au niveau de l'entrée du four. Et à la fin de l'opération, les gaz résiduels seront évacués vers l'extérieur après avoir été dilués dans l'azote.



**Fig.I.2 : Représentation schématique du four de dépôt LPCVD [9]**

#### **I-2-2-1 Avantages et inconvénients de la technique LPCVD:**

La technique LPCVD permet d'une part, de répondre à la double préoccupation de la recherche : la réduction du coût du procédé en milieu industriel, ainsi que la bonne qualité des couches d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de température et une faible consommation de gaz [5], et d'autre part, permet l'obtention d'une très bonne adhérence sur les substrats, et permet aussi de traiter un grand nombre de plaquettes en même temps. Mais cette technique montre ses limites en température, car certains réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que doit supporter le substrat, ce qui risque de modifier les propriétés physiques du matériau et peut entraîner la détérioration du substrat.

#### **I-2-3-Réalisation de dépôt d'oxynitride de silicium:**

Les débits des gaz réactifs déterminent la composition du film élaboré. Généralement, les débits sont exprimés en centimètre cube standard par minute ou sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute).

Les sources gazeuses utilisées pour déposer l'oxynitride de silicium sont le dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>).

Ce dépôt a été réalisé dans les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Temperature : 850° C
- ❖ Pression : 450 mtorr
- ❖ SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 200 sccm
- ❖ NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O : 160 sccm
- ❖ Durée de dépôt : 50 min

Les flux de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et (N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>) ont été maintenus constants à 200sccm et 160sccm respectivement. Par contre, les débits de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) et d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont variables. Les paramètres expérimentaux de dépôt des films d'oxynitrides de silicium sont donnés sur le tableau (I.1):

Echantillons	dNH <sub>3</sub> (sccm)	dN <sub>2</sub> O(sccm)	R=NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> O
1	5	155	0.03
2	10	150	0.07
3	12	148	0.08
4	15	145	0.1
5	20	140	0.14
6	30	130	0.23
7	12	148	0.08

**Tableau (I.1): Paramètres des dépôts d'oxynitride de silicium par LPCVD.**

Pour l'échantillon n° 7 la durée de dépôt est de 160min au lieu de 50min.

### **I-3-LES OXYNITRIDES DE SILICIUM:**

#### **I-3-1-L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium:**

L'oxyde de silicium et le nitrure de silicium ont des propriétés complémentaires. En effet :

- D'une part, l'oxyde de silicium d'indice de réfraction 1.46 présente une bonne transparence dans le visible, de bonnes qualités diélectriques ( $E_g \sim 10$  eV) et de faible contraintes mécaniques mais il constitue une mauvaise barrière à la diffusion des ions et dopants [10].

- D'autre part, le nitrure de silicium d'indice de réfraction 2.02 est plus dense et constitue donc une meilleure barrière à la diffusion par contre, c'est un diélectrique médiocre

( $E_g \sim 5.5$  eV) et peu résistant aux fissurations en raison de contraintes mécaniques importantes [2].

Il est donc devenu tentant de trouver un compromis entre les qualités de ces deux composés du silicium en fabriquant des matériaux intermédiaires sur une gamme étendue de compositions. Ce sont les oxynitrides de silicium (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) qui ont fait l'objet de nombreuses études au cours des ces vingt dernières années. Ce sont ces matériaux sous forme de couches minces auxquels nous nous intéressons.

### **I-3-2-Présentation des oxynitrides de silicium:**

Composés intermédiaires entre la silice (SiO<sub>2</sub>) et le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les oxynitrides de silicium SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> ont été utilisés notamment en micro-électronique pour bénéficier à la fois des propriétés de ces deux matériaux. Ainsi, les oxynitrides présentent les qualités diélectrique et mécanique de la silice et l'avantage de pouvoir servir de barrière de diffusion aux impuretés que présente le nitrure. Pour fabriquer ces matériaux, plusieurs techniques sont possibles. La composition chimique et l'indice de ces matériaux dépendent beaucoup des paramètres de dépôt [11].

### **I-3-3-Les applications des oxynitrides de silicium:**

L'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitrides de silicium montre, en effet, que ces matériaux présentent, entre autres, d'importantes potentialités dans de nombreux domaines d'application. Ce sont de bons candidats pour la réalisation de couches antireflets [1,2], de miroirs à haute réflectivité [12,13] et de guide d'onde [2]. En microélectronique, ils sont utilisés comme isolant intermétallique et isolant de passivation [2,3]. On les envisage aussi pour le remplacement de l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille des structures de type MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ FET [4].

## **I-4-METHODE DE CARACTERISATION:**

Nous avons caractérisé par ellipsométrie une série d'échantillons de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposés sur du silicium (Si) monocristallin dans des conditions expérimentales décrites dans ce chapitre : Les flux de dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et (N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>) ont été maintenus constants à 200sccm et 160sccm respectivement. Lors de dépôt des oxynitrides de silicium les flux de



protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) et d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ont été variables, comme illustré dans le tableau (I-1).

#### **I-4-1-Ellipsomètre:**

L'ellipsomètre est un instrument optique qui permet de mesurer les changements d'état de polarisation de faisceaux lumineux.

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique et d'observation des phénomènes à une interface entre deux milieux ou dans un film. Le principe de cette méthode porte sur l'analyse des changements de l'état de polarisation d'une onde après réflexion sur l'échantillon étudié [6].

Ces changements d'état de polarisation donnée sous forme d'angles, permettent après traitement numérique de déduire les paramètres de la couche des matériaux étudiés, c'est à dire l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$ , ainsi que l'épaisseur.

Elle est caractérisée par deux paramètres essentiels  $\psi$  et  $\Delta$ , représentant les angles ellipsométriques mesurables qui traduisent respectivement les variations relatives d'amplitudes et de phases après réflexion des champs électriques parallèles et perpendiculaires. L'équation de base de l'ellipsométrie va dépendre de ces deux angles  $\psi$  et  $\Delta$ , et sa résolution nécessitera une approche numérique, que nous allons présenter dans le deuxième chapitre.

##### **I-4-1-1-Différents types d'ellipsomètre:**

Il existe plusieurs types d'ellipsomètres basés sur le même principe décrit précédemment. Mais il faut distinguer l'ellipsomètre à une seule longueur d'onde, qui est l'outil le plus simple, mais ne permet l'identification que deux paramètres, de l'ellipsomètre spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre et permet d'interpréter des structures complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité,...etc.

Les plus utilisés sont: ellipsomètre à extinction, ellipsomètre à modulation de phase, et ellipsomètre à élément tournant. Chacun de ces types basés sur les techniques de mesures qui utilisent toutes le montage suivant : une source, un polariseur, un analyseur, un détecteur. Ce sont les éléments de base auxquels peuvent être ajoutés différents éléments tels que des modulateurs, un compensateur, etc. Ces techniques de mesures sont fondées sur les méthodes suivantes [6]:

- **Méthode de zéro :**

Cette méthode utilise l'extinction du signal pour effectuer une mesure angulaire. Le montage optique est constitué d'une source monochromatique (laser ou lampe filtrée), d'un polariseur, d'un compensateur, d'un analyseur et d'un photomultiplicateur. La polarisation, linéaire après le polariseur, est transformée en polarisation elliptique par le compensateur. Ce dernier est orienté de manière à obtenir une polarisation linéaire après la réflexion sur l'échantillon; le compensateur joue un rôle symétrique à l'échantillon. L'analyseur est ensuite orienté de manière à être croisé avec la polarisation linéaire ainsi obtenue, ce qui conduit à l'extinction du faisceau. Les orientations du polariseur, de la lame quart d'onde et de l'analyseur permettent de connaître les paramètres ellipsométriques de l'échantillon.

- **Méthode de modulation par élément tournant :**

Les méthodes de mesure par élément tournant se prêtent bien à l'automatisation de la mesure ainsi qu'à son utilisation sur un large domaine spectral. Le faisceau peut être modulé en polarisation par la rotation du polariseur, de l'analyseur ou d'un compensateur.

Un **polariseur tournant** nécessite l'utilisation d'une source dont la polarisation est parfaitement définie. Après l'échantillon, l'analyseur étant fixe, il n'est pas nécessaire d'avoir un détecteur insensible à la polarisation. Cela permet de placer le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur. Il dispersera et filtrera la lumière parasite présente au niveau de l'échantillon.

**L'analyseur tournant** impose, au contraire, l'emploi d'un détecteur insensible à l'état de polarisation. Cela implique de placer le spectromètre entre la source et le polariseur, le détecteur sera donc beaucoup plus sensible à la lumière parasite.

Les ellipsomètres à **compensateur tournant** permettent de s'affranchir de toutes les contraintes de polarisation au niveau de la source et du détecteur mais nécessitent un étalonnage spectral du compensateur, ce qui est source d'erreurs systématiques sur la mesure.

- **Méthode à modulation de phase :**

Le montage optique reprend les mêmes éléments que précédemment (source, polariseur, analyseur, détecteur) et inclut un modulateur auprès du polariseur. L'utilisation d'un modulateur sur un large domaine spectral exige cependant quelques précautions d'utilisation. Le modulateur devra être calibré en fonction de la longueur d'onde, et la tension d'excitation asservie à celle-ci.

#### I-4-1-2-Dispositif expérimental:

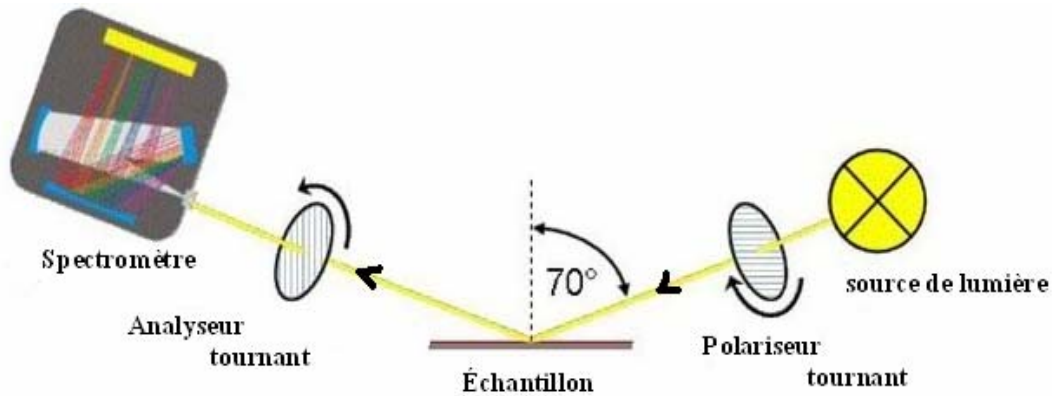
Les éllipsomètres sont des instruments optiques qui mesurent les changements d'état de polarisation après réflexion sur une surface [14]. Il existe plusieurs types d'éllipsomètre basés sur le même principe déjà décrit. Celui que nous avons utilisé au sein de notre laboratoire est un éllipsomètre à analyseur (ou polariseur) tournant (RAE : rotating analyseur ellipsometer), modèle: SpecEL2000-VIA. Il est bien adapté aux études spectroscopiques sur une gamme de longueur d'onde allant de 450 à 900nm, nous disposons d'un éllipsomètre à analyseur (ou polariseur) tournant (RAE) pour effectuer des mesures spectroscopiques. L'inconvénient majeur de ces éllipsomètres est leur manque de précision quand la polarisation à analyser est rectiligne (l'angle éllipsométrique  $\Delta=180^\circ$ ) [15]. D'autre part, le traitement numérique du signal et la vitesse de rotation de l'analyseur limitent la vitesse d'acquisition des données [1]. Il existe d'autres éllipsomètres plus sophistiqués, comme l'éllipsomètre à modulation de phase. Nos séries d'échantillons ont subi une autre caractérisation par éllipsomètre à modulation de phase.

L'éllipsomètre dont on dispose dans notre laboratoire est représenté sur la photographie de la figure (I-3).



**Fig.I.3: Ellipsomètre spectroscopique ( SpecEL-2000-VIS)**

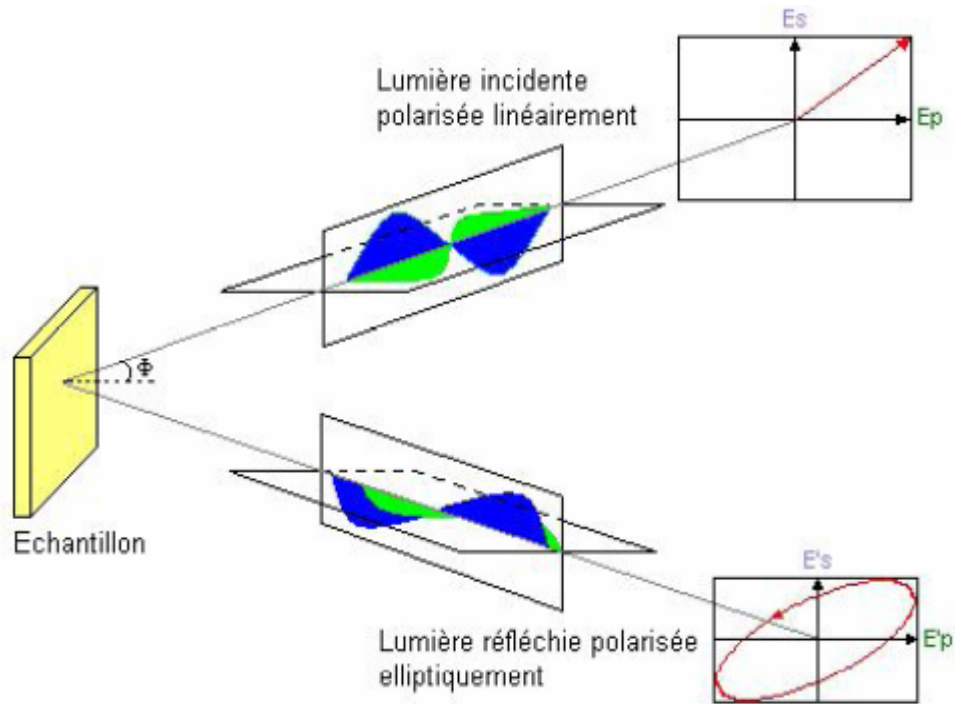
L'appareil est composé d'un bras de source et d'un bras de détection, ces deux bras sont fixés de telle façon que ses axes passent par la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence est défini par l'axe optique du bras source et la normale à la surface de l'échantillon. La figure (I-4) expose les différents composants de l'appareil.



**Fig.I.4 : Schéma simplifié de l'ellipsomètre spectroscopique (SpecEL-2000-VIS) [16].**

#### **I-4-1-3-Principe de fonctionnement:**

L'ellipsomètre avec lequel ont été faites les mesures, comme nous l'avons indiqué précédemment, est de type spectroscopique à polariseur tournant, avec une gamme de longueurs d'onde allant de 450 à 900nm. Les quantités mesurées sont  $\tan\psi$  et  $\cos\Delta$ , que nous avons brièvement mentionnés précédemment. La source génère la lumière, qui est une lampe à arc court à halogène (généralement de xénon) non polarisée, le faisceau incident est polarisé linéairement par la suite lors de son passage par le polariseur et polarisé elliptiquement lors de son passage par le compensateur. Après réflexion sur la surface de l'échantillon, la lumière reste polarisée elliptiquement. Une lame quart d'onde placée sur le trajet du faisceau réfléchi permet de trouver à nouveau une polarisation linéaire. Un photomultiplicateur enregistre le signal de sortie, qui convertit l'intensité du faisceau en signal électrique [3,17].



**Fig.I.5 : Schéma de Principe de fonctionnement de l'ellipsomètre [18]**

#### **I-4-1-4-Avantages et inconvénients:**

##### **I-4-1-4-1-Avantages:**

L'ellipsométrie présente, par rapport à d'autres techniques de mesure, les principaux avantages suivants [19,20] :

- ✓ Son caractère non destructif, et sans contact.
- ✓ Mesure de l'épaisseur des films, depuis une fraction de couche monoatomique.
- ✓ Détermination de l'indice optique des films dont on ne connaît pas l'épaisseur.
- ✓ Réalisation des mesures dans des milieux optiquement transparents comme l'air ou les liquides.
- ✓ Sa possibilité de contrôle in situ permettant la mesure des couches pendant leur croissance en temps réel (épaisseur et indices des couches minces,...).
- ✓ Détermination des fractions volumiques en présence dans les films et mesures des contraintes.

##### **I-4-1-4-2-Inconvénients:**

- L'homogénéité en épaisseur de la zone de mesure est indispensable.
- Nécessite de faire des mesures sur des zones planes.
- Nécessite une bonne connaissance du modèle physique du ou des matériaux.

**I-4-1-5-Applications:**

L'ellipsomètre spectroscopique trouve ses applications dans plusieurs domaines:

- L'optique : caractérisation des épaisseurs et indices de diélectriques ou des métaux, de couches antireflet, de surfaces polarisantes,...
- La physique du solide : mesure de la permittivité, la structure de bande d'un composé de semi-conducteur,...
- La métallurgie : analyse des alliages, mesure de concentration,...
- La microélectronique : caractérisation du taux d'implantation, de la rugosité de surface,...
- La chimie et la biologie : caractérisation de liquide, d'interfaces liquide-solide, liquide-liquide,...

**I-4-2-Problèmes classiques en ellipsométrie:**

La plupart des problèmes de détermination des indices ou des épaisseurs de couches minces à partir de mesures ellipsométriques ne vient pas de la mauvaise qualité des mesures mais de la mauvaise qualité du modèle appliqué pour traiter les données expérimentales [12] :

- Rugosité de la surface ou des interfaces de l'échantillon :
  - modélisable par un modèle de mélange (Bruggeman) pour des rugosités  $\ll \lambda$ .
  - non modélisable quand les rugosités deviennent de la taille de  $\lambda$ .
- Inhomogénéité de composition du matériau :
  - modèle de Bruggeman, Maxwell-Garnett si  $\ll \lambda$ .
  - non modélisable si les inhomogénéités sont de plus grande taille.
- Planéité de la zone de mesure.
- Inhomogénéité en épaisseur de la zone mesurée.
- Tables d'indices de la littérature :
  - mesurés sur des matériaux massifs, monocristallins, parfaits.
  - très différents des indices des couches minces qui dépendent beaucoup des méthodes de préparations.
- Modèle de représentations des variations d'indices en fonction de  $\lambda$  :
  - valable seulement dans une zone réduite du spectre (Visible, Infra-rouge).
  - très difficile de raccorder deux modèles.

- les paramètres des modèles n'ont souvent aucun sens physique.
- Non linéarité ou photosensibilité de l'échantillon.
- Influence de la face arrière du substrat :
  - très gênant pour les couches diélectriques transparentes.
  - difficile à modéliser (les réflexions multiples sont spatialement décalées).

## I-5-CARACTERISATION OPTIQUE PAR ELLIPSOMETRE:

### I-5-1-La mise en marche de l'appareil:

L'espace de travail est un écran qui est divisé en trois parties distinctes, qui est représenté par la figure (I-6).

Dans la première partie au coin gauche supérieur on trouve la liste des modes disponibles de l'instrument.

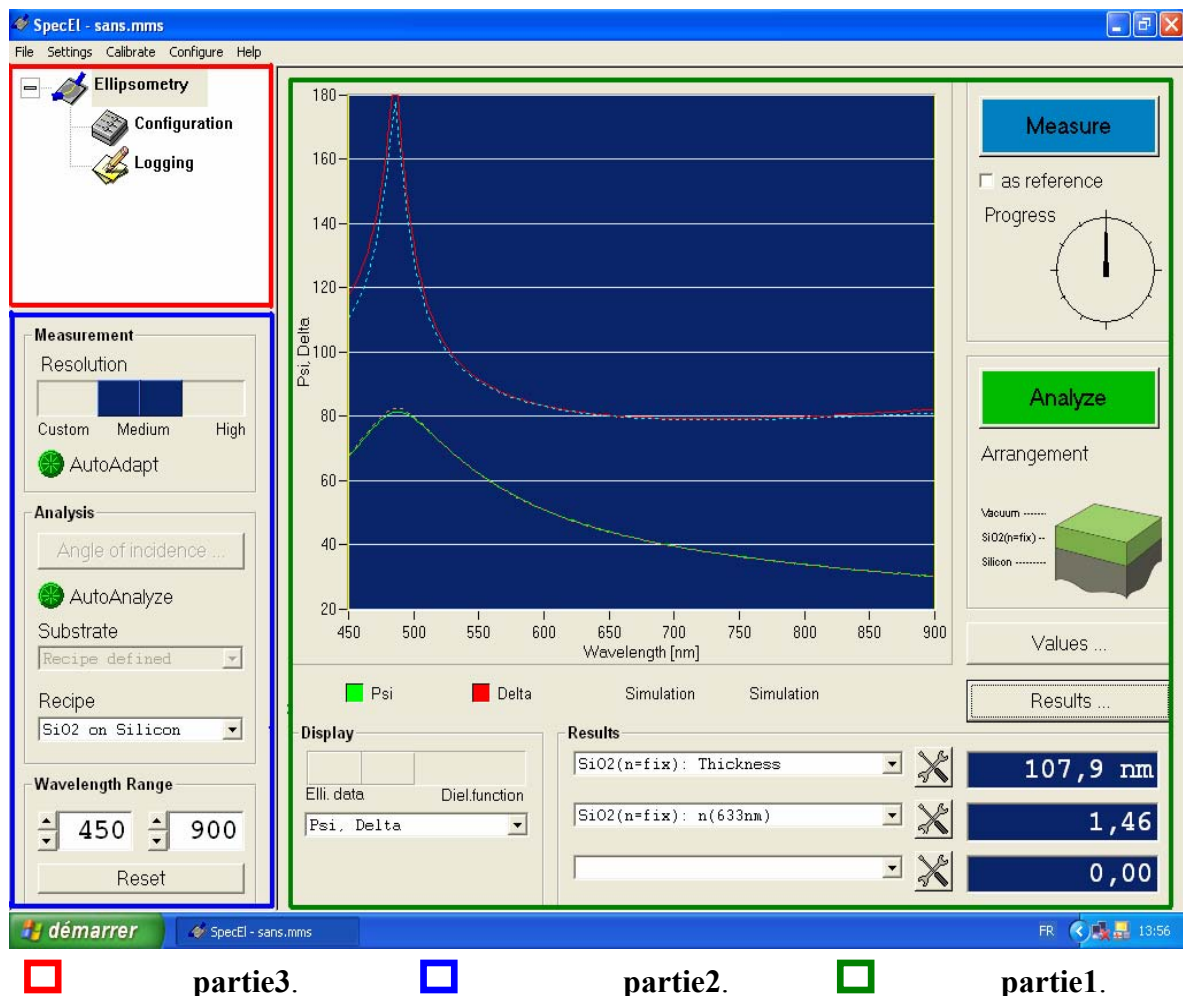


Fig.I.6 : Espace de l'utilisateur

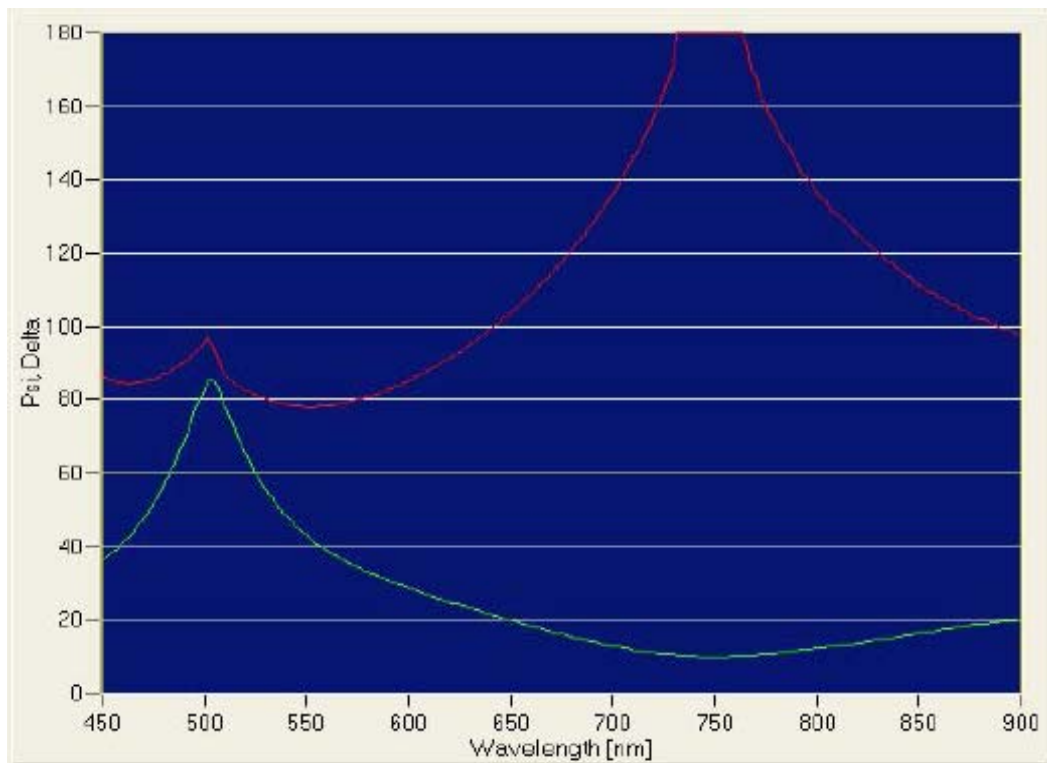
### I-5-2-Caractérisation:

La caractérisation de nos séries d'échantillons par ellipsomètre contient deux cycles essentiels :

- **Mesure** : L'acquisition des données est la première phase. La prise de données commence avec des réglages actualisés. Lors de l'acquisition, le cycle de la progression des mesures est affiché dans une fenêtre.

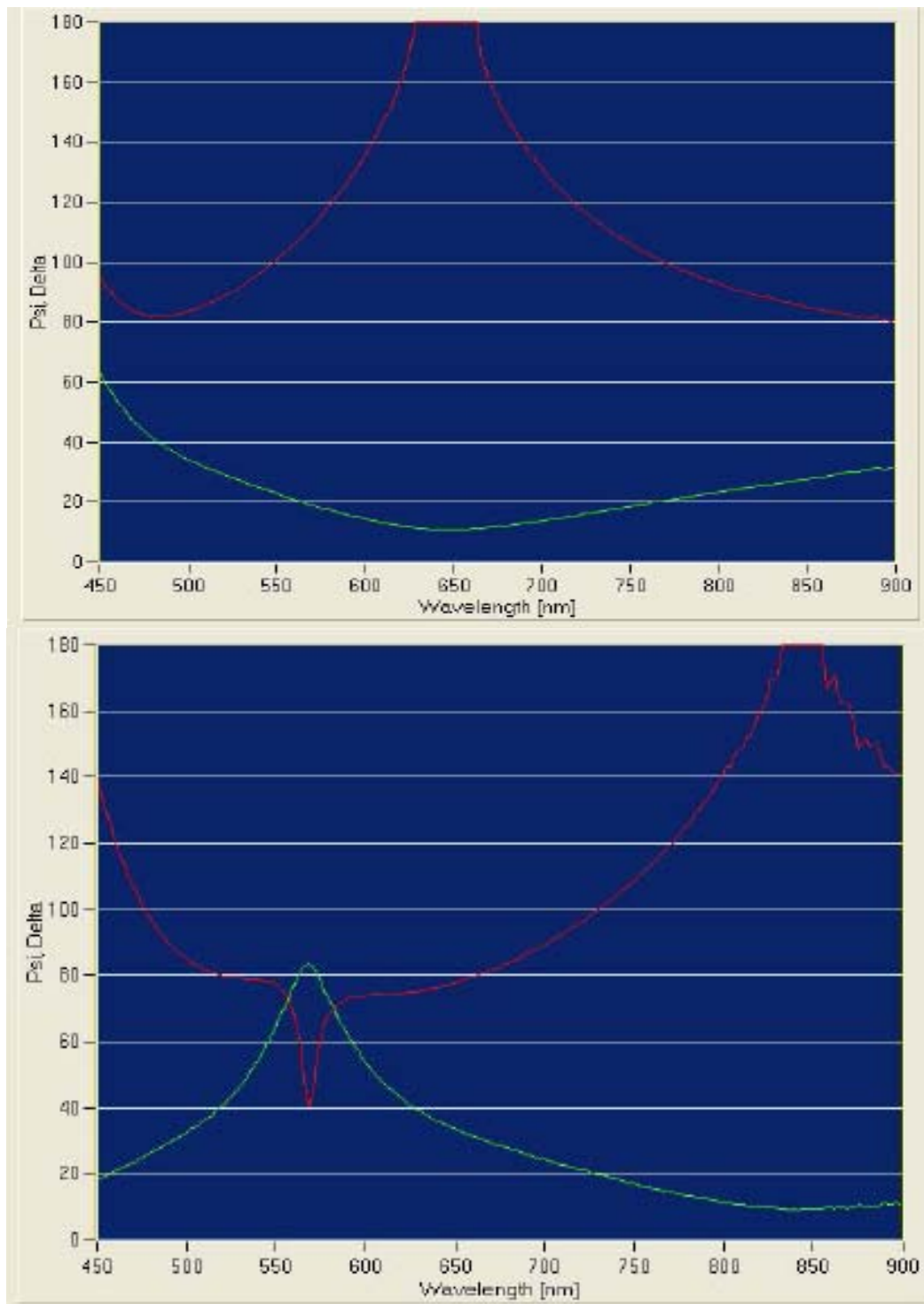
- **Résultats** : Les résultats représentent les angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  en couleur verte et  $\Delta$  en couleur rouge) en fonction de la longueur d'onde sous forme des spectres ou bien sous forme des Datas.

Les figures ci-dessous représentent les mesures ellipsométriques effectuées sur nos échantillons, qui donnent les angles ellipsométriques ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) mesurés en fonction de la longueur d'onde sous forme des spectres sous une incidence  $\phi_0 = 70^\circ$ .

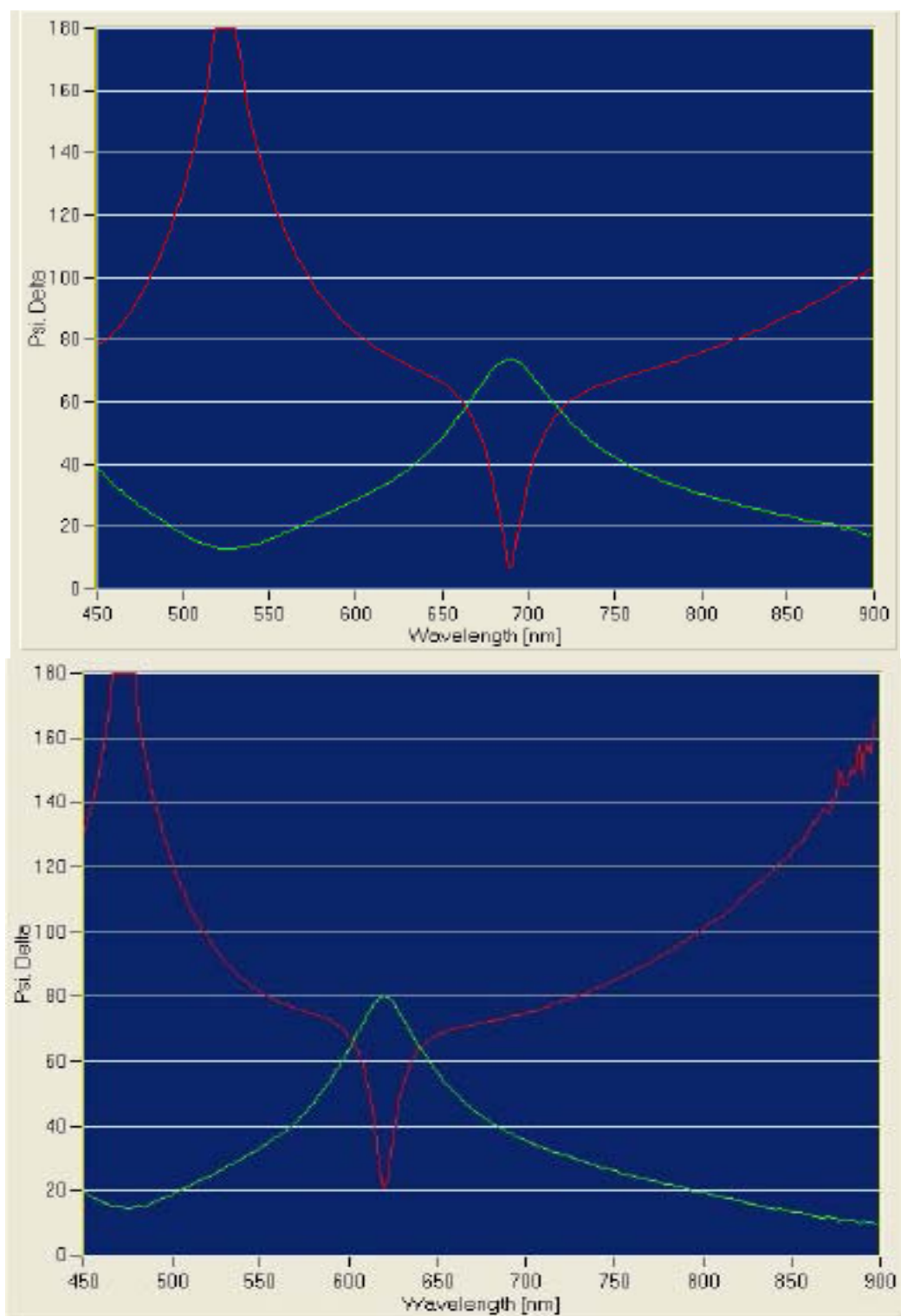


**Fig.I.7 : Angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde (échantillon 1)**

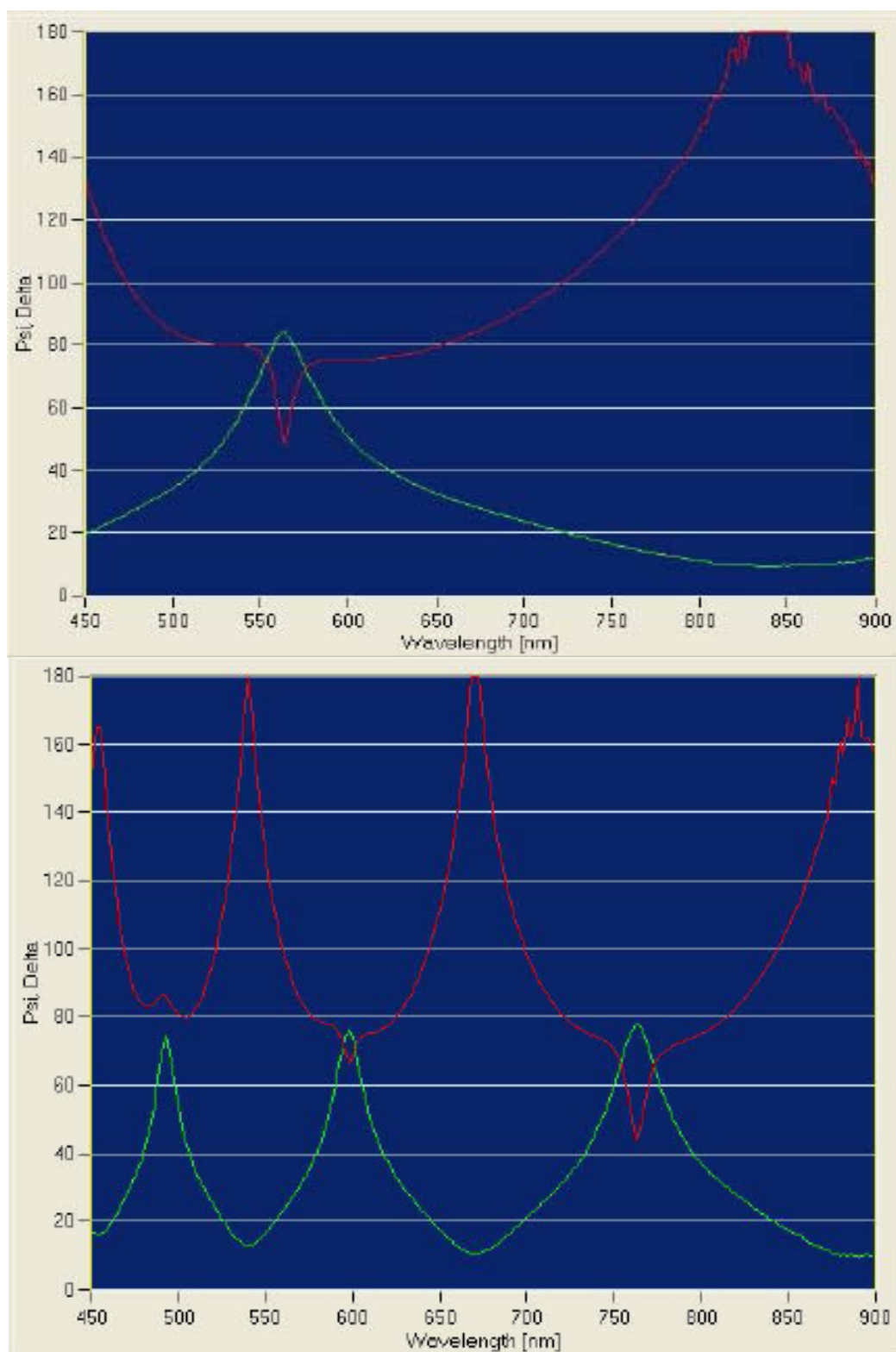




**Fig.I.8 : Angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde (échantillon 2 et échantillon 3)**



**Fig.I.9 : Angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde (échantillon 4 et échantillon 5)**



**Fig.I.10 : Angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  et  $\Delta$ ) en fonction de la longueur d'onde (échantillon 6 et échantillon 7)**

Tan ( $\Psi$ ) représente le rapport des modules des coefficients de réflexion,  $\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion. Les paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  sont deux angles que l'on peut mesurer de façon indépendante. Dans le but de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches étudiées, ces angles mesurés seront par la suite comparés à ceux calculés au moyen de la superposition des spectres expérimentaux et théoriques.

### **I-6-CONCLUSION:**

La technique de dépôt utilisée pour la fabrication des couches d'oxynitride a été décrite. C'est la méthode CVD à basse pression (LPCVD).

Nous avons présenté la méthode de caractérisation employée pour mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces, à savoir, l'ellipsométrie.

Nous avons consacré également une partie de ce chapitre pour la description du dispositif expérimental mis en œuvre dans ce travail, les principes de cette technique sont développés et l'ellipsomètre utilisé est présenté. Dans ce qui va suivre, nous aborderons les principes de base de l'ellipsométrie, et les théories qui concernent l'étude des milieux effectifs.

**Chapitre II :**

**L'ELLIPSOMETRIE ET LA THEORIE DES MILIEUX  
EFFECTIFS VISANT À CALCULER L'INDICE DE  
REFRACTION ET L'ÉPAISSEUR.**

## **Chapitre II :**

# **L'ELLIPSOMETRIE ET LA THEORIE DES MILIEUX EFFECTIFS VISANT À CALCULER L'INDICE DE REFRACTION ET L'EPAISSEUR.**

### **II-1-INTRODUCTION:**

Nous étudions dans ce chapitre l'aspect théorique de l'ellipsométrie, et la théorie des milieux effectifs. Une première partie est consacrée à l'ellipsométrie: les principes de cette technique sont développés. La seconde partie est consacrée aux études de la théorie des milieux effectifs, pour la détermination de la loi de dispersion des milieux inhomogènes (oxynitride de silicium).

### **II-2-ASPECT THEORIQUE:**

#### **II-2-1-Principe théorique :**

Le principe de l'ellipsométrie, qui a été découvert il y a plus d'un siècle, a trouvé un essor grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique de moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures ellipsométriques, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe. L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. On envoie sur un échantillon une onde lumineuse polarisée rectilignement, après réflexion la vibration est elliptique. L'ellipsométrie analyse l'ellipse issue du rapport des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire. En effet, après réflexion sur l'échantillon, l'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres [14] :

➤ **L'ellipticité** qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe,  $\tan(\psi)$  est lié à ce rapport.

➤ **L'angle de rotation**  $\Theta$  entre le grand axe et l'axe de polarisation P,  $\Delta$  est lié à cet angle de rotation.

L'ellipsométrie des couches minces mesure en fait le rapport des réflectances complexes. La mesure de la polarisation lumineuse pose un problème de repère dans l'espace, la direction de la lumière incidente et la normale à la surface définissent le plan d'incidence. En ellipsométrie, on adopte la notation suivante pour décrire les composantes du vecteur champ électrique  $E_p$  et  $E_s$ . La composante parallèle au plan d'incidence est indiquée P et la composante perpendiculaire est indiquée S [21,22].

L'explication détaillée des différentes quantités physiques entrant en jeu lors d'une mesure ellipsométrique, ainsi que le cheminement mathématique conduisant aux équations d'ellipsométrie, sont données dans ce qui suit.

### II-2-1-1-Définition des quantités physiques :

Dans ce paragraphe, nous donnons les différentes notations utilisées pour les calculs de l'ellipsométrie.

$E_p$  et  $E_s$  : amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon incident (vecteur champ électrique).

$|E_p|$  et  $|E_s|$  : amplitudes indépendantes du temps des composantes P et S du rayon incident .

$\varepsilon_p$  et  $\varepsilon_s$  : phases indépendantes du temps du composantes P et S du rayon incident.

Les quantités  $E'_p$ ,  $E'_s$ ,  $|E'_p|$ ,  $|E'_s|$ ,  $\varepsilon'_p$  et  $\varepsilon'_s$  représentent les mêmes quantités que précédemment, mais concernant le rayon réfléchi.

$R_p$  : Coefficient de réflexion pour les composantes P des rayons incident et réfléchi.

$R_s$  : Coefficient de réflexion pour les composantes S des rayons incident et réfléchi.

Ces coefficients sont définis par les relations données ci-dessous.

### II-2-1-2- Coefficient de réflexion :

Les coefficients de réflexion sont définis par les relations suivantes :

$$R_p = \frac{E'_p(t)}{E_p(t)} \quad \text{(II-1)}$$

Et

$$R_s = \frac{E'_s(t)}{E_s(t)} \quad (\text{II-2})$$

D'autre part on a :

$$E(t) = |E| e^{j\omega t} e^{j\varepsilon} \quad (\text{II-3})$$

Nous pouvons écrire :

$$R_p = \frac{|E'_p| e^{j\omega t} e^{j\varepsilon'_p}}{|E_p| e^{j\omega t} e^{j\varepsilon_p}} \quad (\text{II-4})$$

$$R_s = \frac{|E'_s| e^{j\omega t} e^{j\varepsilon'_s}}{|E_s| e^{j\omega t} e^{j\varepsilon_s}} \quad (\text{II-5})$$

Ce qui, après simplification, nous donne :

$$R_p = \frac{|E'_p| e^{j(\varepsilon'_p - \varepsilon_p)}}{|E_p|} \quad (\text{II-6})$$

$$R_s = \frac{|E'_s| e^{j(\varepsilon'_s - \varepsilon_s)}}{|E_s|} \quad (\text{II-7})$$

Que l'on peut écrire sous la forme :

$$R_p = |R_p| e^{i\delta_p} \quad \text{et} \quad R_s = |R_s| e^{i\delta_s}$$

$|R_p|$  et  $|R_s|$  sont les atténuations d'amplitude causées par la réflexion

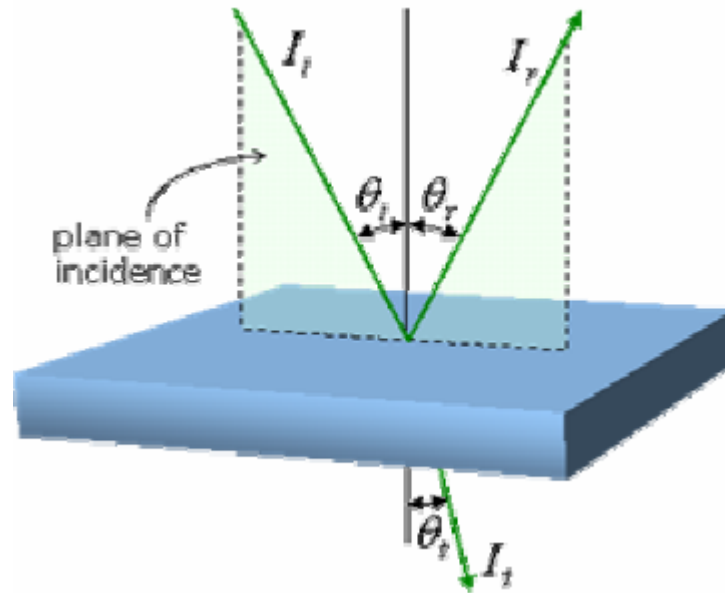
$\delta_p$  et  $\delta_s$  sont les différences de phase dues à la réflexion.

### II-3-L'ellipsométrie:

#### II-3-1-Principe de l'ellipsométrie :

La polarisation de la lumière est influencée lorsque la lumière est réfléchiée par une interface. L'ellipsomètre utilise ce principe pour l'étude des surfaces ou des interfaces. Pour une incidence donnée, on définit le coefficient de réflexion comme étant le rapport entre l'intensité lumineuse réfléchiée et l'intensité lumineuse incidente [21] figure (II-1).



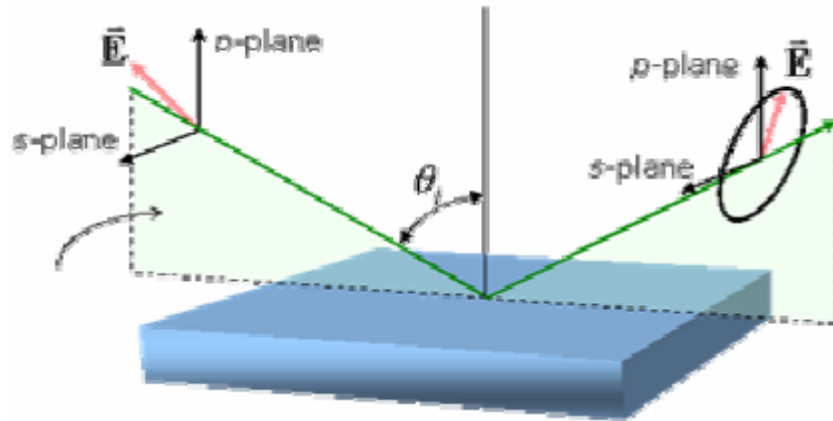


**Fig.II.1 : Définition de l'intensité incidente, réfléchie et transmise [23].**

Le plan d'incidence figure (II-1) est défini comme le plan contenant la direction incidente et la normale à la surface réfléchissante. Pour une lumière polarisée figure (II-2), la phase et l'amplitude de la lumière incidente sont modifiées par la réflexion.

Les deux directions "P" et "S" représentées sur la figure (II-2) indiquent les directions perpendiculaires respectivement au plan de surface réfléchissante et au plan d'incidence. La lumière est une onde électromagnétique, et tous les phénomènes ellipsométriques peuvent être décrits dans le cadre des équations de Maxwell. Une onde électromagnétique comprend un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ . Les deux champs sont mutuellement perpendiculaires et sont encore perpendiculaires à la direction de propagation du vecteur d'onde  $\vec{K}$  (direction de propagation de l'énergie). Tous les états de polarisation sont classés selon la trace du vecteur champ électrique  $\vec{E}$  durant une période. Une lumière est dite linéairement polarisée lorsque le vecteur champ électrique oscille dans un plan ; une lumière est dite elliptiquement polarisée lorsque la trace de son vecteur champ électrique durant une période est une ellipse [21].

L'extrémité du vecteur champ électrique associé à une onde décrit une ellipse d'où le terme ellipsométrie pour décrire la technique mesurant le déphasage et la variation d'amplitude d'une lumière polarisée après réflexion.



**Fig.II.2 : Réflexion pour une lumière polarisée [23].**

### II-3-2-Equations d'ellipsométrie :

Les coefficients de réflexion complexes  $R_p$  et  $R_s$  définis précédemment ne sont pas mesurables séparément, mais leur rapport  $\rho = \frac{R_p}{R_s}$  peut être mesuré par des méthodes ellipsométriques [24].

En remplaçant  $R_p$  et  $R_s$  par leurs expressions (II-6 et II-7), on obtient :

$$\rho = \frac{\frac{|E'_p|}{|E_p|} e^{j(\varepsilon'_p - \varepsilon_p)}}{\frac{|E'_s|}{|E_s|} e^{j(\varepsilon'_s - \varepsilon_s)}} \quad \text{(II-8)}$$

Après simplification on obtient :

$$\rho = \frac{|E'_p| \cdot |E_s|}{|E_p| \cdot |E'_s|} e^{j((\varepsilon'_p - \varepsilon'_s) - (\varepsilon_p - \varepsilon_s))} \quad \text{(II-9)}$$

On pose alors :

$$\tan \psi_i = \frac{|E_p|}{|E_s|} \quad \text{et} \quad \tan \psi_r = \frac{|E'_p|}{|E'_s|} \quad \text{(II-10)}$$

Avec

$$\Delta_r = \varepsilon'_p - \varepsilon'_s \quad \text{et} \quad \Delta_i = \varepsilon_p - \varepsilon_s$$

L'expression de  $\rho$  devient :

$$\rho = \frac{\tan \psi_r}{\tan \psi_i} e^{j(\Delta_r - \Delta_i)} \quad (\text{II-11})$$

Alors la variation d'état de polarisation lors d'une réflexion est caractérisée par les paramètres angulaires  $\psi$  et  $\Delta$  définis par le rapport des réflectances :

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (\text{II-12})$$

On obtient finalement l'équation de base de l'ellipsométrie :

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (\text{II-13})$$

$\psi$  et  $\Delta$  sont les angles ellipsométriques mesurables qui traduisent respectivement les variations relatives d'amplitudes et de phases après réflexion des champs électriques parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

L'équation de base de l'ellipsométrie permet de mettre en place les relations qui mènent au système d'équations à résoudre pour trouver les caractéristiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche à étudier). Cette couche peut :

- Soit être au contact de l'air (milieu ambiant).
- Soit être prise entre des couches de caractéristiques différentes mais supposées connues.

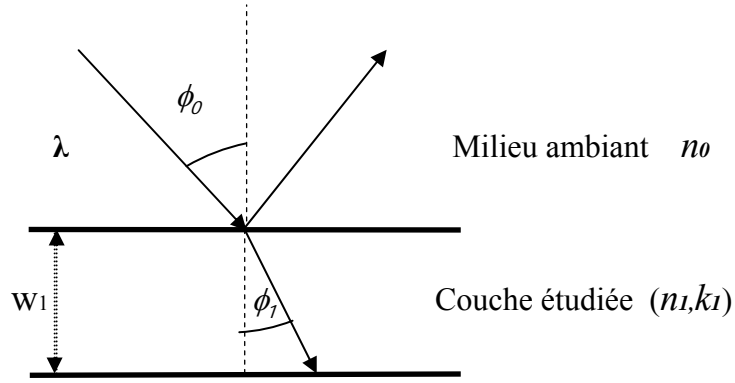
### II-3-3-Principes théoriques généraux:

L'ellipsométrie mesure le changement de polarisation d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit sur une surface. Ce changement de polarisation est lié aux caractéristiques optiques de la surface. Nous allons étudier les cas suivants : réflexion sur milieu unique, et la réflexion sur une surface recouverte d'une couche mince.

#### II-3-3-1- Réflexion sur un milieu unique :

Considérons une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$  se réfléchissant sur une interface plane séparant deux milieux semi infinis : le milieu à étudier est un matériau isotrope d'indice complexe  $\tilde{n}_1$  figure (II-3). On définit par sa partie réelle  $n_1$  et sa partie imaginaire  $K_1$  l'indice optique du milieu, avec  $n_1$ , l'indice de réfraction et  $K_1$ , le coefficient d'extinction.

$$\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1 \quad (\text{II-14})$$



**Fig.II.3 : Réflexion d'une onde sur une surface.**

Avec  $k_1$  partie imaginaire de l'indice représentant l'absorption.

L'axe de propagation de l'onde incidente et la normale à la surface du matériau sont définis comme plan d'incidence. Les ondes  $P$  et  $S$  sont les ondes polarisées rectilignement selon les directions  $P$  ou  $S$ .

$\phi_1$  est l'angle du faisceau réfracté dans le matériau et  $\phi_0$  est l'angle d'incidence. Ces angles sont repérés par rapport à la normale à la surface.  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu ambiant. La loi de Snell Descartes relie les angles et les indices entre eux :

$$n_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \phi_1 \quad (\text{II-15})$$

Les équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface ambiant/surface permettent d'exprimer les composantes du champ réfléchi ( $E'_p$ ,  $E'_s$ ) et celles du champ transmis ( $E_{tp}$ ,  $E_{ts}$ ) en fonction des composantes du champ incident ( $E_p$ ,  $E_s$ ):

- Coefficients de Fresnel complexe de réflexion :

$$r_{01p} = \frac{E'_p}{E_p} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-16})$$

$$r_{01s} = \frac{E'_s}{E_s} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1} \quad (\text{b})$$

- Coefficients de Fresnel complexe de transmission :

$$t_{01p} = \frac{E_{tp}}{E_p} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-17})$$

$$t_{01s} = \frac{E_{ts}}{E_s} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1} \quad (\text{b})$$

Le principe de l'ellipsométrie par réflexion est fondé sur la mesure des états de polarisation de l'onde réfléchi et de l'onde incidente. Cette mesure conduit à déterminer le rapport des coefficients de Fresnel de réflexion relatifs à la polarisation  $P$  et  $S$ .

Ce rapport peut s'exprimer sous la forme du coefficient complexe de réflexion :

$$\rho = \frac{r_{01p}}{r_{01s}} \quad (\text{II-18})$$

$\rho$  étant un rapport complexe, les mesures ellipsométriques consistent en deux spectres différents :  $\tan \psi$ , lié au rapport de réflectivité selon les deux polarisations, et  $\cos \Delta$ , lié à la différence de phase induite par la réflexion. On a donc deux paramètres indépendants déterminés.

Si nous remplaçons  $r_{01p}$  et  $r_{01s}$  dans l'expression de  $\rho$  par leurs expressions (II-16-a et b) en utilisant la loi de Snell-Descartes de l'équation (II-15), il est possible d'exprimer l'indice complexe du milieu 2 en fonction de  $\rho$  [25] :

$$\tilde{n}_1 = n_0 \sin \phi_0 \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^{1/2} \tan^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad (\text{II-19})$$

La dernière équation montre que l'indice complexe de réfraction du milieu 2 peut être déduit de la mesure de  $\rho$  si l'indice de réfraction du milieu 1 (milieu d'incidence) et l'angle d'incidence  $\phi_0$  sont connus.

### II-3-3-2- Réflexion d'un système milieu ambiant – film – substrat :

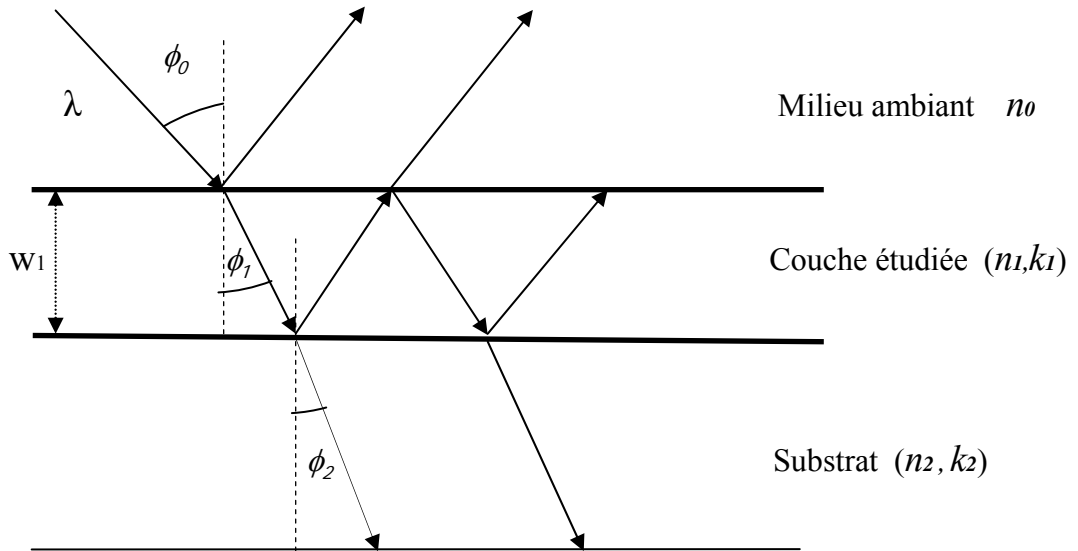
Notre structure est constituée d'un substrat d'indice  $\tilde{n}_2$  recouvert par un film d'indice  $\tilde{n}_1$ , le faisceau arrive avec une incidence  $\phi_0$  sur la couche à étudier, comme le montre la figure (II-4), il subit des réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche substrat ainsi qu'un déphasage  $\delta$  dont l'expression est [25] :

$$\delta = \frac{2\pi \tilde{n}_1 w_1 \cos \phi_1}{\lambda} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-20})$$

$$\text{Avec : } \cos \phi_1 = \frac{(\tilde{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}}{\tilde{n}_1} \quad (\text{b})$$

La réponse du système est due aux réflexions aux interfaces couche/air et couche substrat, ainsi qu'au trajet dans la couche (on considère dans ce cas que le substrat est semi infini, il n'y a pas de réflexion à l'interface substrat/air en face arrière, cette hypothèse est valable pour des épaisseurs de substrat  $> 500\mu\text{m}$ , ce qui est le cas dans notre travail).

Les paramètres influant sur la réponse du système sont alors  $n_1$ ,  $k_1$  et ainsi que l'épaisseur  $w_1$ , sans que l'on puisse décorréler l'influence de  $n_1$  et de  $w_1$ . Soit on connaît précisément l'épaisseur de la couche, on a donc deux paramètres ;  $\tan\psi$ ,  $\cos\Delta$  pour deux inconnues  $n_1$ ,  $k_1$ . Soit on ne connaît pas l'épaisseur de la couche, on a alors un système à résoudre du type  $\tan\psi = f(n_1, k_1, w_1)$  et  $\cos\Delta = f(n_1, k_1, w_1)$ . Plus généralement, si l'on a un système multicouche, on aura à résoudre un système  $\tan\psi = f(n_i, k_i, W_i)$  et  $\cos\Delta = f(n_i, k_i, W_i)$ . Nous nous limitons à un système bicouche (ambiant – film – substrat) figure (II-4).



**Fig.II.4 : Réflexion sur une surface recouverte par un film.**

Les équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface d'une couche  $j$  et une couche  $j-1$  permettent d'exprimer les coefficients de Fresnel relatifs à la traversée de la couche [26], qui s'écrivent:

$$r_{jP} = \frac{\tilde{n}_j \cos \phi_{j-1} - \tilde{n}_{j-1} \cos \phi_j}{\tilde{n}_j \cos \phi_{j-1} + \tilde{n}_{j-1} \cos \phi_j} \quad (\text{a})$$

Avec  $j=1$  ou  $2$  (II-21)

$$r_{jS} = \frac{\tilde{n}_{j-1} \cos \phi_{j-1} - \tilde{n}_j \cos \phi_j}{\tilde{n}_{j-1} \cos \phi_{j-1} + \tilde{n}_j \cos \phi_j} \quad (\text{b})$$

Les angles  $\phi_j$  sont calculés à partir de la loi de Snell-Descartes on a :

$$n_0 \sin(\phi_0) = \tilde{n}_j \sin(\phi_j) \quad (\text{II-22})$$

L'onde réfléchie, comme l'onde transmise, est une somme infinie des rayons élémentaires, nous avons [26]:

$$R_P = \frac{r_{1P} + r_{2P} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1P} \cdot r_{2P} e^{-2i\delta}} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-23})$$

$$R_S = \frac{r_{1S} + r_{2S} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1S} \cdot r_{2S} e^{-2i\delta}} \quad (\text{b})$$

$$\text{D'ou : } \rho = \frac{R_P}{R_S} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (\text{c})$$

Ce qui, après simplification, nous donne :

$$\rho = \frac{r_{1P} + r_{2P} e^{-2j\delta}}{1 + r_{1P} \cdot r_{2P} e^{-2j\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1S} \cdot r_{2S} e^{-2j\delta}}{r_{1S} + r_{2S} e^{-2j\delta}} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-24})$$

Après simplification on a :

$$\begin{aligned} & (\rho r_{1P} \cdot r_{2S} \cdot r_{2P} - r_{1S} \cdot r_{2P} \cdot r_{2S}) (e^{-2j\delta})^2 + \\ & (\rho r_{2S} + \rho r_{1S} \cdot r_{1P} \cdot r_{2P} - r_{1P} \cdot r_{1S} \cdot r_{2S} - r_{2P}) e^{-2j\delta} + \rho r_{1S} = 0 \end{aligned} \quad (\text{b})$$

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} = \rho(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, w_1, \phi_0, \lambda) \quad (\text{II-25})$$

## II-4-METHODE DE CALCUL DES PARAMETRES OPTIQUES:

### II-4-1-Description de différentes méthodes:

Nous avons utilisé la méthode ellipsométrique qui exprime l'amplitude du champ réfléchi en fonction de l'amplitude du champ incident, en tenant compte de la propagation à travers l'interface et la propagation dans la couche.

Nous avons vu dans ce qui précède que les mesures  $\psi$  et  $\Delta$  données par l'ellipsomètre permettent de définir un certain nombre de paramètres optiques et de relations

qui aboutissent à l'équation de base de l'ellipsométrie (II-13). Sa résolution permettra d'accéder à la connaissance de  $(n_1, k_1, w_1)$  pour un milieu donné. Les calculs de  $(n_1, k_1, w_1)$  sont fondés sur la résolution de l'équation (II-13) qui s'exprime par l'équation (II-24-b). Ils peuvent être effectués par l'une des deux méthodes suivantes :

➤ Quel que soit le système que nous aurons à traiter, l'équation (II-24-b) sera toujours de la forme suivante :

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \text{(II-26)}$$

Où

$$x = e^{-2i\delta} \quad \text{(a) (II-27)}$$

Le problème du calcul d'indice de réfraction et d'épaisseur est donc ramené à la résolution d'une équation du deuxième degré avec un terme de propagation comme inconnue. D'autre part, à partir des expressions de  $x$  (équation (II-27-a)) et  $\delta$  (équation (II-20)), il résulte :

$$x = e^{-2i \left( \frac{2\pi \tilde{n}_1 w_1 \cos \phi_1}{\lambda} \right)} \quad \text{(b)}$$

$$\text{Avec: } \cos \phi_1 = \frac{(\tilde{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}}{\tilde{n}_1} \quad \text{(c)}$$

En remplaçant, l'expression (c) dans (b) on obtient:

$$w_1 = \frac{\lambda \cdot \ln(x)}{4(\tilde{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2(\phi_0))^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(II-28)}$$

Comme l'épaisseur de la couche étudiée est une grandeur physique réelle, il sera donc nécessaire de décomposer l'expression de  $w_1$  en une partie réelle et une partie imaginaire que l'on prend égale à 0. On obtient donc un système d'équations réelles ayant les formes suivantes (l'indice 1 est relatif à la couche étudiée):

$$\begin{cases} w_1 = f(\Delta, \Psi, n_0, n_1, k_1, n_2, k_2) \\ g(\Delta, \Psi, n_0, n_1, k_1, n_2, k_2) = 0 \end{cases} \quad \text{(II-29)}$$

A ce niveau la difficulté réside dans le fait que, d'une part, il y a trois inconnues  $(n_1, k_1, w_1)$  et seulement deux équations ; et d'autre part, que nous n'avons pas accès aux formes analytiques des deux équations (II-29). En effet, une seule mesure de  $(\psi, \Delta)$  correspond à une infinité de solutions  $(n_1, k_1, w_1)$  pour cette couche. Pour résoudre ce problème, il faut pouvoir



obtenir un second couple de mesure  $(\psi, \Delta)$  de façon à avoir quatre paramètres pour trois inconnues. On rajoute donc deux inconnues à notre système, par exemple en changeant l'angle d'incidence. Nous disposons ainsi de deux couples de données expérimentales  $(\psi_1, \Delta_1)$  et  $(\psi_2, \Delta_2)$ .

➤ La deuxième méthode consiste à faire des hypothèses sur la forme de variation des indices des matériaux. On peut alors calculer  $\psi$  et  $\Delta$  en fonction de la longueur d'onde et ajuster les paramètres de la structure (épaisseur et concentration des matériaux) pour retrouver la courbe de mesure. A partir des indices des matériaux, on peut donc ajuster les épaisseurs de manière à faire coïncider les courbes des paramètres ellipsométriques calculés en fonction de la longueur d'onde avec les courbes mesurées. Toutefois, il peut s'avérer difficile de connaître les indices des couches composées de mélange de deux matériaux. On est alors amené à calculer des indices d'un mélange de deux matériaux connus, en utilisant la loi de dispersion dans les milieux inhomogènes. Notons que les indices des matériaux homogènes sont répertoriés dans des ouvrages et sont pris comme référence.

La première méthode utilise des méthodes numériques, en procédant par itérations successives. Cette méthode a été utilisée par Pedroviejo [24], mais l'inconvénient majeur de cette dernière est le temps de calcul très long si on a pas une idée approximative des domaines dans lesquels peuvent se trouver les solutions  $(n_l, k_l, w_l)$ .

La simplicité de la deuxième méthode dans les calculs nous a amené à l'utiliser. D'autre part cette méthode a déjà été utilisée avec succès pour les oxynitrides [27], et même pour déterminer les propriétés optiques pour les mélanges (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) [1].

#### II-4-2-Modèles utilisés:

L'analyse ellipsométrique ne se fait pas directement : il faut disposer d'un modèle. Etablir un modèle consiste à élaborer la structure la plus proche du système réel étudié. Dans le cas d'un système bicouche, la structure sera composée d'un film déposé sur substrat ayant une épaisseur et un indice correspondant aux fractions volumiques du milieu effectif. En général, pour ne pas compliquer le modèle, le milieu effectif est limité à un mélange de deux matériaux.

Ici nous utilisons le modèle d'une couche homogène sur substrat semi infini. Les indices du milieu ambiant (air ou vide) et du substrat sont connus. Deux inconnues sont à déterminer : l'indice et l'épaisseur du film. Pour calculer l'indice du film, nous allons utiliser

l'approche de Bruggeman (BEMA). L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA) considère que le milieu est un mélange physique de plusieurs matériaux. On suppose qu'il est isotrope à une échelle inférieure à la longueur d'onde et que chaque matériau du mélange conserve la fonction diélectrique qui lui est propre. Dans cette approximation, on suppose que l'on peut déterminer l'indice de la couche comme une combinaison des indices des matériaux qui la composent. La régression se fait sur les fractions volumiques des matériaux qui constituent la couche. Pour modéliser nos oxynitrides, nous considérons un mélange de nitrure de silicium avec de la silice. Et pour consolider notre travail nous allons utiliser un autre modèle proposé par Maxwell-Garnett (MG). Une comparaison des deux modèles pourra être établie.

#### **II-4-3-Application à la mesure des indices et des épaisseurs :**

La spectroellipsométrie consiste à faire des mesures en faisant varier la longueur d'onde sur un échantillon [10], le résultat donne le rapport  $\rho$  en fonction de la longueur d'onde : c'est une donnée spectrale. Dans notre cas la surface étant recouverte d'un matériau transparent, il s'agit de trouver l'indice du matériau et l'épaisseur. Il est possible d'aborder le problème de deux manières. Puisque le système est à deux inconnues et deux équations, il existe à chaque longueur d'onde  $\lambda$  une solution  $(n_1(\lambda), w_1(\lambda))$ .  $w_1$  étant indépendant de  $\lambda$ , cela permettra de tester la validité du modèle.

Une autre façon d'aborder le problème est de comparer le spectre expérimental à un spectre théorique calculé à partir d'un modèle [28]. Ce genre d'analyse suppose que les propriétés optiques des matériaux constituant les couches sont connues.

Il existe des ouvrages de références dans lesquels sont répertoriés les indices d'un grand nombre de matériaux [29]. Généralement les données fournies correspondent à des matériaux homogènes pris comme référence. Si le matériau étudié est un mélange de plusieurs matériaux ou si, à cause de la méthode de dépôt, sa densité est différente de celle du matériau de référence, il est possible de calculer son indice ainsi que son épaisseur à partir de la théorie des milieux effectifs (la théorie de Maxwell Garnett, et celle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman).

## II-5-THEORIE DES MILIEUX EFFECTIFS:

La caractérisation d'un milieu non homogène par ses fonctions diélectriques est très complexe, puisqu'on doit connaître l'arrangement géométrique exact des constituants du matériau [30].

Cependant, lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident est beaucoup plus grande que la dimension de la particule, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme une substance homogène avec une fonction diélectrique effective [30]. Cette quantité dépend des propriétés des constituants, aussi bien que de leurs fractions de volume et de leurs tailles.

La théorie des milieux effectifs est applicable lorsque la dimension des inclusions, dans une phase hôte est plus petite que la longueur d'onde d'analyse. En effet, dès que la taille des inclusions est plus grande, les traitements optiques simples ne sont plus applicables car il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de diffraction de l'onde incidente [30].

Les lois de mélange les plus célèbres sont celle du modèle du milieu effectif (EMT), connue sous le nom de la théorie de Maxwell-Garnett (MGT) [30], et celle du modèle de l'approximation du milieu effectif BEMA (Bruggeman Effectif Medium Approximation), connue sous le nom de la théorie de Bruggeman [6]. Cette dernière est particulièrement intéressante, dans l'étude des diélectriques inhomogènes pour les structures ayant des dimensions petites par rapport à la longueur d'onde.

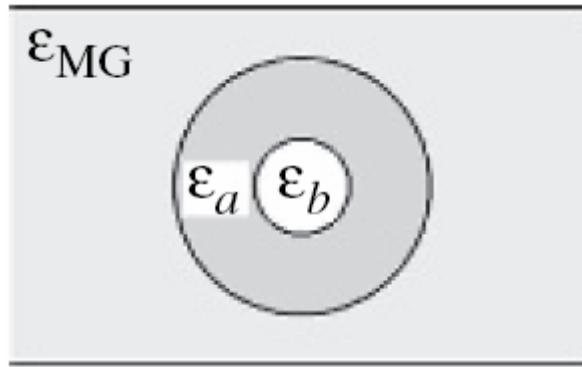
### II-5-1-La théorie de Maxwell Garnett (MGT) :

La théorie des matériaux diélectriques homogènes pour un réseau cubique simple de maille cristallographique  $a$ , d'atomes de polarisabilité  $\alpha$  et de concentration volumique  $N = a^{-3}$  permet d'obtenir l'équation Clausius-Mossotti [30].

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad \text{(II-30)}$$

Elle est basée sur la polarisation induite par un champ uniforme externe sur des inclusions sphériques isolées, placées dans le matériau hôte.

Le milieu effectif étudié de fonction diélectrique  $\varepsilon$ , est constitué de la phase  $A$  de fonction diélectrique  $\varepsilon_A$ , qui entoure la phase  $B$  de fonction diélectrique  $\varepsilon_B$  figure (II-5).



**Fig.II.5 : La théorie de Maxwell Garnett (MGT) [6].**

Dans cette théorie, la fonction diélectrique du mélange est décrite en supposant  $\varepsilon_A = \varepsilon_h$  dans l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_h}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_h} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_h}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_h} \quad \text{(II-31)}$$

On trouve la formule établie par Maxwell Garnett en 1904 [30] :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon + 2\varepsilon_A} = (1 - f_A) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} \quad \text{(II-32)}$$

La figure (II-8) montre que le modèle de Maxwell-Garnett suppose que la structure est constituée de la phase  $B$  qui est entourée par la phase  $A$ , et leurs fractions volumiques sont  $f_A$  et  $(1 - f_A)$ .

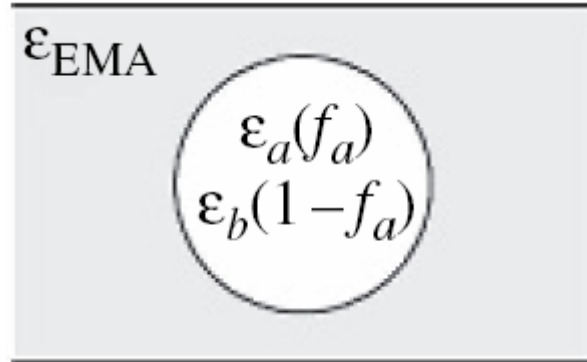
En pratique il peut être difficile de décider lequel des composants devrait être considéré comme le matériau hôte. Et le modèle de Maxwell-Garnett est incertain pour les concentrations des inclusions supérieures à 50% [31,32].

Pour traiter ce problème, une autre théorie a été proposée par Bruggeman en 1935 [33]. Dans le modèle de Bruggeman (ou modèle du milieu effectif approximatif), l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée [33]. Au lieu de cela, les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange  $\varepsilon$ .

### **II-5-2-L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA) :**

L'approximation du milieu effectif de Bruggeman est communément utilisée pour la détermination des indices optiques des films inhomogènes [33]. La théorie des milieux

effectifs de Bruggeman BEMA suppose que le matériau est microscopiquement hétérogène mais macroscopiquement homogène formé par un mélange aléatoire de phases séparées. Ce qui suppose que le mélange de matériau 1 et matériau 2 est le milieu effectif [34] figure (II-6).



**Fig.II.6 : L'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA) [6].**

Dans toute la suite, nous considérons que la constante diélectrique du vide  $\epsilon_0 = 1$ . Ainsi la fonction diélectrique d'un milieu sera égale à sa fonction diélectrique relative et ces deux grandeurs seront toutes les deux confondues sous la même notation  $\epsilon$ .

La théorie de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman est dérivée de la relation de Clausius-Mossotti [30]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (\text{II-33})$$

En considérant un milieu hétérogène constitué par le mélange de deux phases  $A$  et  $B$  de polarisabilité respectives  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$ , l'équation (II-33) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_A \alpha_A + N_B \alpha_B) \quad (\text{II-34})$$

Nous pouvons utiliser l'équation (II-33) pour réécrire l'équation (II-34), obtenant ainsi l'équation de Lorentz-Lorenz [35] :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_A \frac{\epsilon_A - 1}{\epsilon_A + 2} + f_B \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \quad (\text{II-35})$$

La fonction diélectrique d'un matériau ( $\epsilon$ ) est donnée à partir des fonctions diélectriques de ses constituants ( $\epsilon_i$ ) et de leurs fractions volumiques respectives ( $f_i$ ),  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$

sont respectivement les fonctions diélectriques du matériau A et du matériau B. Le milieu hôte n'est plus considéré comme le vide ( $\varepsilon_0=1$ ), il a donc sa propre fonction diélectrique  $\varepsilon_h$ .

L'équation (II-35) sera exprimée comme suit :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_h}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_h} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_h}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_h} \quad (\text{II-36})$$

Où

$$f_{A,B} = \frac{N_{A,B}}{(N_A + N_B)}$$

représentent les fractions volumiques des phases A et B dans le milieu hétérogène et ( $N_A, N_B$ ) les concentrations volumiques.

Enfin, en supposant que le milieu hôte n'est autre que le milieu hétérogène étudié, nous pouvons considérer que :  $\varepsilon_h = \varepsilon$ . l'équation (II-36) se ramène alors à l'expression de Bruggeman, plus communément appelée approximation du milieu effectif [6] :

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon}{\varepsilon_A + 2\varepsilon} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon}{\varepsilon_B + 2\varepsilon} = 0 \quad (\text{II-37})$$

Le modèle de Bruggeman considère que le matériau est microscopiquement hétérogène mais macroscopiquement homogène formé par un mélange aléatoire de phases séparées [34].

L'indice optique est défini par sa partie réelle  $n_1$  et sa partie imaginaire  $k_1$ , respectivement appelées indice de réfraction et coefficient d'extinction.

$$\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1 \quad (\text{II-38})$$

La constante diélectrique relative pour une longueur d'onde donnée s'écrit :

$$\varepsilon = \tilde{n}_1^2 = (n_1 - ik_1)^2 \quad (\text{II-39})$$

Où  $\varepsilon$  est la fonction diélectrique du milieu, et  $\tilde{n}_1$  l'indice de réfraction complexe du mélange.

En utilisant l'équation (II-39) pour introduire les indices complexes dans l'équation (II-37) :

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}_1^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_1^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_1^2} = 0 \quad (\text{II-40})$$

Et par construction on a :

$$f_A + f_B = 1$$

### II-5-3-Application au matériau SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> :

La théorie des milieux effectifs peut être appliquée à l'oxynitride de silicium en considérant le matériau comme un mélange hétérogène binaire de la silice, et de nitrure de silicium. Dans cette étude, pour décrire les propriétés optiques, les oxynitrides seront modélisés par un mélange physique de deux phases distinctes de SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons utilisé la théorie de Maxwell Garnett et celle de l'approximation du milieu effectif (BEMA) de Bruggeman : ces méthodes ont déjà été utilisées avec succès pour les oxynitrides dans la gamme du visible et le proche infrarouge par plusieurs auteurs [1,27].

Pour vérifier que l'approximation du milieu effectif (BEMA) donnait une description correcte de l'indice des couches d'oxynitrides de silicium réalisées par LPCVD, nous avons effectué des mesures ellipsométriques spectroscopiques sur des couches d'oxynitride homogènes déposées sur silicium monocristallin. Nous avons analysé les spectres ellipsométrique, utilisant l'approximation du milieu effectif (BEMA). Dans ce cas, une minimisation est effectuée sur la totalité du spectre pour trouver les fractions volumiques de l'équation (II-37).

#### II-5-3-1-Calcul de l'indice de réfraction du mélange avec la théorie de Maxwell Garnett (MGT):

En utilisant l'équation (II-39) pour introduire les indices complexes dans la formule de Maxwell Garnett équation (II-32), on obtient :

$$\frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_A^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_A^2} = (1-f_A) \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_A^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_A^2} \quad (\text{II-41})$$

Après simplification on a :

$$\left( n_B^2 + 2n_A^2 + f_B (n_A^2 - n_B^2) \right) \tilde{n}_1^2 - (2f_B + 1)n_A^2 n_B^2 - (2 - 2f_B)n_A^4 = 0 \quad (\text{II-42})$$

A partir de l'équation (II-42), on peut déterminer l'expression de l'indice de réfraction du mélange en fonction de ces constituants :

$$\tilde{n}_1 = \sqrt{\frac{(2f_B + 1)n_A^2 n_B^2 + (2 - 2f_B)n_A^4}{n_B^2 + 2n_A^2 + f_B (n_A^2 - n_B^2)}}$$

$$\text{Avec: } n_A = n_{SiO_2}, \quad n_B = n_{Si_3N_4}.$$

$$f_A = f_{SiO_2}, \quad f_B = f_{Si_3N_4}.$$

**II-5-3-2-Calcul de l'indice de réfraction du mélange avec l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA):**

L'indice optique de réfraction de l'oxynitride peut être obtenu à partir de l'indice de réfraction des mélanges physiques homogène de nitrure de silicium  $Si_3N_4$  et de silice  $SiO_2$ , et des fractions volumiques de ces deux matériaux. A partir de l'équation (II-40) on a :

$$2\tilde{n}_1^4 - \left[ 2(n_A^2 - n_B^2)f_A + 2(n_B^2 - n_A^2)f_B \right] \tilde{n}_1^2 - n_A^2 n_B^2 = 0 \quad \text{(II-43)}$$

On peut aisément déduire l'indice de réfraction complexe de l'oxynitride de silicium d'après l'équation (II-43), tenant compte que les solutions ayants un sens physique :

On pose:

$$b = (2n_A^2 - n_B^2)f_A + (2n_B^2 - n_A^2)f_B$$

Alors  $\text{delt} = b^2 + 8(n_A n_B)^2$

On a donc  $\tilde{n}_1 = \frac{\left( \sqrt{b + \sqrt{\text{delt}}} \right)}{2}$

Finalement on obtient  $\tilde{n}_1 = \frac{\left( \sqrt{(2n_A^2 - n_B^2)f_A + (2n_B^2 - n_A^2)f_B + \sqrt{b^2 + 8(n_A n_B)^2}} \right)}{2}$

$$\text{Avec: } n_A = n_{SiO_2}, \quad n_B = n_{Si_3N_4}.$$

$$f_A = f_{SiO_2}, \quad f_B = f_{Si_3N_4}.$$

Notons que les angles de réfractons  $\phi_1$  et  $\phi_2$  peuvent être calculés, en introduisant la valeur de l'indice de réfraction du mélange  $n_1$ , calculé par l'un des deux modèles dans l'équation (II-22).



## II-6-METHODE DE REGRESSION ET MINIMISATION:

Les méthodes de régression sont utilisées pour trouver les paramètres du modèle qui permettront de se rapprocher des données expérimentales [36,37]. Les méthodes utilisées en mathématiques classiques sont incapables de résoudre l'équation de base de l'ellipsométrie (équation II-25), on ne sait pas trouver sa solution analytique. On remplace alors la résolution mathématique exacte de l'équation par sa résolution numérique qui est en générale, approchée. L'analyse de ce genre de problèmes, passe par la comparaison d'un spectre expérimental à un spectre théorique calculé à partir d'un modèle.

La méthode de régression utilisée dans notre travail est celle de Simplex et Levenberg-Marquardt [36,37].

### II-6-1-Description de la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt:

Cette méthode cherche à minimiser la fonction d'erreur  $\chi^2$  qui est la somme des carrés des différences entre les valeurs ellipsométriques expérimentales et les valeurs théoriques calculées par les modèles. La fonction  $\chi^2$  peut être exprimée par :

$$\chi^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (\psi_{\text{exp}}^i - \psi_{\text{th}}^i)^2 + (\Delta_{\text{exp}}^i - \Delta_{\text{th}}^i)^2 \quad (\text{a})$$

$$\text{Ou} \quad \chi^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (\tan \psi_{\text{exp}}^i - \tan \psi_{\text{th}}^i)^2 + (\cos \Delta_{\text{exp}}^i - \cos \Delta_{\text{th}}^i)^2 \quad (\text{b}) \quad (\text{II-44})$$

$$\chi^2 = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (\rho_{\text{exp}}^i - \rho_{\text{th}}^i)^2 \quad (\text{c})$$

M est le nombre de mesures,  $(\psi_{\text{exp}}^i, \Delta_{\text{exp}}^i)$  les angles ellipsométriques mesurées, et  $(\psi_{\text{th}}^i, \Delta_{\text{th}}^i)$  les valeurs théoriques des angles ellipsométriques (calculées).

### II-6-1-1-Minimisation d'une forme quadratique:

Le principe mathématique de cette méthode est basé sur le développement de Taylor d'une fonction scalaire  $f$  quelconque, dépendante de plusieurs variables réelles (dans le cas général), c'est-à-dire définie sur un espace affine  $\vec{x}$ , où les coordonnées sont exprimées dans un système d'origine  $\vec{x}_0$ . Son développement au voisinage de ce point est:

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x}_0) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}_0) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\vec{x}_0) x_i x_j + \dots$$

$$\approx c - b \vec{x} + \frac{1}{2} \vec{x} H \vec{x} \quad (\text{II-45})$$

Avec:  $c \equiv f(\vec{x}_0)$ ,  $\vec{b} \equiv -\vec{\nabla} f(\vec{x}_0)$ , et  $H_{ij} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(\vec{x}_0)$  est appelée la **matrice Hessienne** ou **Hessien** de  $f$  en  $\vec{x}_0$ .

Lorsque l'approximation de l'équation (II-45) est exacte, on dit que  $f$  est une forme quadratique; son gradient s'en déduit immédiatement:

$$\vec{\nabla} f = H \vec{x} - \vec{b} \quad (\text{II-46})$$

et donc le gradient s'annulera (c'est-à-dire la forme atteindra un extremum) pour une valeur de  $\vec{x}$  solution de :

$$H \vec{x} = \vec{b} .$$

Partant de l'hypothèse, que l'équation (II-45) soit une bonne approximation de la forme  $f$ , on déduit de l'équation (II-46) une formule directe pour converger d'un point initial  $\vec{x}_0$  vers un minimum de  $f$  :

$$\vec{x}_{\min} = \vec{x}_0 - H^{-1} \vec{\nabla} f(\vec{x}_0) \quad (\text{II-47})$$

La résolution de notre système passe par la minimisation d'une forme quadratique (dans notre cas c'est l'une des formes de l'équation II-44). Sa minimisation revient à la détermination du gradient et de la matrice Hessienne du  $\chi^2$ . Notre modèle à ajuster est donné, pour un ensemble de paramètres  $(w, f) = \vec{a}$  choisis, par  $\rho = \rho(\lambda, \vec{a})$ . La valeur de sa fonction  $\chi^2$  par rapport à  $M$  mesures  $\rho_{\text{exp}}^i(\lambda_i)$  définie sur l'espace vectoriel de dimension  $N$  des paramètres à ajuster est donnée par:

$$\chi^2(\vec{a}) = \sum_{i=1}^M [\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{th}}(\lambda_i, \vec{a})]^2 \quad (\text{II-48})$$

Les composantes du gradient de  $\chi^2$  sont donc:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_w} = -2 \sum_{i=1}^M [\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{th}}(\lambda_i, \vec{a})] \frac{\partial \rho_{\text{th}}(\lambda_i, \vec{a})}{\partial a_w} \quad (\text{II-49})$$

et la matrice Hessienne est déduite par une seconde dérivation partielle:

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_w \partial a_f} = 2 \sum_{i=1}^M \left[ \frac{\partial \rho_{th}(\lambda_i, \vec{a})}{\partial a_w} \frac{\partial \rho_{th}(\lambda_i, \vec{a})}{\partial a_f} \right] \quad (\text{II-50})$$

Donc le gradient et la matrice Hessienne de  $\chi^2$  sont:

$$B = -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_w} \quad \text{et} \quad H = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_w \partial a_f}.$$

Avec ces notations, et en posant  $\delta \vec{a} = \vec{a}_{\min} - \vec{a}_0$ , avec  $\delta \vec{a}$  est l'incrément à réaliser sur le l'ensemble des paramètres initiaux  $\vec{a}_0$  dans l'équation de convergence (II-47), la minimisation de la fonction  $\chi^2$  revient à résoudre le système linéaire:

$$H \delta \vec{a} = \vec{B} \quad (\text{II-51})$$

Simplex et Levenberg-Marquardt [36,37] ont proposé une méthode efficace et astucieuse pour passer de façon continue du schéma d'inversion de la matrice Hessienne à celui des plus fortes pentes. Ce dernier sera utilisé loin du minimum et on tend à lui substituer le schéma d'inversion de la matrice Hessienne au fur et à mesure que l'on approche du minimum. Cette méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt a fait ses preuves et fonctionne remarquablement bien pour des modèles et domaines de la physique fort variés, si bien qu'elle constitue désormais le standard pour résoudre les problèmes d'ajustement aux moindres carrés de modèles non linéaires.

On peut brièvement décrire la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt comme un moyen de recherche de la fonction erreur minimum  $\chi^2$  utilisant au mieux l'équation (II-51), tout en remplaçant la constante (le pas dans la méthode des plus fortes pente) par un vecteur dont on choisit judicieusement les composantes. On peut interpréter ce choix comme une "mise à l'échelle", pour chacun des paramètres, du pas que l'on va effectuer dans la direction du minimum de  $\chi^2$ .

## II-7-ORGANIGRAMME:

### II-7-1-Calcul des angles ellipsométriques :

Pour le calcul des angles ellipsométriques nous avons utilisé deux modèles théoriques (modèle de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman). Ils tiennent compte du

calcul de l'indice de réfraction du mélange à partir de l'indice de réfraction de ces constituants, cela après l'introduction d'une valeur initiale de la fraction volumique de l'un de ces constituants. L'introduction de la valeur initiale de l'épaisseur permet, avec celle de la fraction volumique, d'accéder aux angles ellipsométriques théoriques (calculés par les modèles décrits précédemment). L'organigramme de la figure (II-7) représente les différentes étapes nécessaires au calcul des angles ellipsométriques théoriques  $(\psi_{th}, \Delta_{th})$ . Cet organigramme est applicable pour les deux modèles.

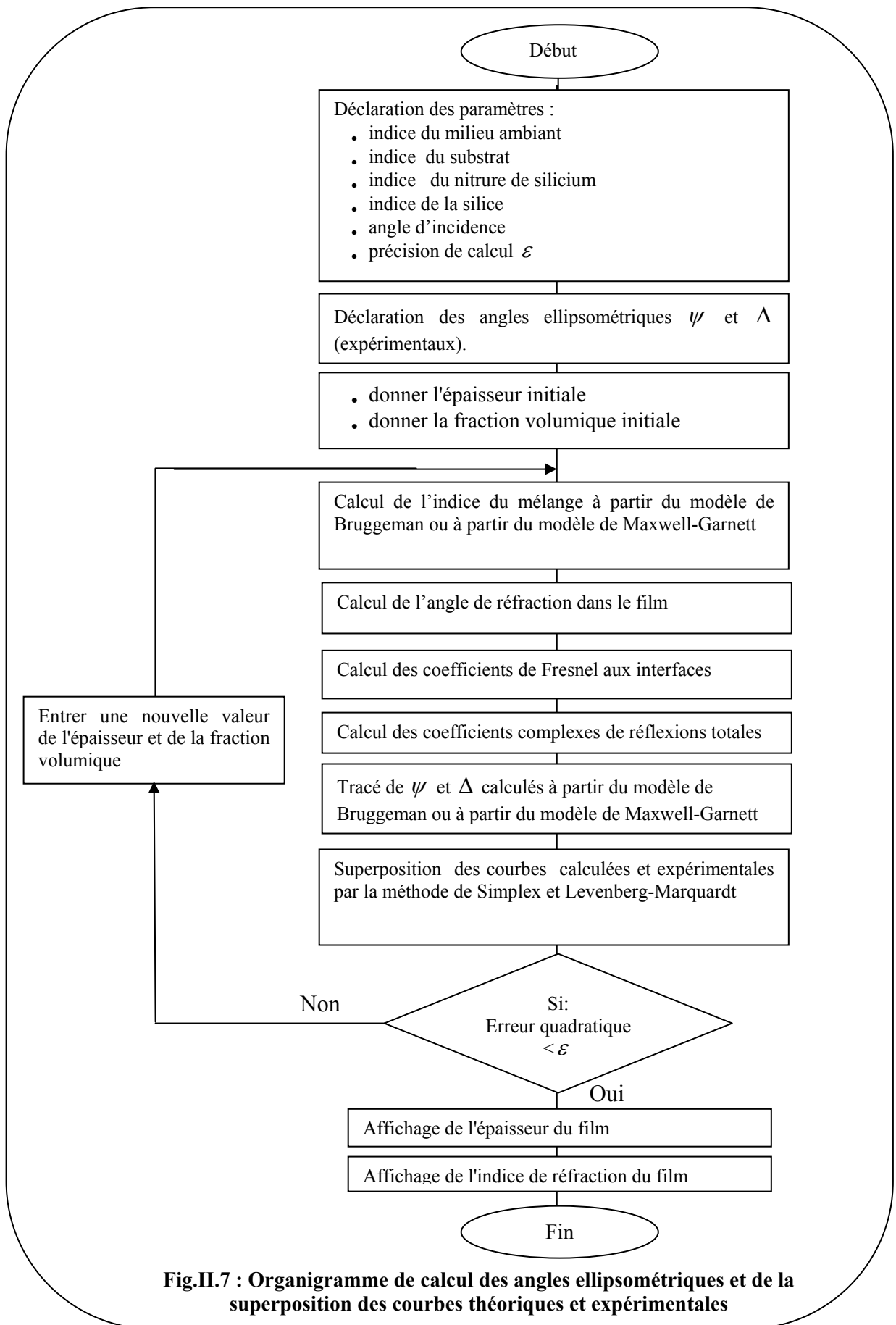


Fig.II.7 : Organigramme de calcul des angles ellipsométriques et de la superposition des courbes théoriques et expérimentales

### II-7-2-Minimisation de la fonction d'erreur:

Après un calcul théorique des angles ellipsométriques  $(\psi_{th}, \Delta_{th})$  par les modèles proposés, nous allons résoudre un système de deux équations à trois inconnues pour déterminer l'indice et l'épaisseur du film, dont la forme est la suivante :

$$\begin{cases} \varphi = f(w_1, n_1, k_1) \\ \Delta = f(w_1, n_1, k_1) \end{cases}$$

Comme nous n'avons pas accès à la forme analytique de ce système, il est donc indispensable de passer par la résolution numérique. Plusieurs méthodes de régression sont utilisées pour trouver les paramètres des modèles qui permettront de se rapprocher des données spectroscopiques expérimentales. Dans notre travail nous avons utilisé celle de Simplex et Levenberg-Marquardt [36,37]. Le principe de cette méthode est basé sur la superposition des courbes théoriques calculées par les modèles précédents avec les courbes expérimentales, tout en introduisant l'indice et l'épaisseur du film comme paramètres d'ajustement. Ceci se fait par l'introduction des valeurs de l'épaisseur et de la fraction volumique de l'un des deux constituants en minimisant la fonction d'erreur (équation II-44). Le programme de minimisation change les valeurs des paramètres à ajuster autour de ces valeurs dans un sens avec un pas lié à la grandeur de ces paramètres. S'il y a convergence, la minimisation se poursuit jusqu'à l'obtention d'une erreur minimale. Sinon l'incrémentation des valeurs sera toujours autour de ces valeurs (les valeurs initiales) mais cette fois-ci, dans le sens opposé. Un bon ajustement sera obtenu pour une bonne superposition de  $\psi_{exp}$  et  $\psi_{th}$ . De même pour  $\Delta_{exp}$  et  $\Delta_{th}$ .

Les valeurs optimales de l'épaisseur et de la fraction volumique seront retenues, ainsi que celles de l'indice de réfraction.

Le programme de minimisation permet, après avoir introduit les paramètres d'ajustement (la fraction volumique et l'épaisseur), de minimiser l'erreur quadratique. Donc la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt cherche à minimiser la fonction d'erreur  $\chi^2$  qui est la somme des carrés des différences entre les valeurs ellipsométriques expérimentales et les valeurs théoriques calculées par les modèles. Pour cette raison, il est nécessaire de déterminer jusqu'à quel degré de précision l'étude doit être poussée (l'erreur quadratique  $\chi^2$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  à la fin de la minimisation).

## **II-8-CONCLUSION:**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes théoriques de l'ellipsométrie, ainsi que le cheminement mathématique conduisant aux équations d'ellipsométrie. Nous avons présenté deux théories différentes décrivant les milieux effectifs, et données dans la littérature. Notre étude est limitée à ces deux théories : celle de Maxwell Garnett et celle de l'approximation du milieu effectif de Bruggeman. Elles sont utilisées pour le calcul des propriétés optiques des films minces.

Nous avons exposé l'une des méthodes numériques parmi les plus utilisées pour la caractérisation diélectrique des matériaux composites.

Le calcul manuel, avec la complexité et le nombre des paramètres variables n'étant pas possible, il est indispensable de réaliser un programme de calcul, pour effectuer ce travail. Le programme ainsi réalisé, est composé d'un programme principal de minimisation qui fait appel à des sous programmes de calcul. Le programme principal comporte une boucle nécessaire. Enfin de calcul, un bon ajustement correspond à une bonne minimisation c'est à dire lorsque l'erreur quadratique est minimale.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'interprétation des résultats obtenus.

**Chapitre III:**  
**RESULTATS ET INTERPRETATIONS**



## **Chapitre III:**

# **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

### **III-1-INTRODUCTION:**

La mise en oeuvre de la technique de caractérisation présentée au premier chapitre, va nous permettre d'une part, de connaître l'indice de réfraction et l'épaisseur des films élaborés, d'autre part, elle nous permet de valider les modèles proposés au deuxième chapitre. Par la suite, nous avons proposé différents profils que nous avons optimisés pour déterminer les paramètres de la couche d'oxynitride de silicium étudiée.

Nous essayerons de confronter les résultats obtenus par le modèle de Maxwell-Garnett et par celui de Bruggeman.

L'importance des oxynitrides de silicium dans le domaine de la microélectronique (couches antireflets, miroirs à haute réflectivité,...) est justifiée par les propriétés de ces composés intermédiaires entre la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ainsi, les oxynitrides présentent les qualités diélectriques et mécaniques de la silice et l'avantage de pouvoir servir de barrière de diffusion aux impuretés que présente le nitrure de silicium [1, 2,4]. D'autre part, ils sont transparents dans le visible et le proche infrarouge. Il est aussi possible de faire varier leur indice de réfraction entre l'indice de  $\text{SiO}_2$  égal à 1.457 et l'indice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  égal à 2.015 en modifiant leur composition (x et y) [1,2,4].

### **III-2-DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES OXYNITRIDES DE SILICIUM PAR LA THEORIE DE MAXWELL-GARNETT ET L'APPROXIMATION DES MILIEUX EFFECTIFS DE BRUGGEMAN :**

Nous avons utilisé les théories de Maxwell-Garnett (MGT) et celle des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) pour la détermination des propriétés optiques des oxynitrides de silicium dans la gamme qui s'étend de 450nm à 900nm.

Les propriétés de ces matériaux dépendent des paramètres de dépôt et de la technique utilisée, il est donc nécessaire d'étudier la validité de l'utilisation de la théorie de Bruggeman dans le cas des mélanges obtenus par LPCVD.

Pour cela, on a considéré les couches déposées comme étant des mélanges homogènes de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de silice  $\text{SiO}_2$ .

En supposant que les indices optiques de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  sont déterminés à partir des échantillons références déposés par LPCVD, l'indice complexe en fonction de la longueur d'onde de tout le film peut être déterminé par la théorie de Maxwell-Garnett (MG), à partir de l'équation (II-42). Et en ce qui concerne l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA) les indices sont déterminés à partir de l'équation (II-43).

Les films déposés sont des matériaux transparents dans le domaine de visible ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ).

On tiendra compte aussi du fait que:

- les indices du substrat et du milieu ambiant sont connus.
- l'angle d'incidence et la longueur d'onde incidente sont connus.

Ce que nous cherchons alors à connaître sont l'indice de réfraction et l'épaisseur du film. Puisque la mesure ellipsométrique fournit deux équations, une pour  $\psi$  et une pour  $\Delta$ , il est théoriquement possible de déterminer deux inconnues. C'est le cas de la surface recouverte d'une couche d'indice  $\tilde{n}_1$  et d'épaisseur  $w_1$ , qui fait l'objet de notre étude. Comme le nombre d'inconnues est supérieur à deux et que n'avons pas accès à la forme analytique des équations, nous avons utilisé une méthode de minimisation celle de Simplex et Levenberg-Marquardt [36,37] sur des mesures faites à plusieurs longueurs d'onde, ce qui permet d'envisager des solutions.

L'exploitation des mesures ellipsométriques pour la caractérisation de nos films a nécessité la mise en place de plusieurs programmes en langage Matlab établis à partir des équations d'ellipsométrie.

### **III-3-MISE AU POINT DU PROGRAMME DE CALCUL:**

A partir du modèle physique décrit dans le chapitre précédent, nous avons réalisé un programme de calcul établi en langage Matlab, dont l'objectif est de superposer les courbes  $(\psi_{th}, \Delta_{th})$  théoriques obtenues par les deux modèles avec les courbes expérimentales des angles ellipsométriques obtenues par l'ellipsomètre.

L'ellipsomètre dont nous disposons au laboratoire nous offre une gamme de mesures allant de 450 à 900nm. Cette large gamme présente l'avantage d'être adapté aux études spectroscopiques.

L'exécution de notre programme, se fait par la validation d'une solution donnée au moyen de la procédure de minimisation, tout en estimant la sensibilité de la solution par rapport aux valeurs initiales choisies (épaisseur et fraction volumique du constituant) pour la minimisation et en vérifiant que la solution a une réalité physique. Une fois l'erreur quadratique  $\chi^2$  est minimale, le programme de minimisation retient les valeurs finales de l'épaisseur et de la fraction volumique du constituant. A partir de ces valeurs, le programme de calcul trace le profil des angles ellipsométriques (mesurées et calculées) ainsi que le profil de l'indice de réfraction.

#### **III-4-VALIDATION DES MODELES:**

Les oxynitrides étudiés sont supposés homogènes, donc ils ont un indice de réfraction constant. Nos modèles tels qu'ils étaient décrivent au chapitre II, supposent qu'une couche homogène d'oxynitride de silicium est modélisée par la combinaison de la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett (M G) et celle de l'approximation du milieu effectif (BEMA) de Bruggeman par un mélange de nitride de silicium avec la silice. Pour valider ces modèles nous avons comparé les résultats de calcul (obtenus par les modèles) et ceux de la caractérisation (ellipsométrie) relevés sur des échantillons homogènes de SiOxNy. L'ajustement des courbes théoriques aux spectres expérimentaux se fait par minimisation de la fonction d'erreur  $\chi^2$  par la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt donnée précédemment. Il est clair que plus le nombre de paramètres à ajuster est grand plus la minimisation est délicate.

Les échantillons utilisés pour la validation de nos modèles sont réalisés dans un four LPCVD décrit dans le chapitre I. Ils sont élaborés dans des conditions expérimentales mentionnées au même chapitre.

Nous déterminerons l'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur des films d'oxynitrides de silicium des sept échantillons, pour cela nous utiliserons les deux modèles (Maxwell- Garnett et Bruggeman).

### III-5-INFLUENCE DE LA VARIATION DU RAPPORT DE GAZ $R= \text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ SUR L'INDICE DE REFRACTION ET L'ÉPAISSEUR DES FILMS $\text{SiO}_x\text{N}_y$ :

Les films ont été réalisés à partir des gaz réactifs suivant :  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$  sur des plaquettes de 150mm de diamètre. Les flux de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et  $(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$  ont été maintenus constants à 200sccm et 160sccm respectivement. Le ratio  $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$  varie comme il est indiqué sur le tableau suivant (déjà donné au premier chapitre, mais que nous rappelons ici pour plus de clarté).

Echantillons	d $\text{NH}_3$ (sccm)	d $\text{N}_2\text{O}$ (sccm)	R= $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$
1	5	155	0.03
2	10	150	0.07
3	12	148	0.08
4	15	145	0.1
5	20	140	0.14
6	30	130	0.23
7	12	148	0.08

Notons que la durée de dépôt pour ces échantillons est de 50 min, sauf pour le n° 7 pour lequel elle est de 160 min.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les figures montrant la superposition des courbes théoriques  $\psi_{th}$  et  $\Delta_{th}$  issues des deux modèles utilisés, avec les courbes expérimentales fournies par l'ellipsomètre :  $\psi_{exp}$  et  $\Delta_{exp}$ .

L'indice M est relatif au modèle de Maxwell-Garnett, et l'indice B correspond à celui de Bruggeman.

#### III-5-1-Influence du rapport des débits gazeux sur l'épaisseur:

Dans la série étudiée, on s'intéresse au premier échantillon qui a été déposé à faible débit d'ammoniac ( $\text{NH}_3=5$  sccm) et un débit élevé de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}=155$  sccm).

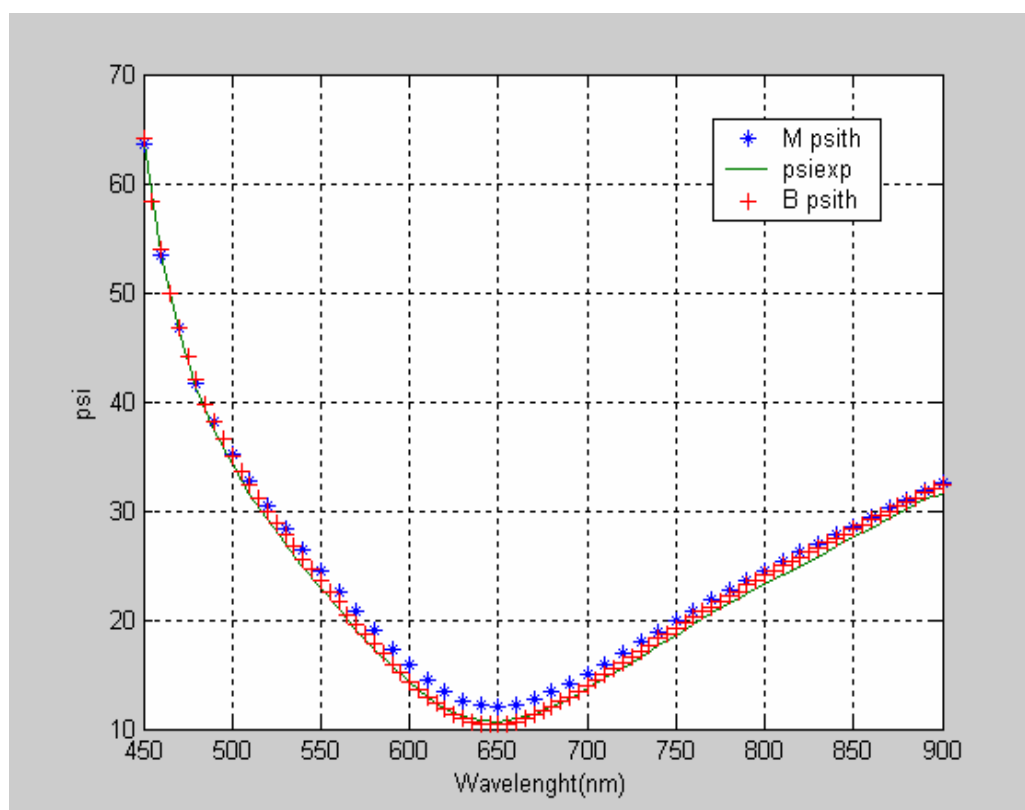
Dans ce cas nous avons obtenu après le tracé des courbes théoriques, par la procédure de minimisation une erreur  $\chi^2$  de l'ordre de  $3,16.10^{-6}$ . Ce résultat est comparable à ceux reportés

dans la littérature pour des films minces similaires [1,27]. L'épaisseur du film déposé est égale à 287 nm, avec une fraction volumique de la silice  $F_{SiO_2} = 99\%$ .

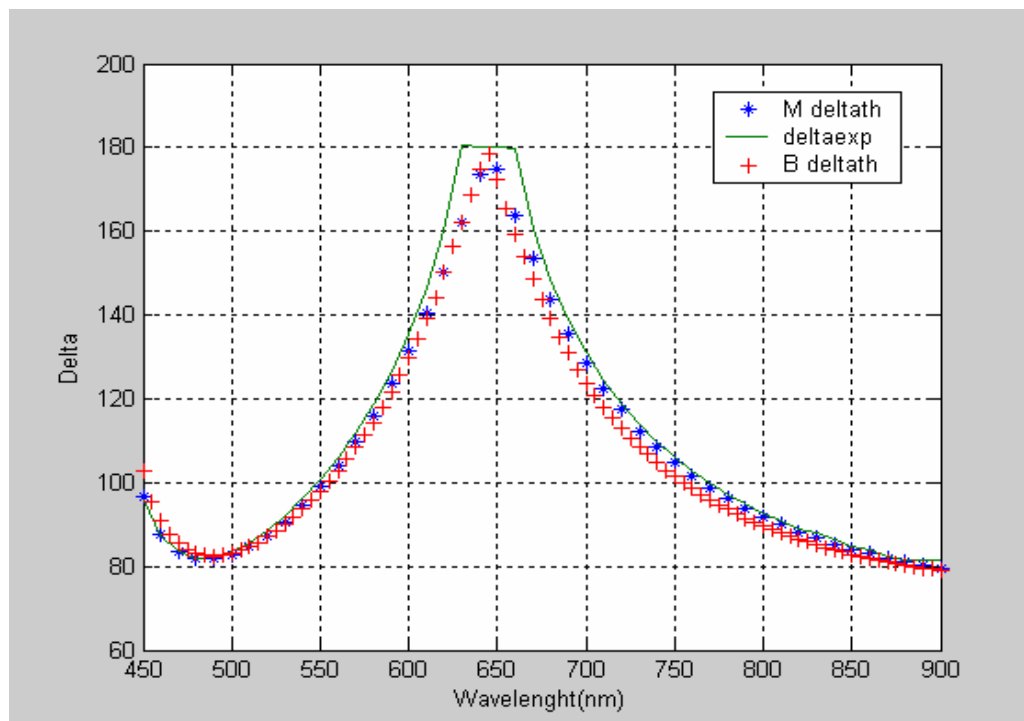
La figure (III-1) montre une bonne concordance entre les spectres ellipsométriques théoriques (calculés) et expérimentaux relevés à  $70^\circ$  d'incidence, entre 450 et 900 nm.

Nous constatons une faible épaisseur qui correspond à un faible débit d'ammoniac. Comme l'ellipsomètre du laboratoire traite uniquement les valeurs de  $\cos\Delta_{exp}$  positives, nous avons pris le complément de l'angle  $\Delta$  calculé ( $\Delta_{th}$ ).

En effet, comme nous l'avons fait remarquer au premier chapitre, l'inconvénient majeur de l'ellipsomètre que nous utilisons est le manque de précision quand  $\Delta_{exp} = 180^\circ$ . Cela est apparu effectivement dans le graphe de  $\Delta_{exp}$  à  $180^\circ$  par un segment de droite.



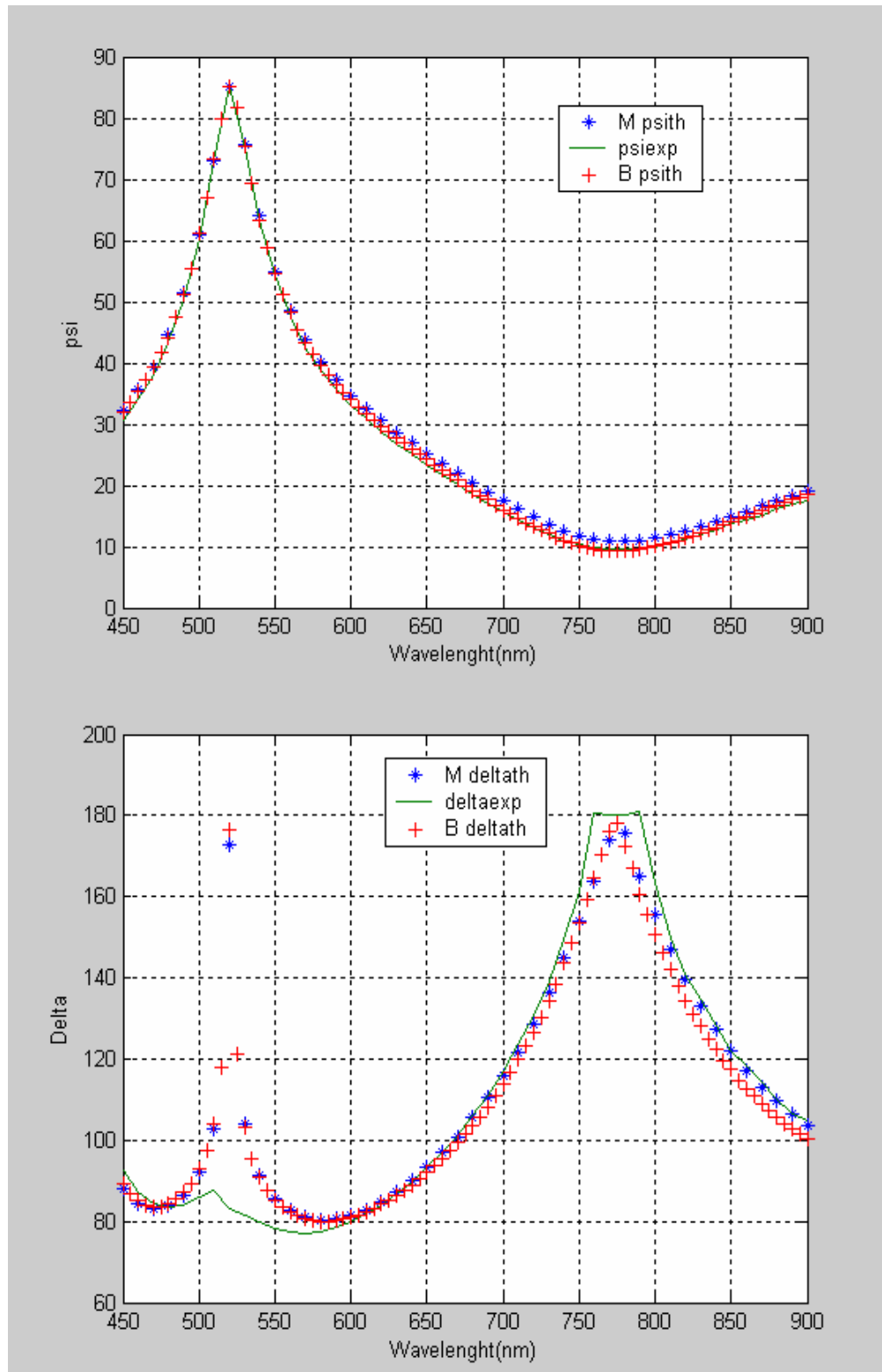
**Fig.III.1. (a): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride  $SiO_xN_y$  obtenue avec  $R = 0.03$  ( $\phi_0 = 70^\circ$ )**



**Fig.III.1. (b): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride SiOxNy obtenue avec  $R = 0.03$  ( $\phi_0 = 70^\circ$ )**

La figure (III-2) représente les spectres mesurés et calculés de  $\psi$  et  $\Delta$  pour le deuxième échantillon qui correspond à un rapport de gaz  $R=0.07$ . Ces graphes montrent l'accord entre la mesure et la solution proposée par la procédure de minimisation. On constate bien d'après les profils de  $\Delta$  et  $\psi$ , qu'il y a une très bonne superposition par les deux modèles. Nous avons obtenu, après minimisation de la fonction d'erreur, une épaisseur de 345nm. Nous remarquons une croissance de l'épaisseur avec l'augmentation du débit de l'ammoniac.

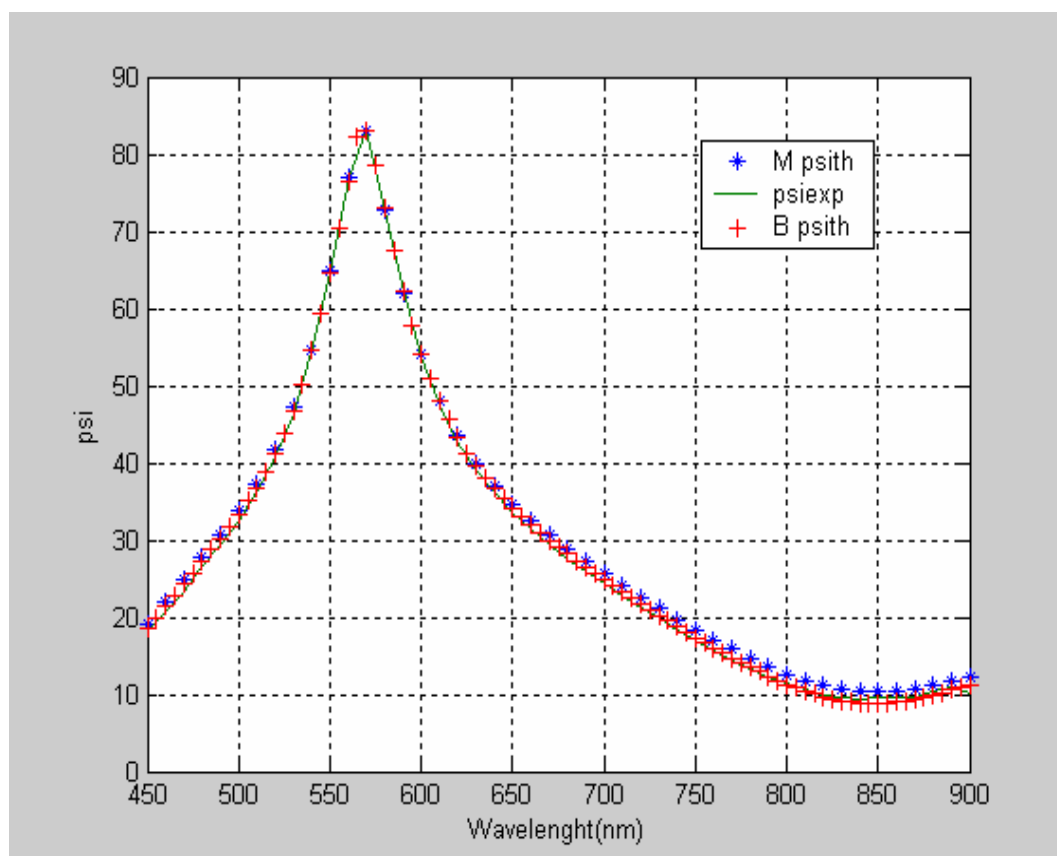
Lors de la caractérisation nous avons rencontré un problème de mauvaise précision, lorsque la polarisation à analyser est rectiligne (l'angle ellipsométrique  $\Delta_{\text{exp}} = 180^\circ$ ). Pour palier ce manque de précision, l'ellipsomètre à modulation de phase nous offre une très grande précision sur  $\Delta_{\text{exp}}$ .



**Fig.III.2. (a et b): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> obtenue avec  $R = 0.07$  ( $\phi_0 = 70^\circ$ )**

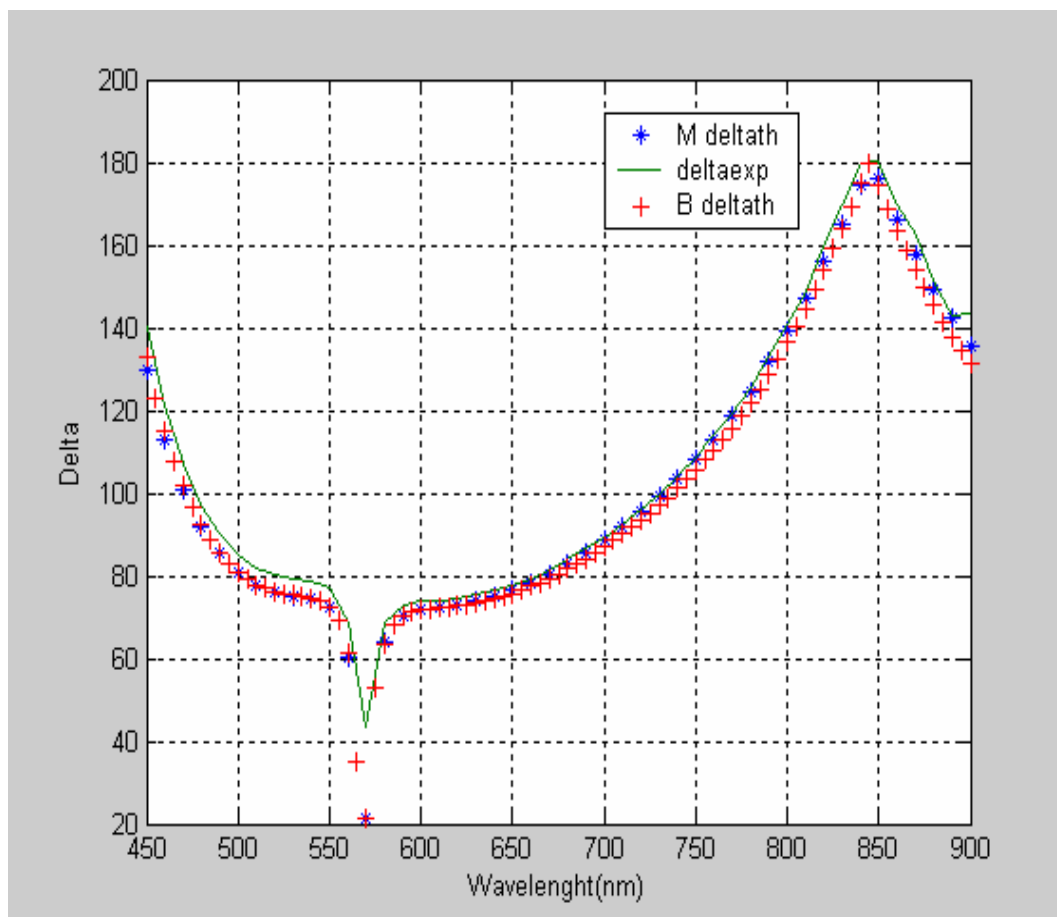
L'échantillon 3 est déposé pour un rapport de gaz  $R=0.08$ , alors que l'échantillon 4 est déposé pour un rapport  $R=0.1$ . Comme leurs rapports  $R$  sont très proches, ils auront une légère différence en épaisseur. Donc on s'intéresse à l'un d'eux.

Les spectres mesurés et calculés de  $\psi$  et  $\Delta$  de l'échantillon qui a été réalisé pour un rapport de gaz  $R=0.1$  représentés par les figures (III-3-a) et (III-3-b) montrent l'accord entre les mesures ellipsométriques et la solution proposée par la procédure de minimisation. Cette dernière donne une épaisseur de l'ordre de 347nm pour une erreur de  $9.76 \cdot 10^{-6}$  à la fin de minimisation. On constate une légère augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxynitride de silicium avec l'augmentation du flux de l'ammoniac.



**Fig.III.3. (a): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride SiOxNy obtenue avec  $R = 0.1$  ( $\phi_0 = 70^\circ$ )**

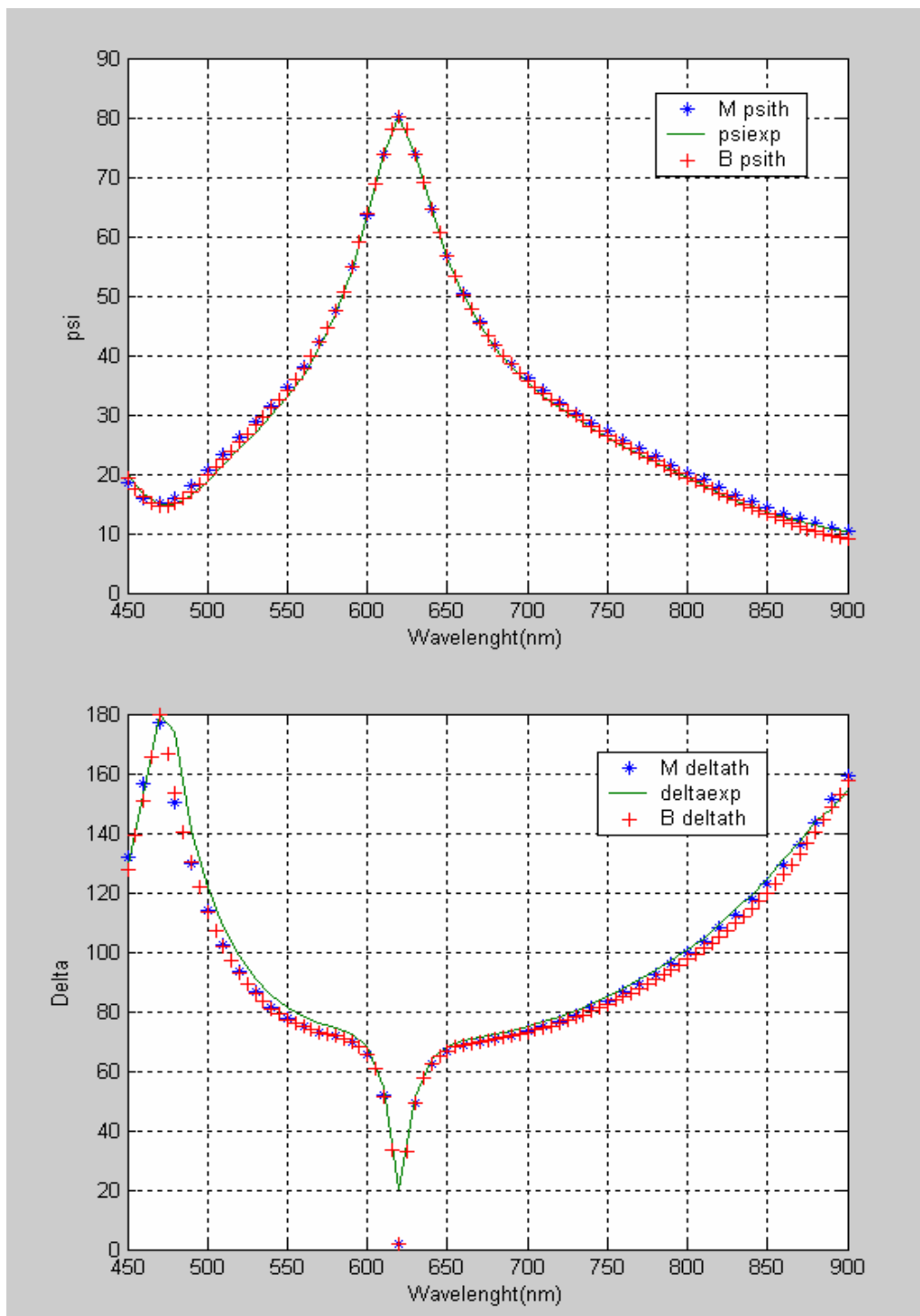




**Fig.III.3. (a et b): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  obtenue avec  $R=0.1$  ( $\phi_0=70^\circ$ )**

L'échantillon 5 a été déposé à des débits d'ammoniac de 20 sccm, de protoxyde d'azote de 140 sccm et dichlorosilane de 200 sccm. Nous avons une augmentation du débit de  $\text{NH}_3$  et diminution de  $\text{N}_2\text{O}$ .

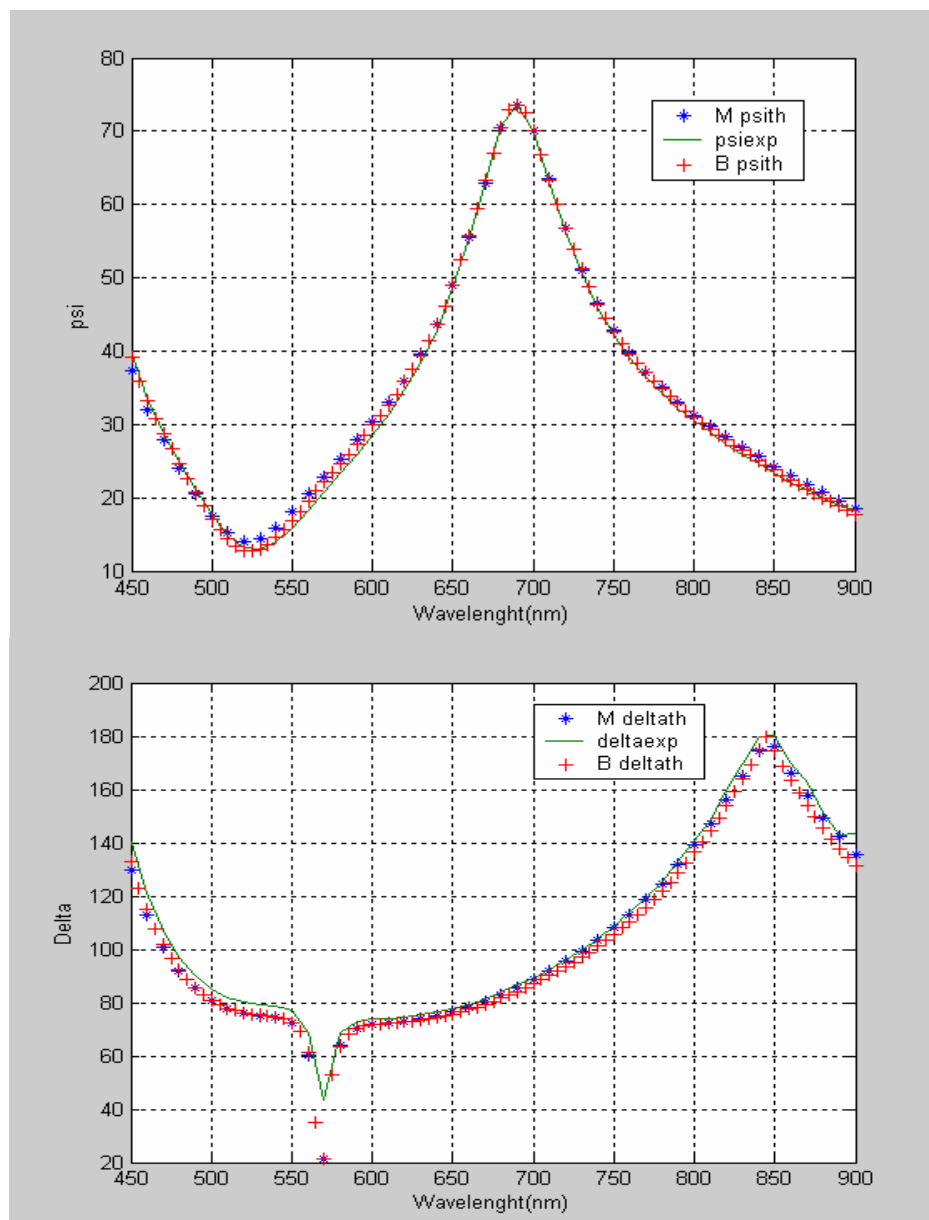
Nous remarquons sur la figure (III-4), une très bonne superposition entre les spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques. Nous avons obtenu à la fin de minimisation une épaisseur de 373nm. Nous constatons qu'une augmentation du rapport de gaz (augmentation de  $\text{NH}_3$  et diminution  $\text{N}_2\text{O}$ ) introduit une croissance de l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .



**Fig.III.4. (a et b): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> obtenue avec R =0.14 ( $\phi_0 =70^\circ$ )**

Le sixième échantillon a été déposé pour un débit de protoxyde d'azote considéré faible, et un débit d'ammoniac considéré élevé. La figure (III-5) montre une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles données par la procédure de minimisation. Nous

remarquons que la forte élévation du débit de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  introduit une forte croissance de l'épaisseur du film de  $\text{SiOxNy}$  qui est de l'ordre de 398nm.



**Fig.III.5. (a et b): Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride  $\text{SiOxNy}$  obtenue avec  $R=0.23$  ( $\phi_0=70^\circ$ )**

### III-5-2-Influence du rapport des débits gazeux sur l'indice de réfraction:

Pour calculer la variation de l'indice de réfraction de l'oxynitride de silicium en fonction de la longueur d'onde, nous avons utilisé pour la fraction volumique de la silice  $\text{SiO}_2$  l'expression suivante :

$$f_{\text{SiO}_2} = 1 - f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$$

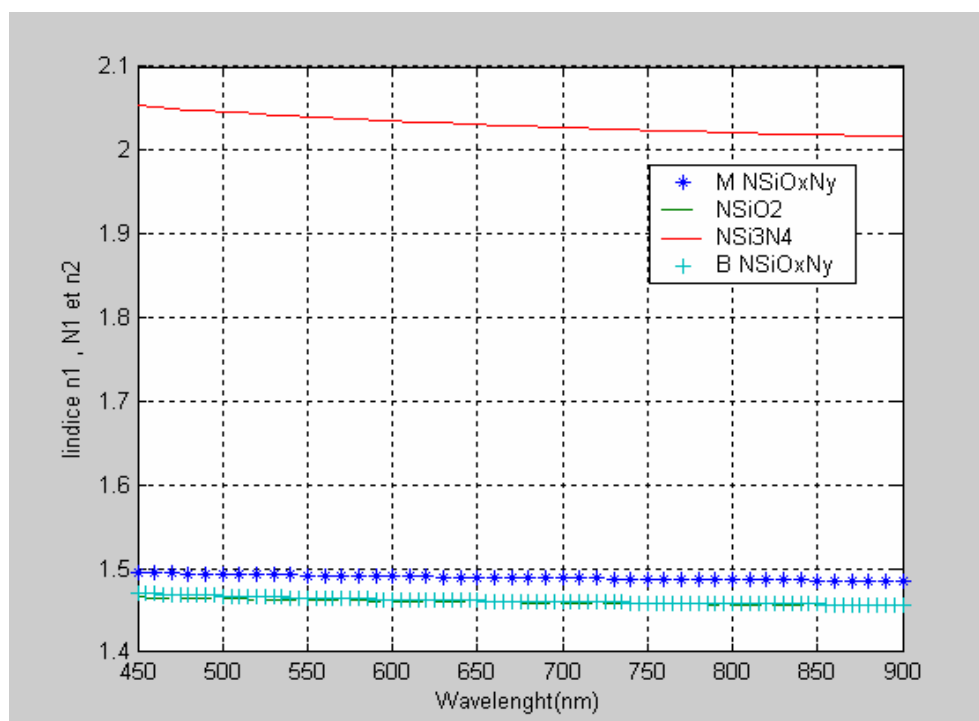
Le premier échantillon a été déposé pour des débits gazeux donnés précédemment. Pour ces flux de gaz nous prévoyons une couche d'oxynitride de silicium qui a un pourcentage très élevé de la silice, donc un faible indice de réfraction du film  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

Afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues de l'indice de l'oxynitride, avec celles de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nous avons tracé également sur les figures III-6 à III-9 et III-11, les indices de la silice  $\text{SiO}_2$  et du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dont les valeurs en fonction de la longueur d'onde sont issues de la littérature [29].

Les tracés confirment bien que l'indice  $\text{NSiO}_x\text{N}_y$  est compris entre celui de  $\text{NSiO}_2$  et de  $\text{NSi}_3\text{N}_4$ . En effet, comme il était prévu, le profil illustré sur la figure (III-6) montre que, pour un débit de  $\text{N}_2\text{O}$  très élevé nous avons un pourcentage élevé de la silice  $\text{SiO}_2$  (99 %), ce qui est correspond à un faible indice de réfraction de ce film d'oxynitride de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Ceci est dû à l'élévation du flux de gaz gouvernant l'oxygène ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [38,39].

Notons que  $M \text{NSiO}_x\text{N}_y$  représente l'indice de réfraction de l'oxynitride de silicium relevé par le modèle de Maxwell-Garnett et  $B \text{NSiO}_x\text{N}_y$  représente l'indice de réfraction de l'oxynitride de silicium extrait par le modèle de Bruggeman.

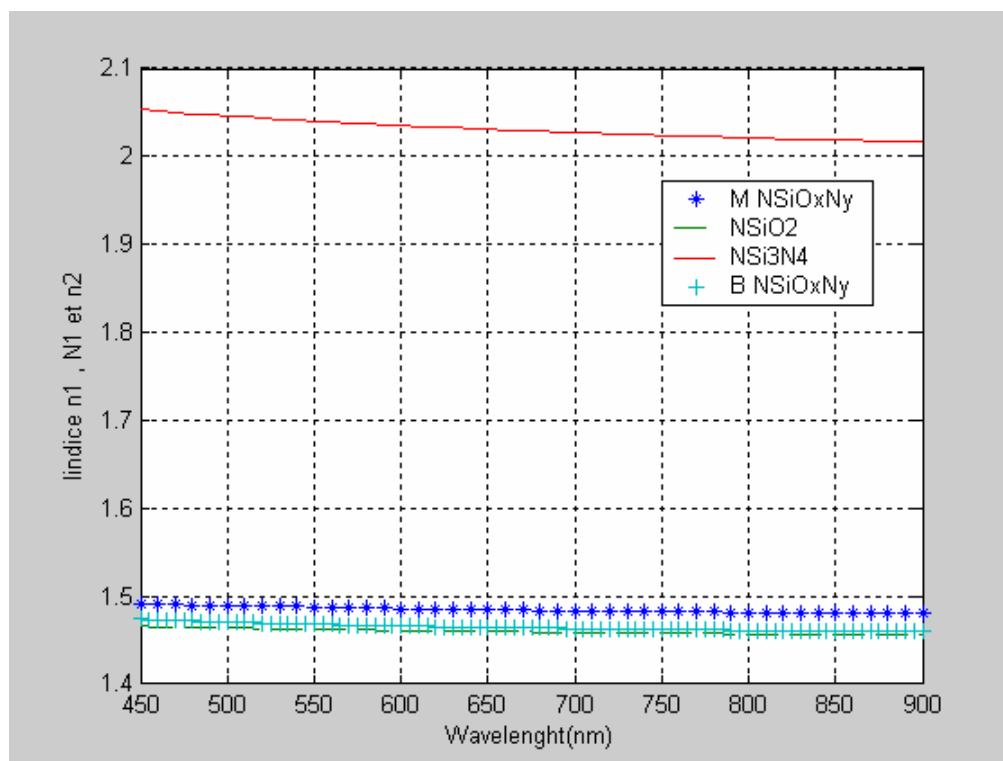
Nous constatons une légère différence entre les indices de réfractons de l'oxynitride de silicium obtenus par les deux modèles.



**Fig.III.6 : Indice de réfraction de l'oxynitride en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon obtenu avec  $R = 0.03$ , et comparaison avec celui de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .**

Pour en savoir plus sur la variation de l'indice de réfraction de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> du deuxième échantillon, nous avons suivi la même procédure que pour le premier. La réalisation de cet échantillon s'est faite à partir des débits gazeux donnés précédemment.

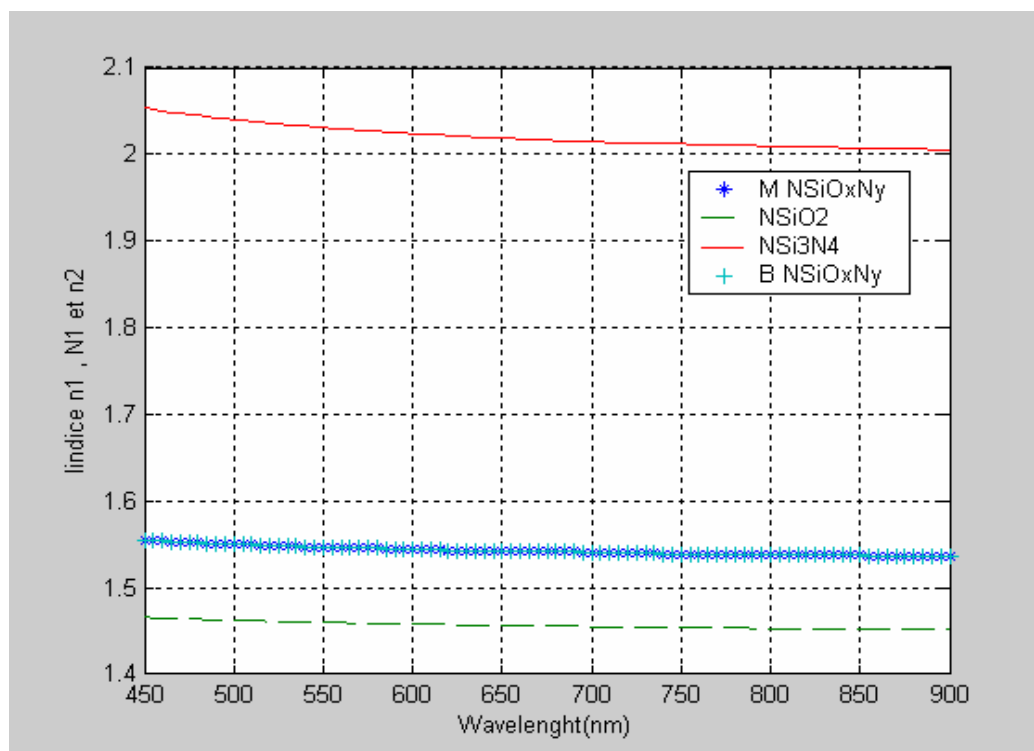
Le profil d'indice suivant, donné par les deux modèles confirme que l'indice de réfraction de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est compris entre l'indice de réfraction des deux constituants figure (III-7). On constate d'après le profil d'indice modélisé par les deux modèles, que l'indice de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est proche de l'indice de réfraction de la silice SiO<sub>2</sub> ce qui correspond bien à un pourcentage élevé de ce dernier, donc on obtient un film d'oxynitride de silicium d'indice faible (très proche de l'indice de la silice). Mais il subit une légère augmentation qui est due à la diminution de la source gazeuse qui contrôle l'oxygène [38,39].



**Fig.III.7 : Indice de réfraction de l'oxynitride en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon obtenu avec  $R = 0.07$ , et comparaison avec celui de SiO<sub>2</sub> et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

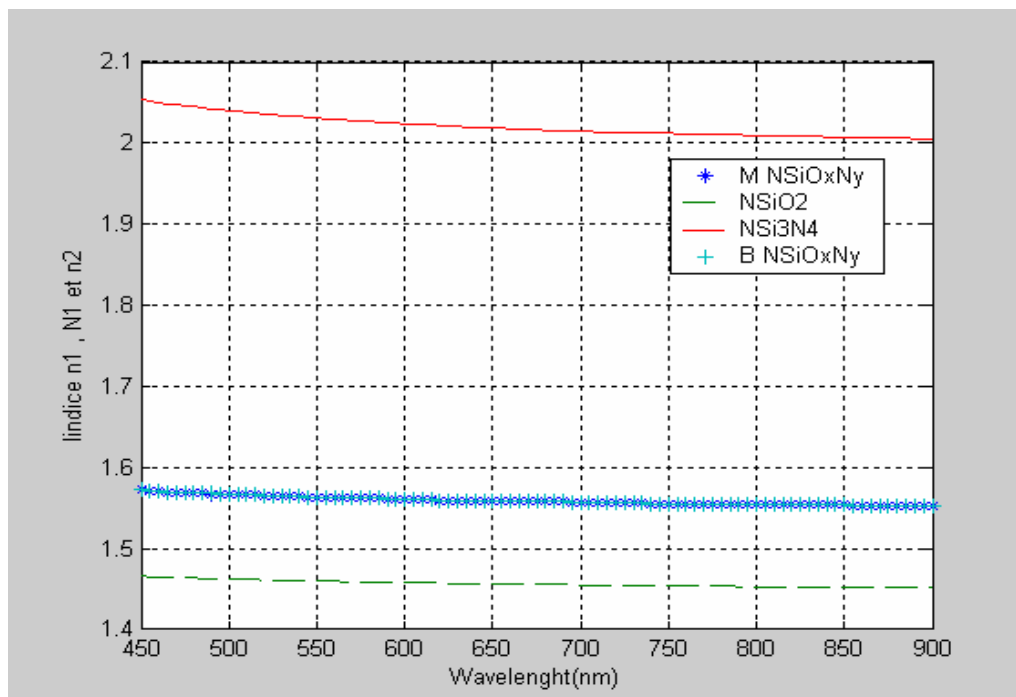
On s'intéresse à l'échantillon qui a été effectué à des débits d'ammoniac de 15scm, de protoxyde d'azote de 145 scm et de dichlorosilane de 200scm. Nous avons une augmentation du débit de NH<sub>3</sub> et diminution de N<sub>2</sub>O. Alors nos estimations vont vers une diminution du pourcentage de la silice, par rapport à l'échantillon précédent.

On constate sur la figure (III-8) que, la diminution du flux de protoxyde d'azote induit une diminution de pourcentage de la silice, donc un indice de réfraction du film d'oxynitride de silicium plus élevé par rapport à l'échantillon précédent. Car le flux de gaz gouvernant l'oxygène (protoxyde d'azote) subi une légère diminution [38,39].



**Fig.III.8 : Indice de réfraction de l'oxynitride en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon obtenu avec  $R = 0.1$ , et comparaison avec celui de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .**

Le cinquième échantillon est déposé à partir des flux de gaz cité dans le tableau précédent. On constate d'après le profil d'indice modélisé par les deux théories (milieux effectifs de Bruggeman et la théorie de Maxwell-Garnett) illustré par la figure (III-9), que l'indice de réfraction de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  croit. La diminution du flux de protoxyde d'azote est l'origine de cette croissance.



**Fig.III.9 : Indice de réfraction de l'oxynitride en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon obtenu avec  $R = 0.14$ , et comparaison avec celui de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .**

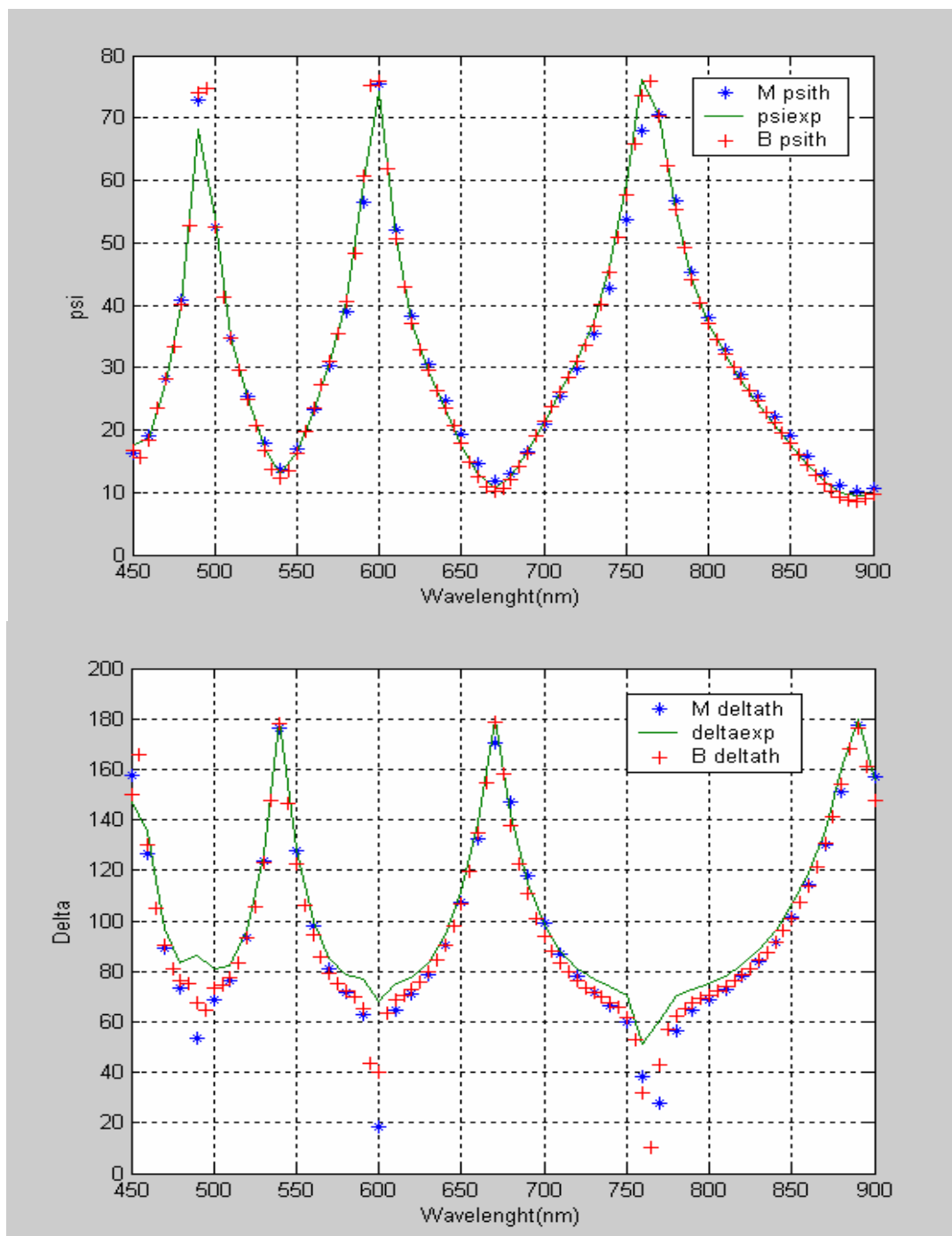
On peut conclure que l'élévation du rapport des débits gazeux (augmentation du flux de l'ammoniac et diminution du flux de protoxyde d'azote) produit une croissance du pourcentage du nitrure de silicium et décroissance du pourcentage de la silice, donc augmentation de l'indice de réfraction du film d'oxynitride de silicium. Cela s'explique toujours par la diminution du flux de gaz qui contrôle l'oxygène (protoxyde d'azote). Les résultats obtenus montrent que les deux modèles permettent de calculer correctement les propriétés optiques et permettent aussi d'optimiser l'épaisseur des films d'oxynitrides de silicium déposés.

### III-6-INFLUENCE DE LA DUREE DE DEPOT SUR L'INDICE DE REFRACTION ET L'ÉPAISSEUR DES FILMS $\text{SiO}_x\text{N}_y$ :

#### III-6-1-L'épaisseur:

On ce qui concerne le dernier échantillon qui a été effectué pendant une durée de 160 min, nous remarquons sur la figure (III-10) la bonne concordance entre les spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux relevés à  $70^\circ$  d'incidence, cela reflète la bonne minimisation de l'erreur quadratique. Nous constatons une très forte croissance de l'épaisseur de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , qui est plus de deux fois l'épaisseur de l'échantillon 3, qui a été réalisé avec le même

ratio  $R = 0.08$ , mais pour une durée inférieure ( $t = 50$  min). L'augmentation de la durée de dépôt permet l'introduction davantage des gaz réactifs, donc la quantité de protoxyde d'azote qui gouverne l'oxygène et d'ammoniac contrôlant l'azote se multiplie, on aura alors un film d'oxynitride de silicium très épais.



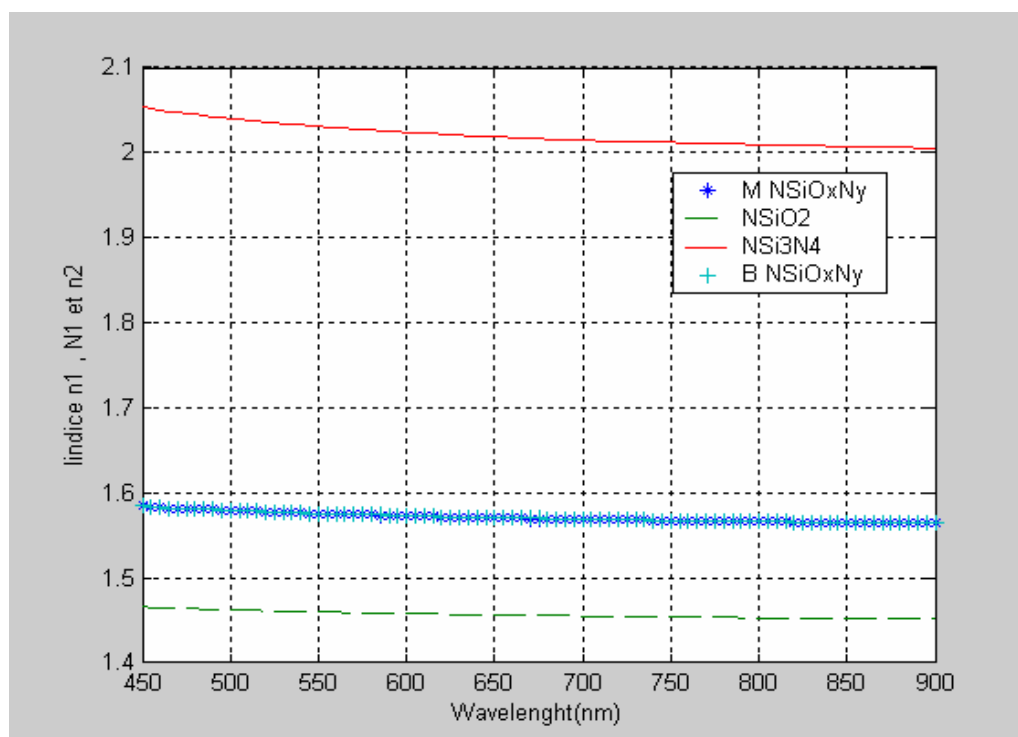
**Fig.III.10 : Spectres expérimental et calculés pour une couche d'oxynitride  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  obtenu pour  $R=0.08$  ( $t=160$  min).**



### III-6-2-L'indice de réfraction:

Nous constatons sur la figure (III-11) que l'indice de réfraction pour cet échantillon est le plus élevé parmi tous les échantillons étudiés (comme indiqué sur les figures III-6 à III-9), et sa valeur se rapproche le plus de celle du nitrure de silicium (tracé  $\text{NSi}_3\text{N}_4$ ).

De plus, si nous comparons les valeurs de l'indice de l'échantillon 7 et l'échantillon 3, élaborés avec le même ratio  $R = 0.08$ , mais des durées différentes ( $t = 160$  min et  $t = 50$  min, respectivement), nous pouvons remarquer l'influence prédominante de la durée de dépôt sur l'incorporation de la phase nitrure de silicium dans le matériau élaboré, vu que l'indice obtenu pour l'échantillon 7 est le plus proche de celui de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que pour l'échantillon 3.



**Fig.III.11 : Indice de réfraction de l'oxynitrure en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon obtenu avec  $R = 0.08$  ( $t = 160$  min), et comparaison avec celui de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .**

Nous donnons les résultats obtenus pour une durée de dépôt de 50 min et 160 min pour les mêmes débits de gaz ( $R = 0.08$ ) dans le tableau suivant :

	Durée de dépôt	Epaisseur (nm)	Composition	Indice à $\lambda = 830$ nm
Echantillon3	50 min	346.23	84,7 % $\text{SiO}_2$ et 15,3% $\text{Si}_3\text{N}_4$	1.54
Echantillon 7	160 min	1066	78,5% $\text{SiO}_2$ et 19,5% $\text{Si}_3\text{N}_4$	1.57

### III-7-VARIATION DU POURCENTAGE DES CONSTITUANTS EN FONCTION DU RAPPORT DE GAZ $R$ :

L'analyse ellipsométrique spectroscopique de ces échantillons permet d'accéder à la fraction volumique des matériaux (silice et nitrure). Dans ce qui suit, nous allons examiner l'influence du rapport de gaz.

#### III-7-1-La silice ( $\text{SiO}_2$ ):

La figure ci-dessous montre l'évolution de la fraction volumique de la silice  $\text{SiO}_2$  en fonction des rapports des gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ .

On constate que la fraction volumique de la silice  $\text{SiO}_2$  diminue quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente. La diminution du pourcentage de la silice est due à la diminution de la source gazeuse qui gouverne l'oxygène ( $\text{N}_2\text{O}$ ) [38,39]. Nous remarquons que la plus faible fraction volumique de la silice est quand le flux de protoxyde d'azote est minimal (130 sccm).

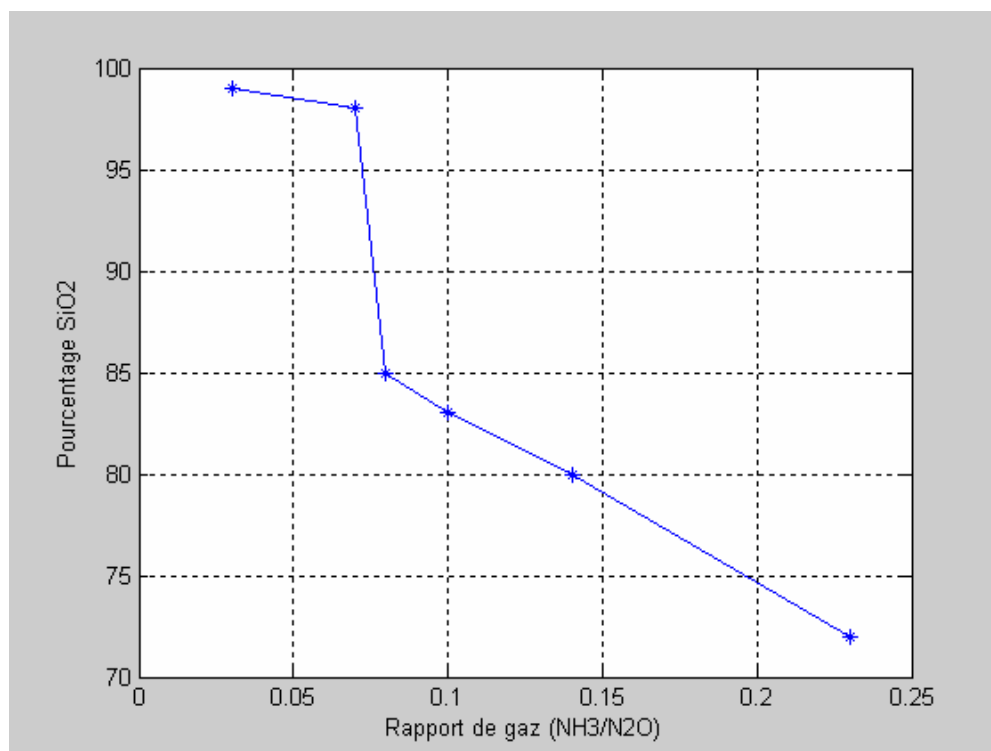
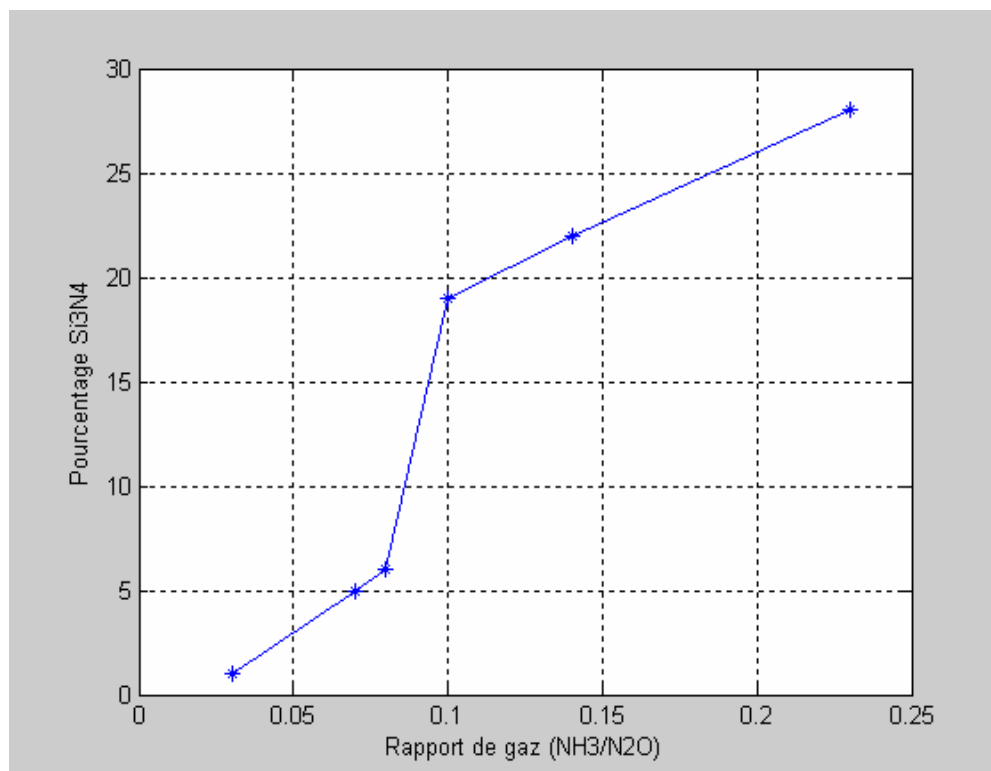


Fig.III.12 : Pourcentage de  $\text{SiO}_2$  en fonction du rapport de gaz  $R$ .

### III-7-2-Le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ):

La figure III-13 illustre la variation de la fraction volumique du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction des rapports de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ . Nous constatons que la fraction volumique du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  augmente quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente. Cette croissance est justifiée par l'élévation du débit de gaz de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  gouvernant l'azote, ce qui semble logique.



**Fig.III.13 : Pourcentage de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction du rapport de gaz  $R$ .**

Les conclusions apportées par les résultats des figures III-12 et III-13 nous permettent donc de confirmer la validité des modèles utilisés et ainsi que celle de notre programme de calcul.

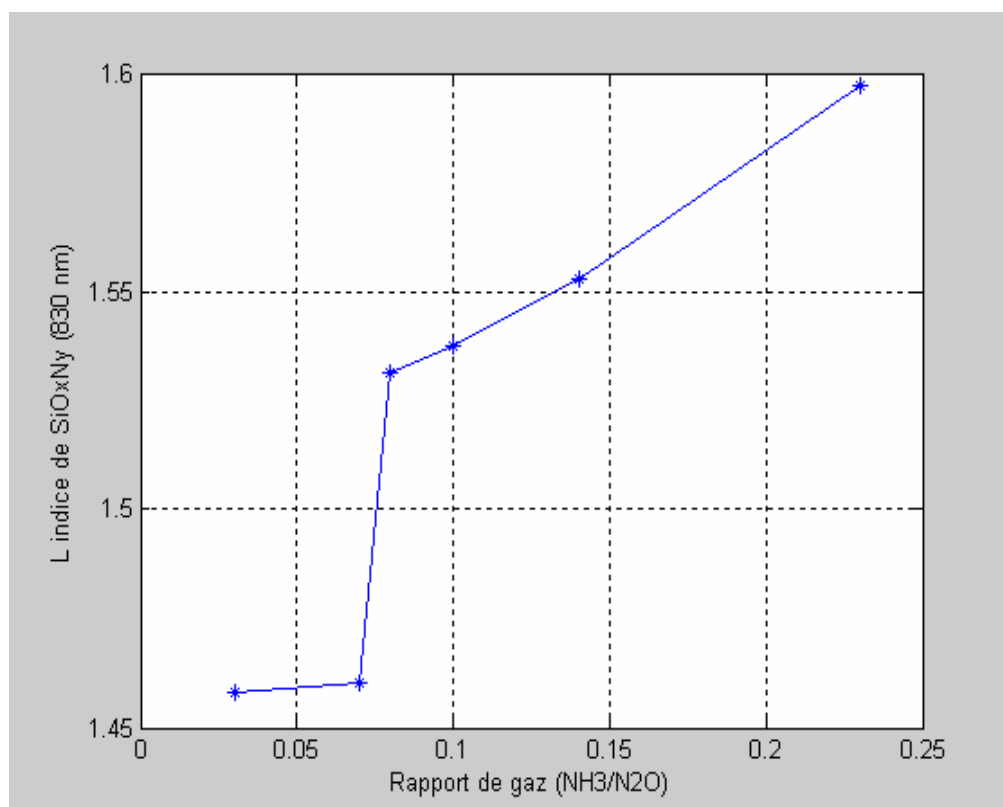
### III-8-VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION DES FILMS $\text{SiO}_x\text{N}_y$ EN FONCTION DU RAPPORT DE GAZ $R$ :

La figure (III-14) représente la variation de l'indice de réfraction des films déposés  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , pour différentes valeurs de  $R$ . Comme illustré, plus le rapport de gaz  $R$  augmente et plus l'indice de réfraction (mesuré à la longueur d'onde de 830 nm) des couches d'oxynitrures de

silicium déposées croît. La longueur d'onde des mesures ellipsométriques a été choisie afin que le coefficient d'extinction des matériaux ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) soit négligeable.

En toute logique, plus  $R$  augmente, plus l'incorporation d'atomes d'azote dans le dépôt est importante et plus l'indice de réfraction augmente [38].

Nous remarquons que la fraction volumique de la silice  $\text{SiO}_2$  des échantillons est très élevée, donc l'indice de réfraction des films d'oxynitrides de silicium de ces échantillons est proche de celui de l'oxyde de silicium. Cette figure montre que l'indice de réfraction des films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  déposés est compris entre 1.46 et 1.59, dans ce cas l'oxynitride de silicium se comporte comme le dioxyde de silicium, et peut le remplacer en tant que diélectrique de grille des structures de type MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ.

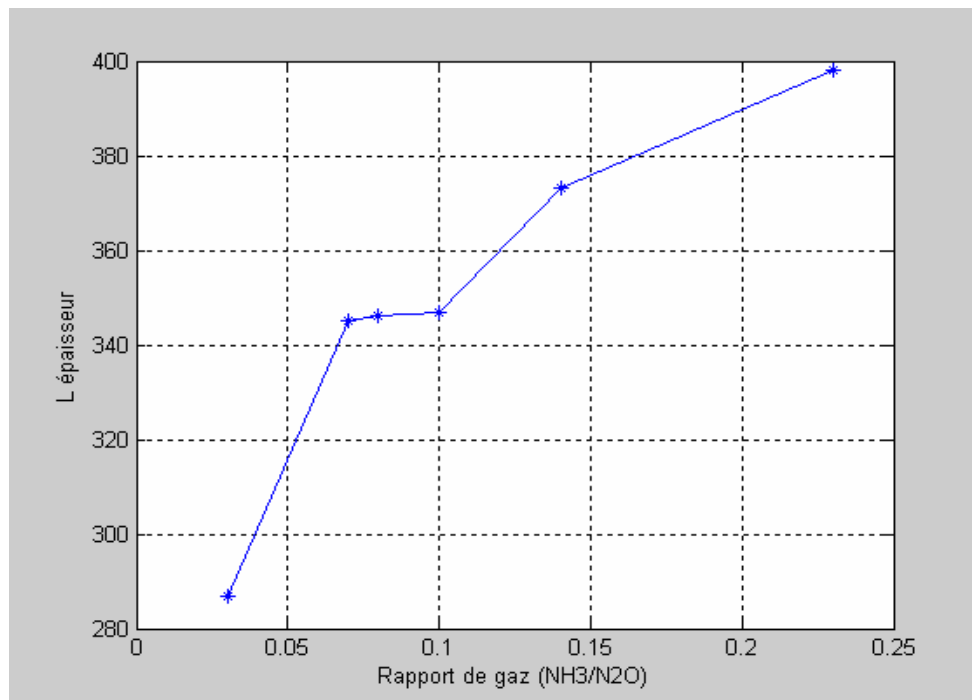


**Fig.III.14 : Indice de réfraction des films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  en fonction du rapport de gaz  $R$**

Il est à noter qu'on peut varier l'indice de réfraction de l'oxynitrides de silicium entre l'indice de réfraction de ces constituants, en modifiant la composition ( $x$  et  $y$ ) de ces films au cours de dépôt. Ce qui leur ouvre des perspectives dans le domaine des films à gradient d'indice, ainsi comme couche antireflet [1, 2].

### III-9-VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS $\text{SiO}_x\text{N}_y$ EN FONCTION DU RAPPORT DE GAZ $R$ :

La figure III-15 illustre la variation de l'épaisseur des films déposés  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , pour différentes valeurs de  $R$ . Comme illustré, plus le rapport de gaz  $R$  augmente, plus l'épaisseur des couches d'oxynitrides de silicium déposées croît.



**Fig.III.15 : L'épaisseur des films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  en fonction du rapport de gaz  $R$**

### III-10-COMPARAISON ENTRE LES DEUX MODELES:

Comme les fractions volumiques des inclusions sont très faibles, les deux théories: de Maxwell-Garnett (MGT) et l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) ont donné des résultats très proches pour les constantes diélectriques effectives. Cependant, le modèle de l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA) assure la validité aux fractions volumiques des inclusions plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique [31,32]. Le modèle de Maxwell-Garnett montre alors ses limites, cette limitation peut être justifiée d'une part, par la problématique rencontrée dans ce modèle, c'est que en pratique on ne peut pas décider lequel des constituants devrait être considéré le matériau hôte. D'autre part,

ce modèle est incertain pour les concentrations des inclusions supérieures à 50% [31,32]. Cela nous pousse à dire que le modèle de Bruggeman est le mieux adapté.

Le tableau suivant englobe tous les résultats obtenus par la procédure de minimisation de la fonction d'erreur :

		Epaisseur (nm)	composition
Echantillon1	Maxwell	287,22	98 % SiO <sub>2</sub> et 2 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	287,23	99 % SiO <sub>2</sub> et 1 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Echantillon2	Maxwell	345.30	97,89 % SiO <sub>2</sub> et 2,11 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	345.30	98,52 % SiO <sub>2</sub> et 1,48 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Echantillon3	Maxwell	346.23	84,73 % SiO <sub>2</sub> et 15,27 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	346.24	84,94 % SiO <sub>2</sub> et 15,06 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Echantillon4	Maxwell	347.05	83,49 % SiO <sub>2</sub> et 16,51 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	347.04	83,74 % SiO <sub>2</sub> et 16,26 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Echantillon5	Maxwell	373.26	80,37 % SiO <sub>2</sub> et 19,63 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	373.25	80,70 % SiO <sub>2</sub> et 19,30 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Echantillon6	Maxwell	398.95	72,01 % SiO <sub>2</sub> et 19,99% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Bruggeman	398.94	72,68 % SiO <sub>2</sub> et 17,32 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

### III-11-CONCLUSION:

Dans ce chapitre nous avons montré par confrontation des résultats obtenus par le modèle de Maxwell-Garnett et ceux par le modèle de Bruggeman.

Les résultats obtenus montrent que les deux modèles permettent de calculer correctement les propriétés optiques et permettent aussi d'optimiser l'épaisseur des films d'oxynitrides de silicium déposés.

Les films d'oxynitrides déposés ont une fraction volumique de l'oxyde de silicium élevée ce qui leur ouvre des perspectives dans le domaine de la micro-electronique, ils peuvent remplacer le SiO<sub>2</sub> dans le cas de diélectrique de grille des structures de type MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ (FET).

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été axé sur l'étude des propriétés optiques et la détermination de l'épaisseur des films minces d'oxynitride de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , au moyen du traitement numérique des données expérimentales d'ellipsométrie.

Les films minces d'oxynitride de silicium sont des matériaux diélectriques intéressants pour diverses applications en optique et en microélectronique, ils sont utilisés comme couche antireflet, miroir à haute réflectivité, guides d'ondes, et pour le remplacement de l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille des structures de type MOS,... Ces films ont été obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD) à partir du mélange gazeux  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ . Le choix de dépôt par cette technique est justifié par ses avantages, comme la bonne qualité des couches d'épaisseur uniforme sur toutes les plaquettes avec une réduction de la température et une faible consommation de gaz.

Dans le but d'examiner l'influence des conditions de dépôts, nous avons examiné l'influence du ratio  $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$  pour une température de dépôt constante  $850^\circ\text{C}$  et à une durée de dépôt maintenue constante 50 min.

Nous avons caractérisé par ellipsomètre spectroscopique nos films d'oxynitride de silicium. Les mesures ellipsométriques permettent d'accéder aux angles ellipsométriques expérimentaux  $(\psi_{\text{exp}}, \Delta_{\text{exp}})$  qui sont superposés (au moyen de la méthode de Simplex et Levenberg-Marquardt) avec les angles ellipsométriques théoriques (calculés par les modèles proposés), pour aboutir aux caractéristiques, épaisseur et indice de réfraction du matériau étudié. Deux modèles théoriques (modèle de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman) ont été appliqués au mélange  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , pour la détermination des propriétés optiques ainsi que l'épaisseur de la couche étudiée.

Les oxynitrides de silicium sont microscopiquement assimilables à une superposition de deux couches homogènes (la silice et le nitrure de silicium). Grâce à la transparence des oxynitrides qui s'étend du visible au proche infrarouge, il est donc possible de faire varier leur indice de réfraction entre l'indice du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  et l'indice du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en modifiant leur composition (x et y). Nous pouvons donc obtenir une grande gamme d'oxynitrides de silicium allant du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  au nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Les résultats montrent que le pourcentage du dioxyde de silicium décroît quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente, cela revient à la diminution de la source gazeuse qui gouverne l'oxygène ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Par contre le pourcentage de nitrure de silicium croît quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente, ceci est dû à la croissance de la source gazeuse gouvernant l'azote ( $\text{NH}_3$ ). L'indice de réfraction de l'oxynitrure de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  mesuré dans le proche infrarouge ( $\lambda = 830 \text{ nm}$ ) pour lequel le coefficient d'extinction du matériau est nul ou quasiment nul, croît quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente.

Les résultats montrent d'une part, que l'augmentation de la durée de dépôt permet d'introduire davantage de gaz réactifs, donc les quantités de protoxyde d'azote qui gouvernent l'oxygène, et d'ammoniac qui contrôle l'azote, se multiplient. Cela nous permet d'observer une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la durée de dépôt. D'autre part, nous avons constaté que l'épaisseur des films d'oxynitrure de silicium déposés augmente avec l'augmentation du rapport de gaz.

La caractérisation de nos films d'oxynitrure de silicium par la technique d'ellipsométrie a permis d'obtenir des résultats intéressants concernant l'épaisseur des films et leur indice de réfraction.

Ce travail peut être poursuivi et amélioré en tenant compte des perspectives suivantes telles que : la caractérisation de ces films par la même technique pour la détermination de la stœchiométrie et par d'autres techniques, à savoir la fluorescence X, XPS, RBS, qui permettront d'accéder aux propriétés structurales des films telles que l'orientation cristallographique, la taille des grains, les défauts en présence.



## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] **J.Rivory**, « Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry», Thin Solid Films, N° 313-314, p.333-340, 1998.
- [2] **J.M Mackowski, L. Pinard, L. Dognin, P. Ganau, B. Lagrange, C. Michel, M. Morgue**, «Different approaches to improve the wave front of low-loss mirrors used in the Virgo gravitational wave antenna» Appl . Surf . Sci. Vol .151 , 86-90, (1999).
- [3] **Harland G. T and Eugene .A,Irene** (eds).p.cm, « Handbook of ellipsometry » ISBN 0-8155-1499-9 Springer William Andrew, Inc.
- [4] **E. Paloura, K. Nauka, J. Lagowsky, H. C. Gatos**, « Silicon nitride films grown on silicon below 300°C in low power nitrogen plasma» Appl. Phys. Lett., Vol.66,3612-3617, (1989).
- [5] **R. Mahamdi**, « Etude de la redistribution et de l'activation -après traitement thermique- des dopants dans des films Si LPCVD dopés bore et codopés bore- azote à de fortes concentrations » Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Constantine (2003).
- [6] **H. Fujiwar**, « Spectroscopic Ellipsometry » Japanese Edition, Copyright 2003,ISBN 4 62107253 6 Pages 45 - 206.
- [7] **S. Dagdag**, « Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension » Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
- [8] **C. Sarantopoulos**, « Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux» Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [9] **P. Temple Boyer**, « Nouveau procédés d'obtention d'oxynitride de silicium » Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier de Toulouse France (1995).

- [10] **T.Baak**, « Silicon Oxynitride; a material for GRIN optic», *Applied Optics*, vol. 21(6), p 1069-1072, 1982
- [11] **M. Schubert**, « Infrared Ellipsometry on Semiconductor layer Structures » ISBN 3-540-23249-4, Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- [12] **J. Viard, R. Berjoan, J. Durand** «Composition-density and refractive index relations in PECVD silicon oxynitride thin films». *J. Europ. Cer. Soc.* Vol. 17, 2001-2005, (1997).
- [13] **C.K. Wong, Hei Wong, C.W. Kok, M.Chani**, « Silicon oxynitride prepared by chemical vapor deposition as optical wave guide materials » *J, Crystal Growth*, Vol.288, 171-175, (2006).
- [14] **Azzem R. M. A. & Bashra N. M. in**, « Ellipsometry and Polarized light » Amsterdam; North Holland publishing Company (1977)
- [15] **A. Gagnaire**, «Etude ellipsométrique de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Application à Inp» Thèse, Université Claude-Bernard Lyon 1, France juillet (1986).
- [16] **Manuel d'utilisation SpecEl-2000-VIS. Mikropack** «Operating instructions of spectroscopicellipsometer »
- [17] **O. Gilbert**, « Ellipsometrie sur champ spéculaire et diffus: théorie et expérience » Thèse de Doctorat de l'université Paul Cesanne (Aix Marseille III ) (2004).
- [18] **S. Jeannot**, « Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions Optiques dans les circuits intégrés par une approche bak - end » Ecole doctorale : Matériaux, Lyon (2006).
- [19] **E.Campo et J. Pedroviejo**, « Ellipsométrie » Séminaire à l'université de Toulouse France (Avril 1990). Document interne LAAS-CNRS.
- [20] **Bernoux F, Piel Jip; Castellon B; Defranoux C; Lecat J.H.Boher P; Stehle J.L**, " Ellipsométrie-théorie", *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier : R6490, Vol. RD3[en ligne].

Edition T.I. Sciences et techniques, 2003, 11p. [http:// www.techniques-ingenieur.fr /dossier/ellipsometrie\\_theorie/R6490](http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/ellipsometrie_theorie/R6490).

[21] **Mechet. Eugene**, « Optique», 4ième édition, ISBN 27440-7063-7 p 342 à 343, 120 à 121 (2005).

[22] **P. Adamson**, « Optical probing of nanoscopic insulating layered structures via differential characteristics of specular reflection of light». Proceedings of the 2004 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'04) 2004 IEEE.

[23] **P. Leveque**, « Caractérisation des matériaux et composants » Université Louis Pasteur (ULP) Strasbourg CNRS-InESS.

[24] **J. J. Pedroviejo Poyatos**, « Films de silicium déposé par LPCVD à partir de disilane : Mécanisme de dépôts, propriétés et aptitude à la réalisation de transistors sur films minces » Thèse de Doctorat de L'Université Paul Sabatier de Toulouse France ,(1993).

[25] **M.Malin and K.Vedam**, « Generalized Ellipsometric method for the determination of all the optical constants of the system: optically absorbing film or an absorbing substrate » Surface science 56 (1976) p 49-63

[26] **A. Vapaille**, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteur » (Dunod) p 515 à 532.

[27] **S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph**, « Fabrication and characterisation of graded refractive index silicon oxynitride thin films », J. Vac. Sci. technol. A, Vol. 15, N° 4, p. 2088-2094, 1997.

[28] **D.E. Aspnes**, « Optical properties of the thin films » Thin Solid Film, vol. 89, p 249-262, (1982).

[29] **E. D. Palik**,«Handbook of optical constants of solids» éd. Academic Press Handbook Series, Orlando, 1985.

[30] **J.C. Maxwell Garnett**, «Colours in metal glasses and in metallic films» Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203, (1904), pp. 38-420.

- [31] **P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A.A. Sorokin, V.E. Semenov, D. Dadon, L.P. Martin, M. Rosen**, «A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries» J. Appl. Phys. 80 (7), (1 October 1996), pp. 3992-4000.
- [32] **B. Michel, A. Lakhtakia**, «On the application of the strong property fluctuation theory for homogenizing chiral-in-chiral composites» J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) pp.1431–1440.
- [33] **Bergman D. J. and Stroud D.** «Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media» Solid State Physics 46, (1992), pp. 147-269.
- [34] **L. Jalabert**, « Ingénierie de grille pour application à la micro-électronique MOS sub-Micronique » Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier -Toulouse III (2001).
- [35] **M.T. Prinkey, A. Lakhtakia, B. Shanker**, «On the extended Maxwell-Garnett and the Extended Bruggeman approaches for dielectric-in-dielctric composites» Optik 96 No.1, (1994), pp. 25-30.
- [36] **Sam Roweis**, « **Levenberg-Marquardt Optimization** »  
<http://www.cs.toronto.edu/~roweis/notes/lm.pdf>
- [37] **Modèles non-linéaires: Méthode de Levenberg-Marquardt**  
<http://www.lesia.obspm.fr/plasma/SBT/node35.html>
- [38] **B.Hajji, P. Temple-Boyer<sup>\*</sup>, F. Olivié, A. Martine** « Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition» Thin Solid Films, N° 354, P. 9-12, 1999.
- [39] **P. Temple-Boyer<sup>a,\*</sup>, B.Hajji<sup>a</sup>, J.L. Alay<sup>b</sup>, J.R. Morante<sup>b</sup>, A. Martinez** « Prperties of SiOxNy films deposited by LPCVD from SiH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> gaseous mixture» Sensors and Actuators, N° 74, P. 52-55, 1999.

## Résumé

Les caractéristiques optiques de films minces d'oxynitrides de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) élaboré par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression LPCVD ont été étudiées. Les films ont été élaborés à partir des sources gazeuses suivantes: le dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Les flux de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et ( $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3$ ) ont été maintenus constants à 200sccm et 160sccm respectivement. Les échantillons déposés sont caractérisés par ellipsométrie, et pour modéliser nos films d'oxynitrides de silicium nous avons proposé deux modèles théoriques (modèle de Maxwell Garnett et modèle de Bruggeman). Les modèles théoriques proposés sont appliqués à l'oxynitride de silicium en considérant le matériau comme un mélange hétérogène binaire de silice, et de nitrure de silicium. La validation de ces modèles est faite par comparaison entre les spectres calculés et ceux relevés par ellipsométrie, moyen qui nous a permis d'accéder à l'indice de réfraction de ces films ainsi que leur épaisseurs. L'analyse par ellipsométrie des propriétés optiques des films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  montre que la fraction volumique de la silice  $\text{SiO}_2$  diminue quand le rapport de gaz  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  augmente. Par contre une augmentation de ce dernier induit une croissance du pourcentage de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . L'étude montre aussi que, plus le rapport de gaz R augmente, plus l'incorporation d'atomes d'azote dans le dépôt est importante et plus l'indice de réfraction de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  augmente, en se rapprochant de celui de  $\text{SiO}_2$  en tant que diélectrique de bonne qualité.

**Mots clés :** LPCVD, ellipsométrie, oxynitride de silicium, modèle, indice de réfraction, milieu effectif.

## Abstract

The optical characteristics of thin films silicon oxynitride  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition (**LPCVD**) technique has been studied. The films are elaborated from the  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  gaseous mixtures. The flows of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$  are 200 sccm and 160 sccm respectively. The deposited films have been characterized by ellipsometry, to modeling our silicon oxynitride  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  films. We have suggested two theoretical models (Maxwell Garnett and Bruggeman effective medium approximation (BEMA)). These models have been applied on silicon oxynitride considering the material as a heterogeneous medium formed by silicon oxide and silicon nitride. The models validation was justified by confrontation of theoretical spectra and those measured by ellipsometry. This result permits us to obtain the optical refractive coefficient of these films, and their thickness. Ellipsometry analysis of the optical properties of the  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  films shows that the  $\text{SiO}_2$  fraction decreases when the gaseous ratio  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$  increases. Whereas the increasing of this ratio leads to an increasing of the silicon nitride  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fraction. The study shows also that the increasing of gaseous ratio leads to a strong incorporation of nitrogen atoms in the films. Also the increasing of the  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  refractive coefficient until the  $\text{SiO}_2$  value shows that this insulating material has good dielectrical quality.

**Key words:** LPCVD, ellipsometry, silicon oxynitride, model, refractive coefficient, effective medium.

## ملخص

الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة المصنوعة من اوكسنتريد السليسيوم  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  والمتحصل عليها بطريقة الترسيب LPCVD (رسوب التبخر الكيميائي تحت ضغط منخفض) قد درست. الشرائح الرقيقة المصنوعة من اوكسنتريد السليسيوم حضرت انطلاقا من الغازات التالية: الديكلوروزيلان  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ، البروتوكسيد الازوتي  $\text{N}_2\text{O}$  والنشادر  $\text{NH}_3$ . تدفقا  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  و  $(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$  تركت ثابتة عند 200 sccm و 160 sccm على الترتيب. الشرائح الرقيقة شخضت بطريقة الاهليجمتري، من أجل نمذجة رقائق اوكسنتريد السليسيوم اقترحنا نموذجين ( نموذج Maxwell Garnett ونموذج Bruggeman ). النماذج النظرية المقترحة مطبقة على اوكسنتريد السليسيوم معتبرين إياه جسم خليط غيرمتجانس مكون وأكسيد السليسيوم وأكسيد النترير. ولتحقيق هذه النماذج قمنا بمقارنة المنحنيات النظرية مع المنحنيات التجريبية المتحصل عليها بطريقة الاهليجمتري، الشيء الذي يسمح لنا على الحصول على قرنية الانكسار لهذه الشرائح وكذا سمكها. التشخيص بواسطة الاهليجمتري لخصائص الضوء لشرائح  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  بين أن نسبة  $\text{SiO}_2$  تتناقص بزيادة النسبة  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ . لكن زيادة هذه الأخيرة تؤدي إلى زيادة نسبة  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . الدراسة بينت أيضا أن، كلما زادت النسبة  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ ، كلما كان التلاحم بذرات الازوت في تشكل الرقائق كبيرا مما يؤدي إلى زيادة قرنية انكسار  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .