

ETUDE DE FILMS MINCES DE SiN_y

Introduction

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de la caractérisation des films minces de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Plusieurs procédés réactifs seront utilisés pour étudier leurs impacts sur les caractéristiques des films de SiN_y. De très nombreux travaux utilisent cette technique pour élaborer des couches minces céramiques (nitrures, oxydes, oxynitrures ...). Le but final sera de trouver les conditions de dépôt pour élaborer des couches minces de nitrures de silicium ayant les meilleures propriétés optiques afin de créer des multicouches antireflets ; trouver un indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans le domaine du visible.

La première partie a pour objectif de rappeler certains travaux marquants sur les couches minces de SiN_y permettant de mieux appréhender les différentes structures et propriétés de ces films.

La deuxième partie fait état des différentes caractéristiques et propriétés des couches de SiN_y suivant leurs conditions d'élaboration. Ces différentes couches seront élaborées en procédé conventionnel de pulvérisation cathodique réactive, noté CP de l'anglais "Conventional Process".

Dans la troisième et la quatrième partie, le procédé changera. La pulvérisation cathodique réactive se fera d'une part en procédé gaz pulsé, noté RGPP de l'anglais "Reactive Gas Pulsing Process", et d'autre part en pulvérisation sous incidence oblique, noté GLAD de l'anglais "GLancing Angle Deposition".

La dernière partie fera l'objet d'une étude structurale théorique du Si₃N₄ pour mieux appréhender les propriétés des couches minces de SiN_y à l'échelle nanométrique et présentera les différentes simulations ainsi qu'une loi des mélanges permettant de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

1. Etude bibliographique du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium n'existe pas à l'état naturel. Il fût créé artificiellement par l'homme pour le première fois en 1857 par Deville et Wöhler [60]. Son potentiel d'utilisation, dû à ses excellentes propriétés, n'a été découvert que dans les années 1960. Le nitrure de silicium, quand il est cristallisé et stœchiométrique, se trouve sous la forme Si_3N_4 .

- Structure Si_3N_4 :

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Ces deux composés sont de type hexagonal où chaque atome de silicium est lié à trois atomes d'azote (Figure 2.1). Les paramètres respectifs de leur maille cristalline ainsi que l'angle des liaisons Si-N-Si sont regroupés dans le tableau 2.1.

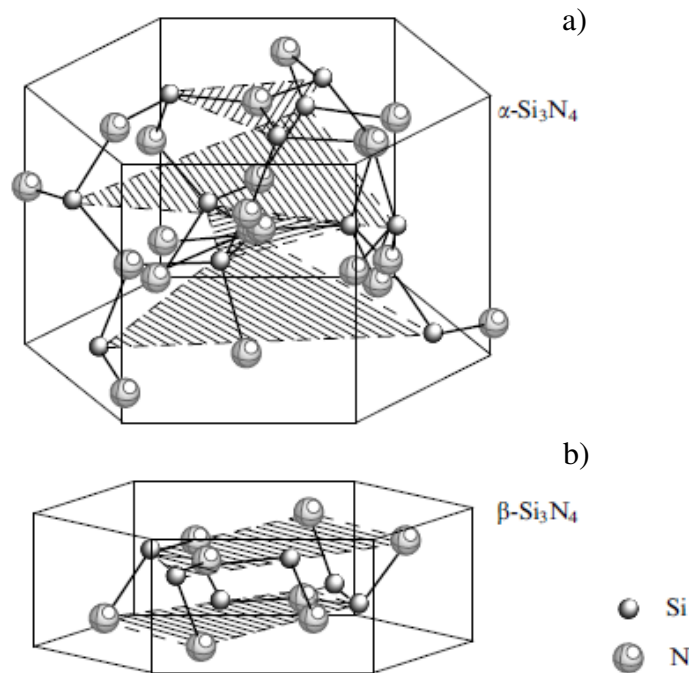


Figure 2.1 : Structures cristallines du nitrure de silicium a) phase- α et b) phase- β [61].

Phase Si_3N_4	Paramètre de maille (nm)		liaison N-Si-N	
	a	c	Angle (°)	Longueur (nm)
α	0,7818	0,5591	118,8	0,1738
β	0,7595	0,2902	119,9	0,1730

Tableau 2.1 : Paramètres de maille du α et $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [62].

- **Propriétés du nitrure de silicium :**

Le nitrure de silicium possède de bonnes propriétés mécaniques, électriques et optiques. Les liaisons covalentes Si-N lui permettent d'avoir une grande dureté [63] et une forte résistance aux hautes températures [64]. De plus, sa structure dense empêche la diffusion des espèces chimiques et permet donc de réaliser d'excellentes barrières de diffusion [65]. Le nitrure de silicium possède une constante diélectrique relative de 7,5 [66] (ce qui lui confère des propriétés isolantes) et a une résistivité électrique de l'ordre de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ [67].

Dans le cadre de cette étude, ses propriétés optiques seront mises à profit car le nitrure de silicium est transparent et a un indice de réfraction élevé de l'ordre de 2 dans les longueurs d'onde du visible [25,68,69]. Utilisé avec des couches d'oxyde de silicium, il permet de réaliser des multicouches antireflets performantes [70–72].

2. Elaboration et caractérisation des films SiN_y en mode conventionnel

Différentes séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron en procédé conventionnel pour étudier le comportement des propriétés des films minces de SiN_y suivant leurs conditions de dépôt. Le but est de trouver les conditions pour lesquelles le film de SiN_y aura l'indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans les longueurs d'ondes du visible. Dans toutes ces différentes séries, l'objectif est de trouver les propriétés optiques des différentes couches minces. L'indice de réfraction étant déterminé par la méthode de Swanepoel [40,41], le temps de dépôt des échantillons a été calculé pour que leurs épaisseurs soient de l'ordre de 700 nm (cf. chapitre I). Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium pour déterminer les caractéristiques fondamentales (composition et morphologie) et sur quartz pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques).

2.1. Etude des débits de gaz

2.1.1. Procédé d'élaboration

- **Conditions de dépôt**

Dans les quatre différentes séries considérées, seuls les débits de gaz injectés dans l'enceinte de pulvérisation ont varié. Pour deux séries, on a choisi une pression totale variable et pour les deux autres, une pression totale constante. La puissance de pulvérisation appliquée à la cible pour ces quatre séries est restée identique et égale à 50W. La pression totale et les débits de gaz injectés dans l'enceinte de pulvérisation sont récapitulés dans le tableau 2.2.

Nom	Pression totale P _T (Pa)	Débit d'azote Q _{N2} (sccm)	Débit d'argon Q _{Ar} (sccm)
Série 1	P _T variable P _T = 0,7 à 1,52 Pa	Q _{N2} variable Q _{N2} = 0,5 à 6 sccm	Q _{Ar} constant Q _{Ar} = 3 sccm
Série 2	P _T variable P _T = 1,06 à 1,77 Pa	Q _{N2} variable Q _{N2} = 1 à 6 sccm	Q _{Ar} constant Q _{Ar} = 4,5 sccm
Série 3	P _T constante P _T = 0,9 Pa	Q _{N2} variable Q _{N2} = 1 à 6 sccm	Q _{Ar} variable Q _{Ar} = 0 à 3,5 sccm
Série 4	P _T constante P _T = 0,64 Pa	Q _{N2} variable Q _{N2} = 0,5 à 4,5 sccm	Q _{Ar} variable Q _{Ar} = 0 à 2,5 sccm

Tableau 2.2 : Récapitulatif des paramètres de dépôt pour les séries à variation des débits de gaz.

- **Vitesse de dépôt**

L'influence du débit d'azote sur la vitesse de dépôt des films de SiN_y est exposée sur la figure 2.2. Dans ces conditions de pulvérisation, la vitesse de dépôt du silicium dans une atmosphère non réactive, sans azote, est compris entre 560 et 590 nm.h⁻¹. Ceci correspond au régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où seuls les atomes de Si sont pulvérisés de la cible pour atteindre le substrat, formant ainsi un film mince de silicium.

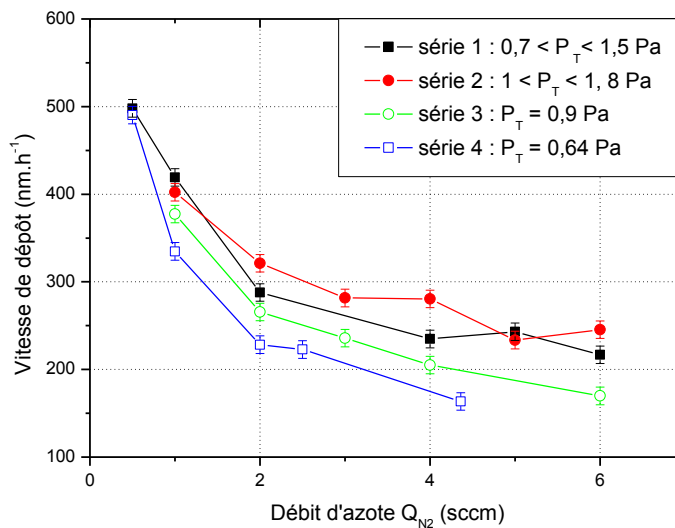


Figure 2.2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation pour les différentes séries indiquées dans le tableau 2.2.

Dès l'instant où l'azote est introduit dans l'enceinte et quelle que soit la série, on observe une chute brutale de la vitesse de dépôt jusqu'à environ Q_{N2} = 2 sccm, suivie d'une diminution plus lente pour les débits d'azote compris entre 2 et 6 sccm. Cette diminution de la vitesse de dépôt correspond au passage du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation de composé (RPC), dans lequel la pollution de la cible par l'azote provoque cette diminution. Toutefois, il est important de noter l'effet de la pression totale sur la vitesse de dépôt. La comparaison des courbes

des séries 1-2 et des séries 3-4 révèle, dans ces conditions, une légère augmentation de la vitesse de dépôt quand la pression totale est plus élevée.

2.1.2. Caractérisations

- Composition chimique

La composition chimique des films de SiN_y , représentée sur la figure 2.3, est obtenue à partir de mesures EDS (cf. chap. I § 3.1). Notons que le nitrure de silicium stœchiométrique le plus stable est le Si_3N_4 . Il possède 43 % at. de silicium et 57 % at. d'azote (indiqué en pointillé dans la figure 2.3 a).

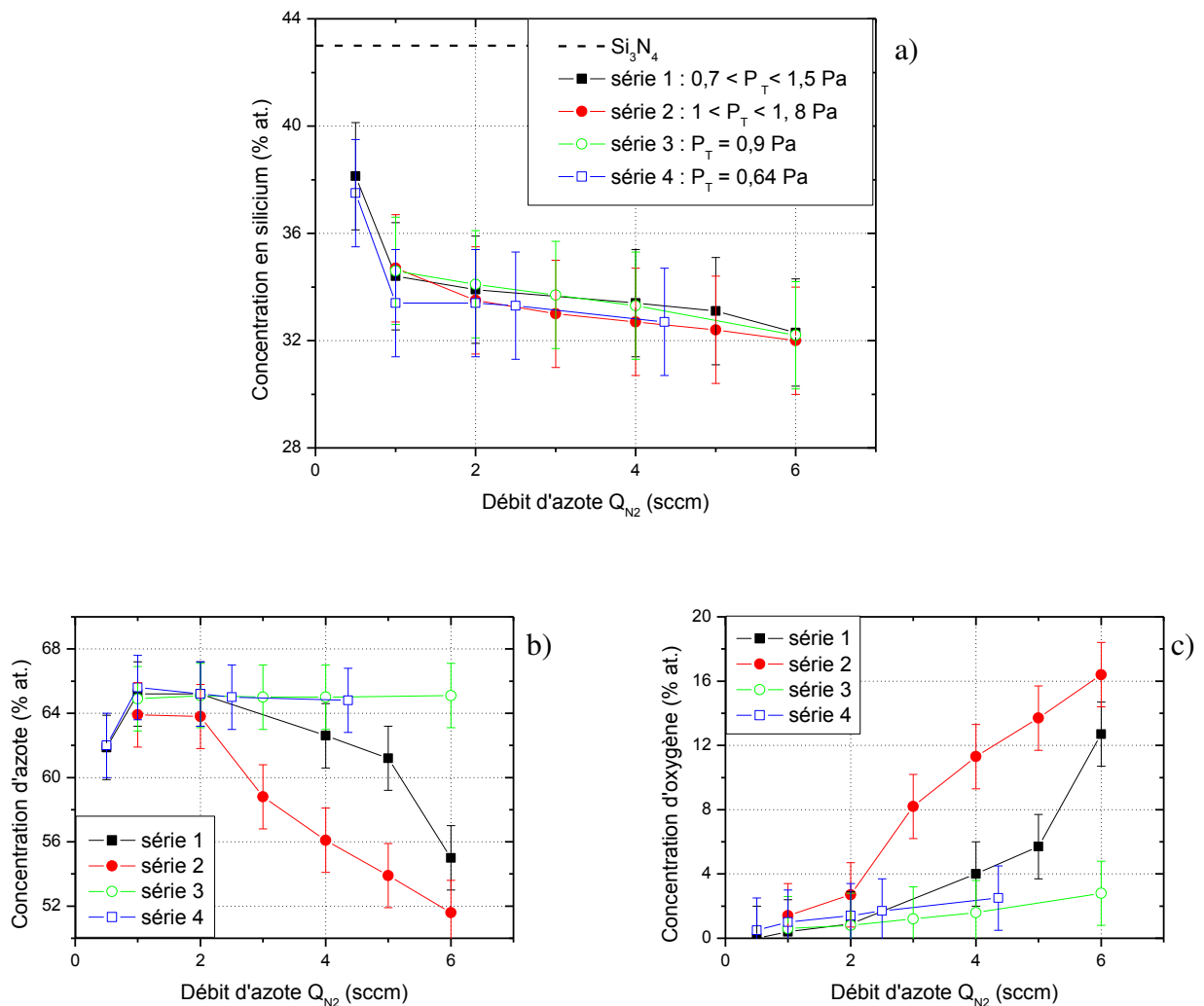


Figure 2.3 : Composition chimique des films SiN_y , en fonction du débit d'azote : concentration atomique en a) silicium, b) azote et c) oxygène.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les films réalisés dans les conditions des séries 1 à 4 sont tous sous stœchiométriques en silicium avec 32 à 38 % at. (Figure 2.3 a). Pour un faible débit d'azote de 0,5 sccm, la composition en silicium dans le film se rapproche de celle de Si_3N_4 avec 38

% at. Pour des débits d'azote supérieurs à 0,5 sccm, la concentration en Si reste quasiment constante, proche de 33% at.

En revanche, l'augmentation du débit d'azote au delà de 0,5 sccm laisse apparaître deux catégories de films. Dès lors que les films sont réalisés selon les séries à pression totale constante soit 0,64 Pa, soit 0,9 Pa (séries 3 et 4), ils présentent tous des compositions en azote constantes et proches de 65 % at. (Figure 2.3 b) associés à un très faible taux d'oxygène 1 à 2 % at. (Figure 2.3 c). Par ailleurs, pour les séries utilisant une pression totale variable soit 0,7 à 1,5 Pa et 1 à 1,8 Pa (série 1 et 2), les films voient les concentrations atomiques en azote diminuer de 65 % à 52 % (Figure 2.3 b) au profit d'une augmentation surprenante de la concentration atomique en oxygène de 1 à 16 % (Figure 2.3 c). Si quelques % at. d'oxygène pour les films des séries 3 et 4 peuvent être considérés comme la limite de détection de l'EDS, en revanche les % at. plus élevés pour les séries 1 et 2 sont significatifs et en quantité non négligeable. En conséquence, le procédé conventionnel de pulvérisation cathodique utilisé ici pour les quatre séries dans lequel le débit d'azote est introduit en continu, permet l'élaboration de nitrure de silicium dans une fenêtre de débit d'azote très étroite et inférieure à $Q_{\text{N}_2} = 1$ sccm. Ce même procédé avec des débits plus élevés d'azote semble favoriser la formation de films d'oxynitrides de silicium SiO_xN_y avec possibilité d'ajuster les valeurs de x et y.

La présence surprenante d'oxygène peut avoir diverses origines. D'après différentes études publiées [18,73], elle peut être due :

- aux résidus de vapeur d'eau restés dans l'enceinte de pulvérisation (la décomposition de cette vapeur d'eau est favorisée lors de l'augmentation de la pression totale),
- à une contamination par l'air des lignes de gaz (plus le débit de gaz injecté est important, plus la contamination est importante).
- incorporation de l'oxygène due à la microstructure poreuse.

Sachant que l'enthalpie de formation de SiO_x (-910 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [74]) est plus importante que celle de SiN_y (-820 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [75]), on peut supposer que même une très faible quantité d'oxygène favorisera la formation de SiO_x .

- Morphologie

La morphologie des couches minces déposées sur silicium a été observée par microscopie électronique à balayage. La figure 2.4 représente deux fractographies transverses de la série 1. La première image (a) présente l'échantillon se rapprochant le plus de la stœchiométrie de Si_3N_4 et n'ayant pas d'oxygène. La deuxième (b) est un échantillon ayant plus de 12% at. d'oxygène.

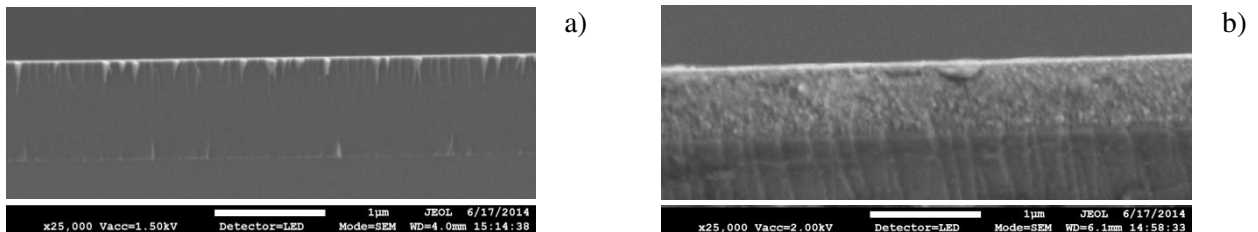


Figure 2.4 : Vues en coupe par micrographie MEB des films SiN_y de la série 1 déposés sur silicium

a) $Q_{\text{N}_2} = 0,5$ sccm et b) $Q_{\text{N}_2} = 6$ sccm.

Le film de SiN_y élaboré à faible débit d'azote (Figure 2.4 a) se montre dense, sans porosité. De fines fractures sont visibles sur la couche de SiN_y au niveau de ses interfaces Si- SiN_y et SiN_y -air. En revanche, le film de SiN_y élaboré à plus haut débit d'azote (Figure 2.4 b) se trouve quand à lui poreux. L'augmentation du débit d'azote dans l'enceinte de pulvérisation favorise la formation de porosités dans les films minces de SiN_y . Il est donc fort possible que l'augmentation du taux d'oxygène relevé par les mesures EDS des films provienne de ces porosités de plus en plus présentes lorsque le débit d'azote et la pression totale augmentent.

- Propriétés optiques

Les propriétés optiques (indice de réfraction et band gap optique) ont été obtenues grâce aux mesures de transmission des différents échantillons. L'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel et la "band gap" optique par la loi de Tauc (cf. chap. I, § 3.3.2 et § 3.3.3). En annexe 1 sont représentées les mesures en transmission ainsi que l'indice de réfraction des échantillons de la série 1 en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de transmission et les indices de réfraction sont mesurés et calculés tous les nm.

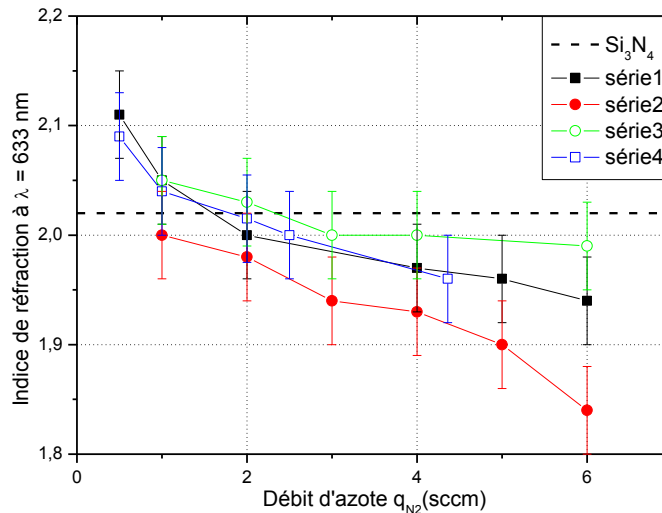


Figure 2.5 : Evolution de l'indice de réfraction à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en fonction du débit d'azote.

La figure 2.5 montre que quelle que soit la série, l'augmentation du débit d'azote induit une diminution de l'indice de réfraction à 633 nm pour les films déposés sur quartz. Cette diminution d'indice, de 2,11 pour le plus élevé à 1,86 pour le plus faible, semble être corrélée à l'augmentation de la teneur en oxygène. Même les films des séries 3 et 4, pour lesquels la teneur en oxygène pouvait apparaître comme négligeable, présentent cette diminution de l'indice de réfraction de 2,1 à 1,96.

Par conséquent, tous les films renfermant une quantité d'oxygène non négligeable (de l'ordre du pourcentage atomique) ont leur indice de réfraction affecté, à l'exception des films réalisés à $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$. Sachant que l'indice de réfraction du Si_3N_4 amorphe à 633 nm est de 2,02 [76,77], il est possible d'identifier les films ayant des teneurs en oxygène inférieures à 1%, à des films de nitrure

de silicium type Si_3N_4 . En revanche, pour les autres films ayant des teneurs en oxygène supérieures à 1%, il est réaliste de les envisager comme des mélanges, soit de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium d'indice plus faible que celui du Si_3N_4 , soit de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium d'indice de réfraction égal à 1,46 [69,76].

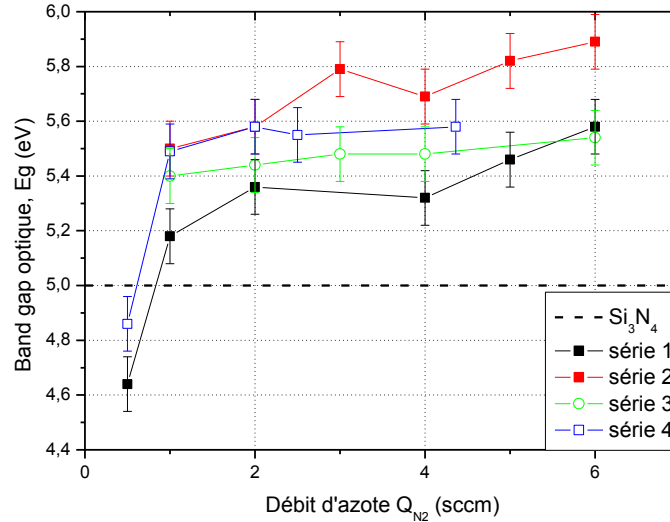


Figure 2.6 : Evolution de la bande gap optique indirecte en fonction du débit d'azote.

La figure 2.6 présente quelle que soit la série, une situation inverse à la précédente avec une augmentation de la bande gap optique lors de l'augmentation du débit d'azote. Cette augmentation de E_g de 4,6 eV pour la plus faible à 5,9 eV pour la plus élevée peut être également corrélée à l'augmentation de la concentration en oxygène. Les films ayant une teneur en oxygène inférieure à 1% ont tendance à présenter une bande gap proche de celle du Si_3N_4 égale à 5 eV [25,69]. En revanche pour les concentrations plus importantes, les films voient leur band gap augmenter. Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une évolution liée à une loi des mélanges (le band gap optique du $\text{SiO}_2 = 9$ eV [69]).

La figure 2.7 représente l'évolution de l'indice de réfraction et la composition chimique de la série 1 en fonction du débit d'azote injecté dans l'enceinte de pulvérisation. D'après les mesures EDS, en injectant uniquement comme gaz réactif l'azote, nos échantillons élaborés sont des oxynitrides de silicium et non des nitrures de silicium comme souhaité. Les couches minces d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y réalisées dans la série 1, présentent des compositions qui varient de $0 < x < 0,39$ et $1,89 > y > 1,62$. La stoechiométrie du nitrure de silicium étant égale à $\text{SiN}_{1,33}$, les échantillons sont sous-stoechiométriques en silicium. De plus, la diminution de l'indice de réfraction est sûrement corrélée à l'augmentation de l'oxygène présent dans les couches minces. Afin de confirmer cette hypothèse, des calculs théoriques seront exposés à la fin de ce chapitre pour mieux comprendre comment peuvent s'insérer ces atomes (azote et oxygène) dans la structure de nos films. Ces calculs permettront aussi de pouvoir appréhender l'indice de réfraction de nos films et leurs compositions chimiques.

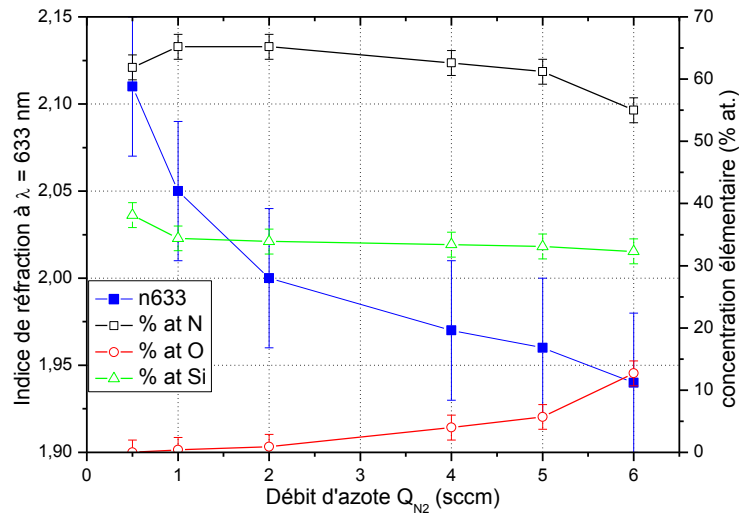


Figure 2.7 : Evolution de l'indice de réfraction à $\lambda = 633$ nm et de la composition chimique en fonction du débit d'azote pour la série 1.

2.2. Etude de la tension BIAS

2.2.1. Procédé d'élaboration

- Conditions de dépôt

La tension d'auto-polarisation du porte-substrat varie de 0 à - 200 V. Le but est de savoir si les propriétés optiques des films minces peuvent être améliorées par cette technique. Pour cette série, les conditions de pulvérisation sont celles utilisées pour élaborer l'échantillon de la série 1 avec un débit d'azote de 1 sccm (en résumé : $P = 50$ W, $Q_{Ar} = 3$ sccm, $Q_{N_2} = 1$ sccm). Ces conditions ont été choisies car ce sont celles qui permettaient d'élaborer l'échantillon avec l'indice de réfraction le plus élevé. En effet, lors de l'élaboration de cette série avec une tension BIAS, les échantillons avec des débits d'azote inférieurs à 1 sccm n'avaient pas encore été réalisés et caractérisés.

- Vitesse de dépôt

L'influence de la tension BIAS sur la vitesse de dépôt est représentée dans la figure 2.8. Au dessus d'une tension BIAS de 50 V, on observe une densification des couches minces parallèlement à une diminution de la vitesse de dépôt. Pour une tension BIAS trop forte (supérieur à 150V) une re-pulvérisation du matériau déposé est observable. Cette re-pulvérisation devient majoritaire pour l'échantillon préparé avec une tension de 200V où une forte diminution de la vitesse de dépôt est mesurée (de 400 à 260 nm.h^{-1}).

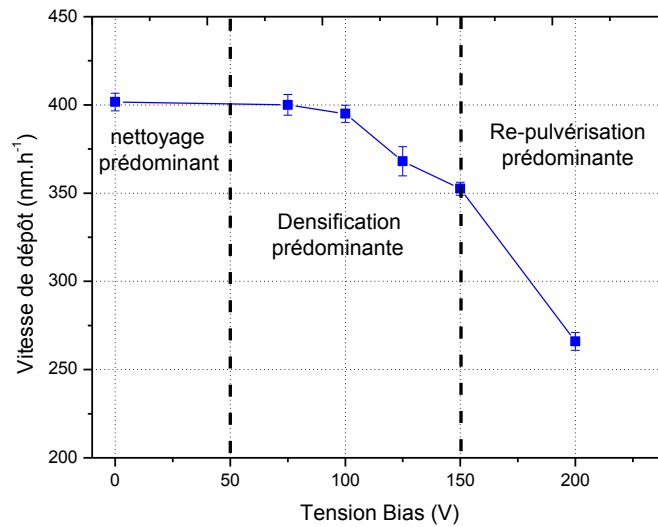


Figure 2.8 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension BIAS appliquée au substrat.

En résumé, trois phénomènes se produisent lorsque la tension BIAS augmente :

- à faible tension BIAS (jusqu'à environ 50 V), la faible énergie des ions arrivant sur le substrat, lors de la croissance de la couche, provoque un simple nettoyage par désorption de particules de gaz ayant été adsorbées,
- pour des tensions BIAS entre 50 et 150 V, la densification du film est favorisée avec une faible baisse de la vitesse de dépôt,
- au delà de 150 V de tension BIAS, les ions Ar^+ , plus énergétiques, produisent la re-pulvérisation du film déposé.

En réalité, ces trois phénomènes se produisent simultanément mais à des proportions différentes selon l'énergie des ions fixés par la tension BIAS appliquée [17,78].

2.2.2. Caractérisations

- Composition chimique & propriétés optiques

L'influence de la tension BIAS sur la composition chimique et les propriétés optiques est représentée sur la figure 2.9. Malgré une nette influence de cette tension sur la vitesse de dépôt, la composition et les propriétés optiques des films ne changent quasiment pas.

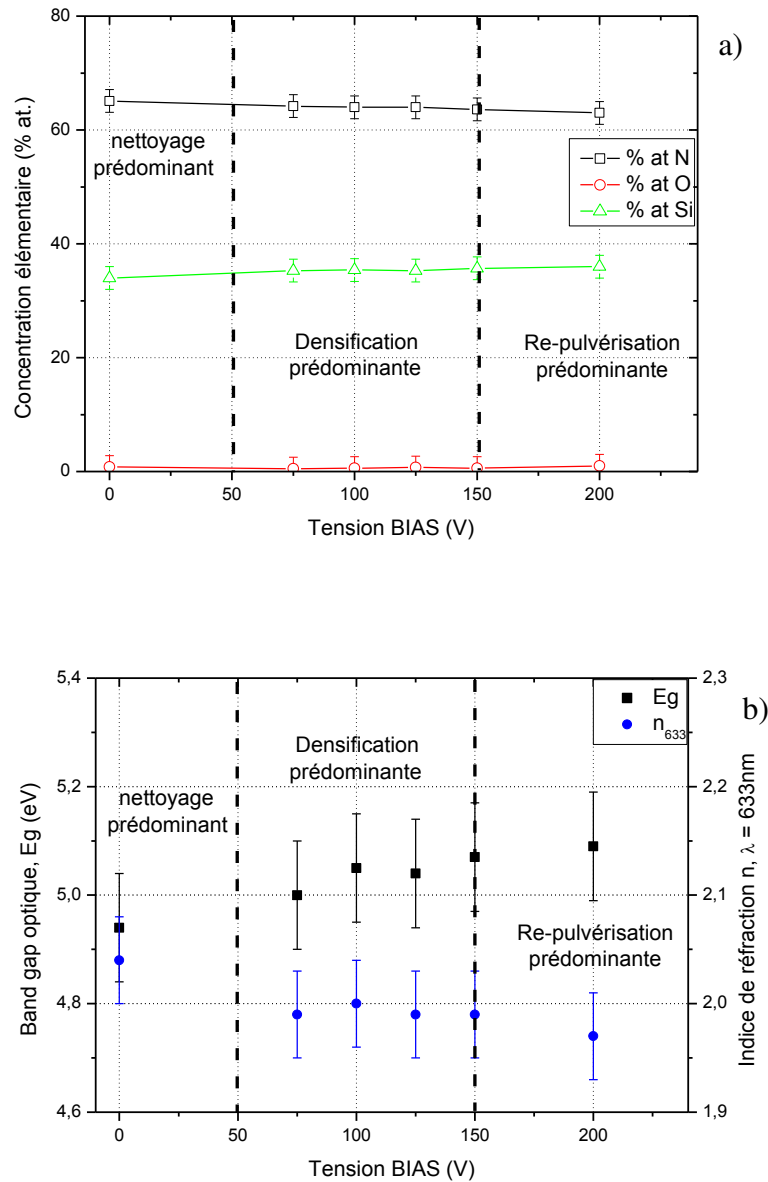


Figure 2.9 : Evolution a) de la composition chimique et b) de la band gap et de l'indice de réfraction en fonction de la tension BIAS appliquée au substrat.

Une augmentation de la tension BIAS provoque une très faible augmentation de la concentration atomique de silicium et d'oxygène tout en diminuant celle de l'azote dans les films minces (Figure 2.9 a). Cette faible augmentation de la concentration atomique d'oxygène peut être corrélée à la faible augmentation de 4,96 à 5,09eV de la band gap optique et à la faible diminution de 2,04 à 1,97 de l'indice de réfraction (Figure 2.9 b) observées pour ces films.

Finalement, ces résultats révèlent trois populations de films :

- une tension BIAS faible ou inexistante donne des films de SiN_y sans oxygène, avec un indice de réfraction proche de 2,04 et un band gap optique de 4,96 eV,
- une tension BIAS comprise entre 50 et 150 V rend les films plus denses avec des propriétés optiques stables dont l'indice de réfraction est proche de 2 et une band gap optique voisine de 5,05 eV,
- une tension BIAS plus élevée semble incorporer peu d'oxygène (< 1 % at.) lors de la re-pulvérisation et dégrade légèrement les propriétés optiques des films.

En conclusion, la tension BIAS a plutôt un effet négatif sur les propriétés optiques recherchées pour l'application d'un revêtement antireflet. La suite de cette étude portera donc sur les films réalisés sans appliquer une tension BIAS lors de leur élaboration.

2.3. Etude de l'épaisseur

- Conditions de dépôt

Le but est d'étudier le comportement des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Le temps de dépôt a donc été changé. Pour cette série, les conditions de dépôt ont été choisies afin d'obtenir le film ayant les meilleures caractéristiques optiques pour réaliser des multicouches antireflets. En procédé conventionnel, ces conditions pour le film de SiN_y sont donc les suivantes : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$. Elles correspondent au film de la série 1 avec un débit d'azote de 0,5 sccm La vitesse de dépôt est de 440 nm.h^{-1} et sa composition correspond à $\text{SiN}_{1,62}$ (film sans oxygène).

- Propriétés optiques

La figure 2.10 montre les différents spectres de transmission dans les longueurs d'onde du visible suivant l'épaisseur de l'échantillon. Diminuer l'épaisseur du film mince permet de décaler le seuil d'absorption vers les longueurs d'onde de l'ultra-violet. D'après ces travaux [79,80], le décalage du seuil d'absorption vers les longueurs d'onde élevées lors de l'augmentation de l'épaisseur peut être attribuée à une amélioration de la cristallisation du film provoquant l'augmentation de l'absorption de celui-ci.

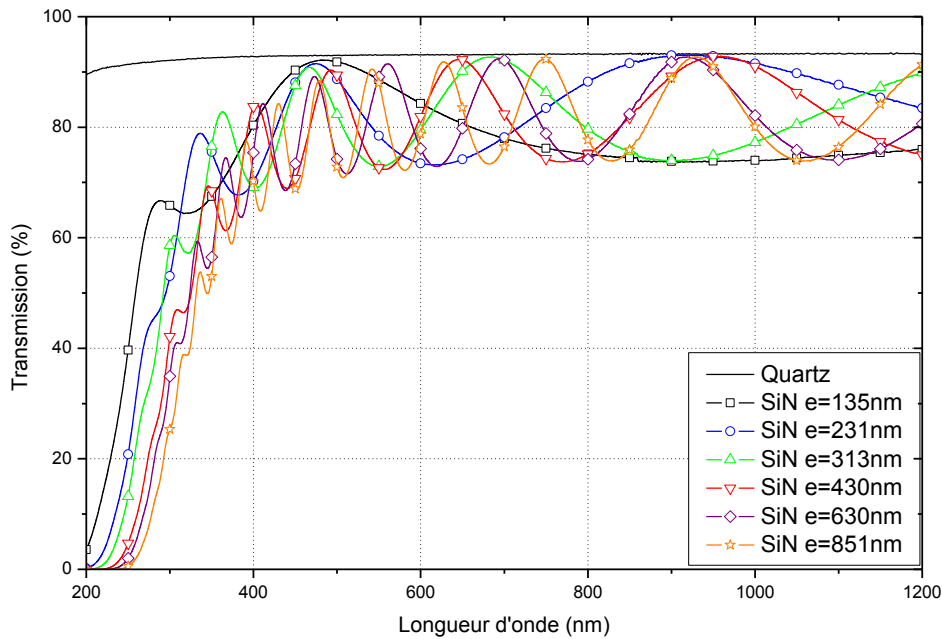


Figure 2.10 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible-proche IR pour les différentes épaisseurs des films de $\text{SiN}_{1.62}$.

L'évolution des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur du film mince de SiN_y est représentée dans la figure 2.11. Cette influence est très faible sur l'indice de réfraction, ce qui est souhaitable pour réaliser ensuite des multicouches antireflets. En effet dans ces multicouches, l'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à une ou deux centaines de nanomètres. En revanche, la band gap optique diminue de 5,64 eV pour les faibles épaisseurs à environ 5,05 eV pour les épaisseurs les plus importantes. La band gap optique étant déterminée grâce au spectre d'absorption du film, le décalage du seuil d'absorption vers les hautes longueurs d'onde pour les films épais abaisse leur band gap optique.

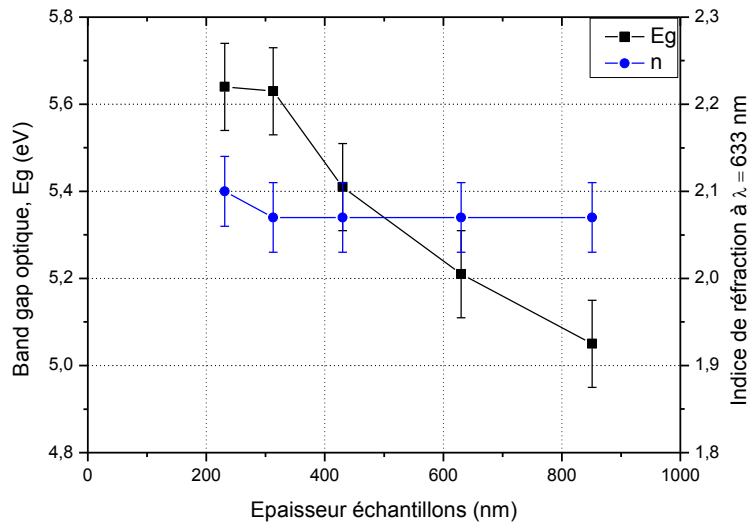


Figure 2.11 : Evolution de l'indice de réfraction et de la band gap en fonction de l'épaisseur du film mince de SiN_y .

L'étude des propriétés des films minces de SiN_y élaborés en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel a permis de déterminer les meilleures conditions de pulvérisation conventionnel pour former un film mince ayant le plus haut indice de réfraction possible tout en restant transparent. Les conditions de pulvérisation retenues pour la couche mince de SiN_y sont : $P = 50$ W, $Q_{\text{Ar}} = 3$ sccm, $Q_{\text{N}_2} = 0,5$ sccm et $P_T = 0,7$ Pa. Dans ces conditions, le film présente un indice de réfraction de 2,07. Cette couche mince servira à essayer d'élaborer des multicouches antireflets performantes en pulvérisation cathodique par procédé conventionnel.

3. Elaboration et caractérisation des films SiN_y en mode gaz pulsé

Après avoir étudié les caractéristiques des couches minces obtenues en procédé conventionnel, d'autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron avec le procédé RGPP pour essayer d'améliorer et de comparer les propriétés des films minces de SiN_y en fonction des conditions de dépôt. Ce procédé de pulvérisation permet d'introduire les gaz réactifs de manière pulsée alors que les gaz sont introduits de manière constante et continue dans le temps, pour le procédé conventionnel. Il permettra de mieux contrôler la quantité de gaz réactif introduite dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt.

3.1. Procédés d'élaboration RGPP

Les dépôts sont réalisés sur silicium et sur quartz pour une épaisseur de référence d'environ 700 nm. Sachant que la pulvérisation cathodique en procédé RGPP permet de mieux contrôler la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte, les caractéristiques des films minces de nitrure de silicium pourraient être améliorées.

Tous les essais en procédé RGPP ont été réalisés avec un signal de forme exponentielle comme représenté sur la figure 2.12, une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de $Q_{\text{Ar}}=3\text{sccm}$. Le choix d'utiliser le signal exponentiel a été effectué après quelques recherches et réflexions car c'est le signal le plus polyvalent. En effet, il permet de choisir de nombreux créneaux d'introduction de gaz réactif compris entre le créneau carré et triangulaire en changeant simplement l'un de ses paramètres, en particulier τ_{mou} et τ_{des} .

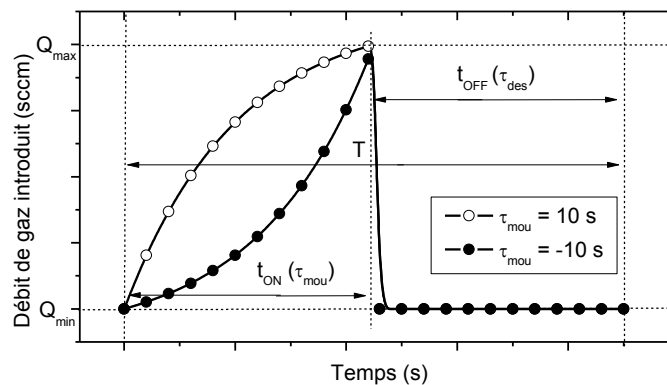


Figure 2.12 : Forme du signal exponentiel utilisée en procédé RGPP.

Le signal exponentiel possédant plusieurs paramètres, il faut choisir sa période (T) avec le temps d'injection (t_{ON}) et le temps de coupure (t_{OFF}) puis les temps d'augmentation et de diminution du débit de gaz (τ_{mou} et τ_{des}) et enfin les débits minimum et maximum de gaz injecté (Q_{min} et Q_{max}). Pour les différentes séries, les paramètres inchangés sont la période $T = 45$ s et le temps de descente $\tau_{\text{des}} = 0,1$ s, L'influence des autres paramètres a donc été étudiée.

3.2. Etude du débit maximum d'azote ($Q_{\text{N}_2,\text{max}}$)

3.2.1. Procédé d'élaboration

- Conditions de dépôt

Dans ces deux premières séries, l'étude se fait en changeant le débit d'azote maximum injecté dans l'enceinte de pulvérisation suivant deux temps $\tau_{\text{mou}} = 10$ s et -10 s. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 2.3.

Nom	Paramètres temporels (s)		Débit azote (sccm)
Procédé conventionnel			Q_{N_2} constant
RGPP 1	T = 45 $t_{ON} = 20$	$\tau_{mou} = 10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 0,75, 1 \text{ et } 1,5$ $Q_{N_2,min} = 0,3$
RGPP 2	T = 45 $t_{ON} = 20$	$\tau_{mou} = -10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 0,75, 1 \text{ et } 1,5$ $Q_{N_2,min} = 0,3$

Tableau 2.3 : Paramètres du signal exponentiel pour les dépôts réalisés à débit maximum variable, comparés au procédé conventionnel.

La figure 2.13 représente la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte. L'augmentation du débit d'azote maximum $Q_{N_2,max}$ augmente la quantité d'azote introduite par période dans l'enceinte de pulvérisation. De plus, il apparaît que diminuer le τ_{mou} du signal exponentiel permet de diminuer la quantité d'azote introduite par période lors du dépôt (RGPP 2 comparé au RGPP 1).

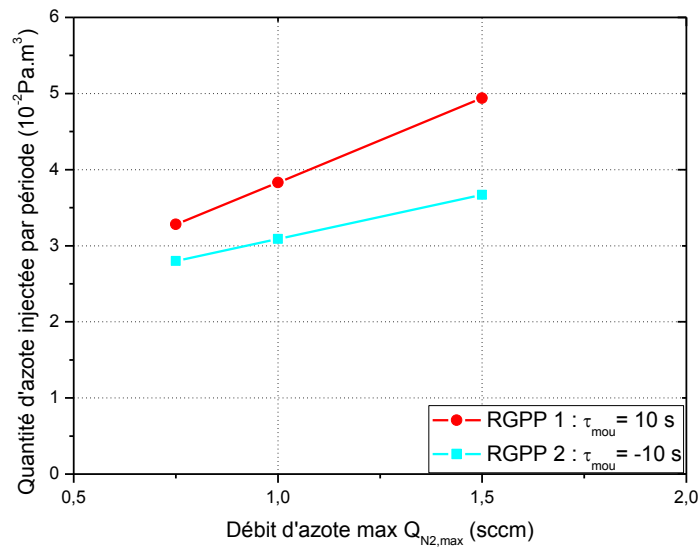


Figure 2.13 : Evolution de la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation pour les séries RGPP 1 et 2.

- vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt en fonction du débit maximum d'azote injecté dans l'enceinte de pulvérisation est représentée dans la figure 2.14. L'augmentation du débit $Q_{N_2,max}$ diminue la vitesse de dépôt des films minces et la diminution de τ_{mou} augmente la vitesse de dépôt. La vitesse de dépôt des films élaborés en RGPP (RGPP 1 et RGPP 2) est plus importante que celle des films élaborés en procédé conventionnel. Cela vient du fait que la quantité totale d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation lors du procédé RGPP est plus faible que lors du procédé conventionnel. De la même manière, diminuer le τ_{mou} (RGPP 2 comparé au RGPP 1) du signal exponentiel permet de diminuer la quantité d'azote introduite lors du dépôt et donc d'augmenter la vitesse de dépôt.

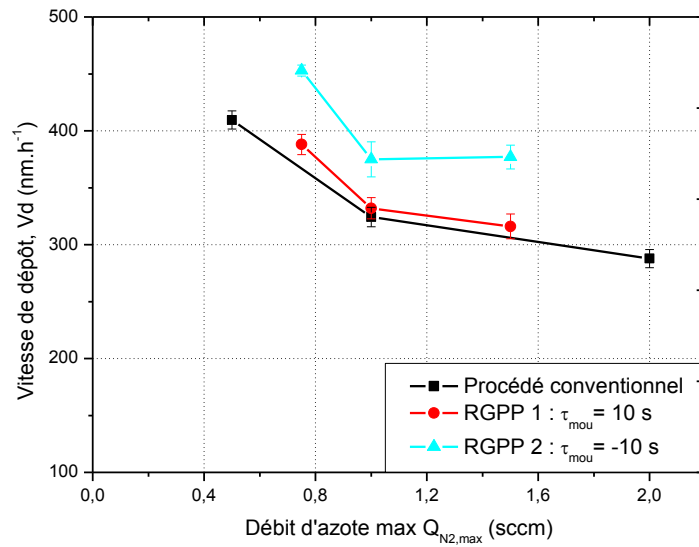


Figure 2.14 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation, comparée à celle obtenue en procédé conventionnel.

3.2.2. Caractérisations

- Composition chimique

La figure 2.15 présente l'évolution des concentrations atomiques en silicium et en azote dans les films SiN_y pour différents procédés en fonction du débit d'azote introduit. Les compositions atomiques des films restent proches de 40 % at. de silicium (Figure 2.16 a) et 60 % at. d'azote (Figure 2.16 b) pour les procédés RGPP. Il apparaît donc quelques changements notables et intéressants par rapport aux films élaborés par procédé conventionnel qui eux sont plutôt de l'ordre de 36 % at. de Si et 64 % at. de N. De plus, de manière systématique avec la baisse du τ_{mou} , la teneur en azote diminue et la teneur en silicium augmente. Les valeurs obtenues pour $\tau_{mou} = -10$ s, sont de l'ordre de 58 % at. d'azote et 42 % at. de silicium s'approchant de celle du Si_3N_4 (57 % at. N et 43 % at. Si). Cette diminution du τ_{mou} permet de diminuer la quantité d'azote injectée par cycle afin d'ajuster la teneur en azote dans les films. Comparé au procédé conventionnel, le procédé RGPP 2 permet une amélioration de la stœchiométrie des films de nitrure de silicium et ceci surtout pour les débits d'azote maximum utilisés de 0,75 et 1 sccm.

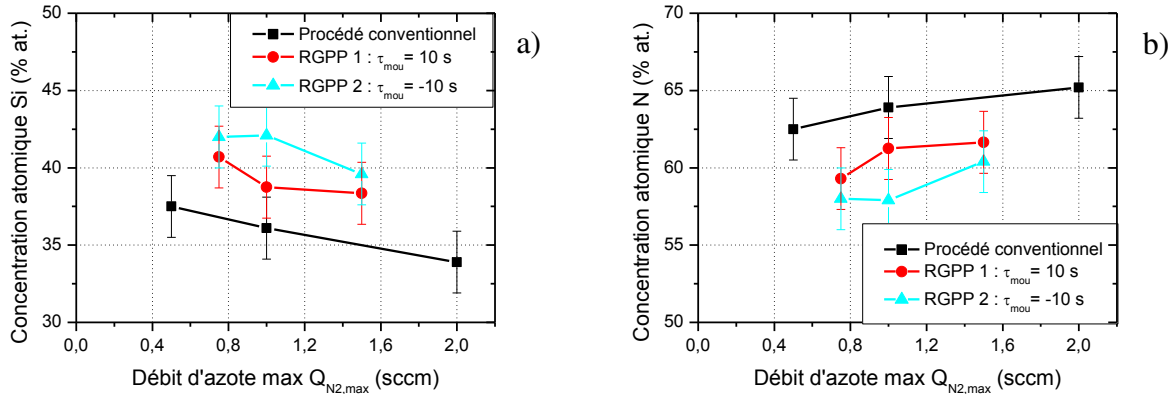


Figure 2.15 : Evolution de la concentration atomique a) de silicium et b) d'azote en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation, lors des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

- Propriétés optiques

La figure 2.16 montre différents spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde obtenus en procédé conventionnel et RGPP. Dès l'instant où l'on diminue le débit d'azote que ce soit en procédé conventionnel ou RGPP, le seuil d'absorption du film augmente vers les grandes longueurs d'onde, et la transmission des films diminue, ce qui est dû à une absorption plus grande. Cette absorption est plus importante pour les films élaborés en RGPP avec une faible quantité d'azote injecté ($\tau_{\text{mou}} = -10$ s). L'absorption peut être reliée à la teneur en silicium présent dans les films de SiN_y . Plus celle-ci sera importante, plus l'absorption le sera aussi. Cette augmentation de l'absorption jouera un rôle important dans la transparence des films de SiN_y .

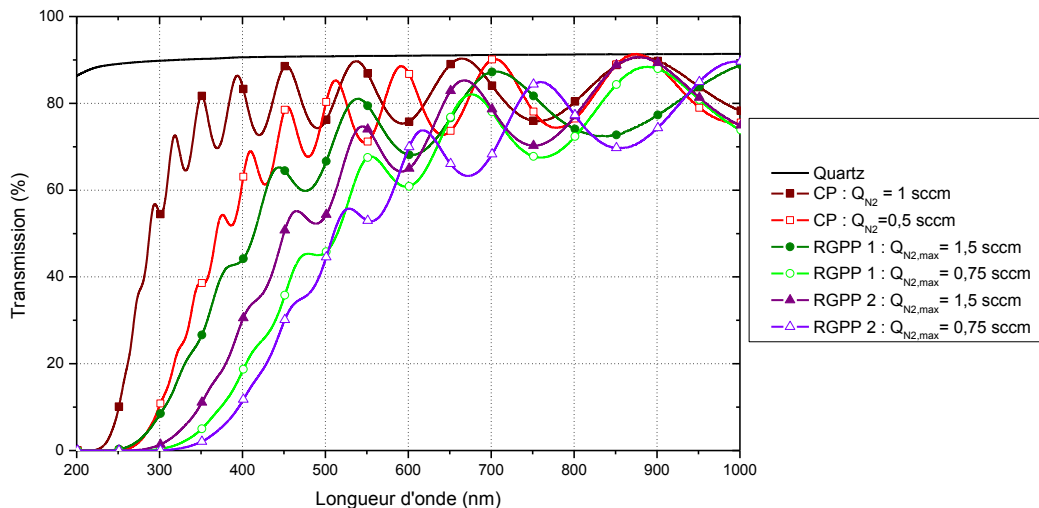


Figure 2.16 : Evolution du spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

L'influence du débit maximum d'azote, introduit dans l'enceinte de pulvérisation, sur l'indice de réfraction à 633 nm et la band gap optique est représentée respectivement dans les figures 2.17 et 2.18. La diminution du débit $Q_{\text{N}_2, \text{max}}$ pour les films RGPP permet d'augmenter l'indice de réfraction de 2,13 à 2,23 (cf. figure 2.8). Le procédé RGPP est donc intéressant pour augmenter l'indice de réfraction comparé au procédé conventionnel où l'indice de réfraction le plus important est de 2,11. De plus, l'indice de réfraction a tendance à être plus élevé pour les films avec un $\tau_{\text{mou}} = -10$ s (RGPP 2). La situation de la band gap optique est inverse à celle de l'indice de réfraction avec une diminution de 4,5 à 4 eV pour les procédés RGPP tandis qu'en procédé conventionnel elle est autour de 5 eV (cf. figure 2.9). Cette augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la band gap semblent se corrélérer à l'augmentation de la teneur en silicium dans les films.

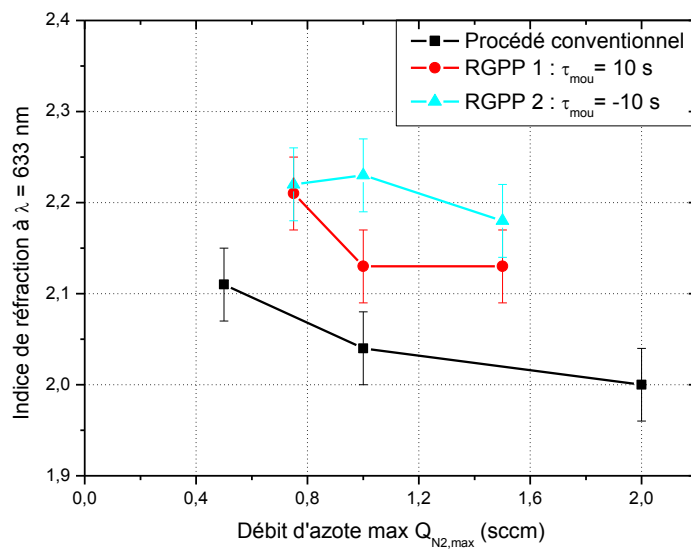


Figure 2.17 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation lors des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

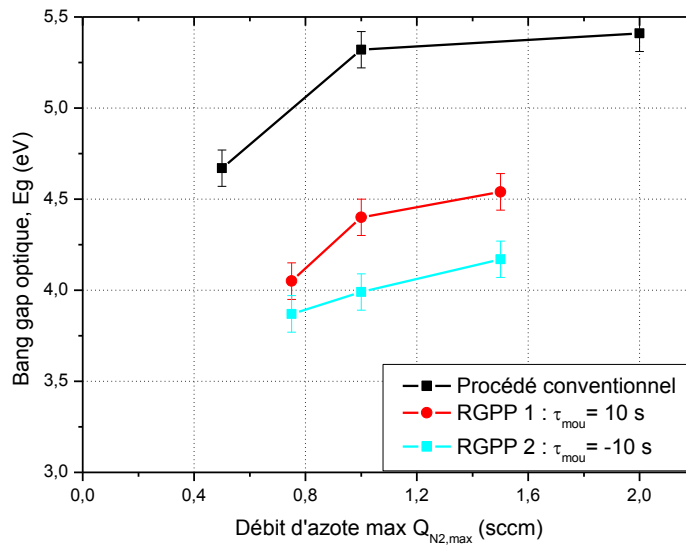


Figure 2.18 : Evolution de la band gap optique en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

3.3. Etude du temps d'injection d'azote (t_{ON})

3.3.1. Procédé d'élaboration

- Conditions de dépôt

Dans deux autres séries, l'étude se fait en changeant la durée d'injection du gaz introduit t_{ON} dans l'enceinte de pulvérisation suivant un temps $\tau_{mou} = 10$ s et deux débits minimum $Q_{N_2,min} = 0,3$ et $0,2$ sccm. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 2.4.

Nom	Paramètres temporels (s)		Débit azote (sccm)
Procédé conventionnel			Q_{N_2} constant = 1
RGPP 3	T = 45 $t_{ON} = 10, 20, 30$ et 40	$\tau_{mou} = 10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 1$ $Q_{N_2,min} = 0,3$
RGPP 4	T = 45 $t_{ON} = 10, 20, 30$ et 40	$\tau_{mou} = 10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 1$ $Q_{N_2,min} = 0,2$

Tableau 2.4 : Paramètres du signal exponentiel pour les dépôts réalisés avec un temps t_{ON} variable, comparés au procédé conventionnel.

La figure 2.19 représente la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte. Un long temps t_{ON} augmente la quantité d'azote introduite par période dans l'enceinte de pulvérisation. De plus, il apparait que diminuer le débit

d'azote minimum $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$ permet de réduire la quantité d'azote introduite par période lors du dépôt (RGPP 3 comparé au RGPP 4).

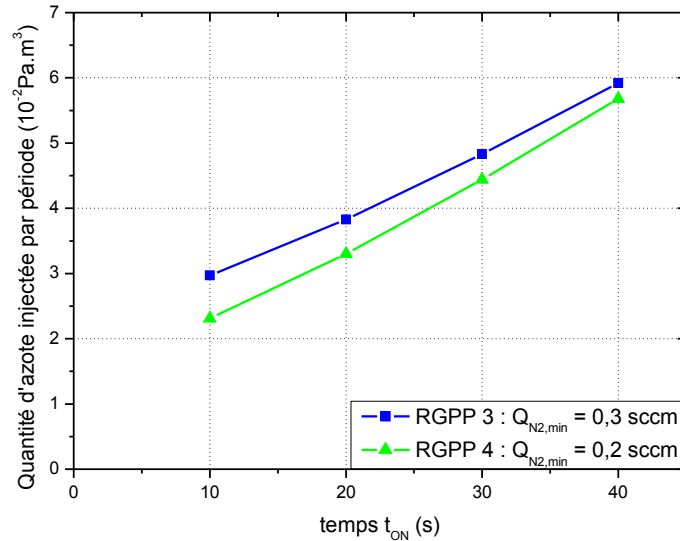


Figure 2.19 : Evolution de la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation séries RGPP 3 et 4.

- Vitesses de dépôt

La vitesse de dépôt tend à diminuer quand le temps d'injection t_{ON} du gaz réactif dans l'enceinte de pulvérisation augmente comme observé dans la figure 2.20. La vitesse de dépôt de la série RGPP 3 élaborée avec un $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$ d'azote de 0,3 sccm diminue d'environ $390 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ à $320 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ se rapprochant ainsi de la vitesse de dépôt de l'échantillon élaboré en procédé conventionnel. La diminution de la vitesse de dépôt de la série RGPP 4 élaborée avec un Q_{min} d'azote de 0,2 sccm est identique (soit environ $70 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$) mais la valeur initiale pour le $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$ est d'environ $430 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ au lieu de $390 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$. Cette diminution de la vitesse de dépôt entre la série 3 et la série 4 provient de la diminution de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation lors de la baisse du débit $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$. De même, la diminution de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation du temps t_{ON} peut être expliquée par l'augmentation de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte.

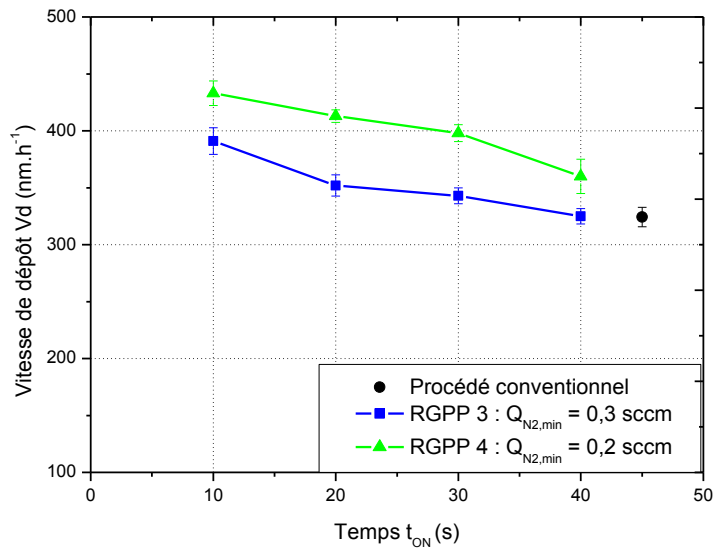


Figure 2.20 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps d'injection du gaz t_{ON} pour deux débits $Q_{N_2,min} = 0,2$ et $0,3$ sccm.

3.3.2. Caractérisations

- Composition chimique

L'influence de la durée d'injection du gaz réactif sur la composition chimique des couches minces est représentée dans la figure 2.21. Diminuer le temps t_{ON} permet de se rapprocher de plus en plus de la stœchiométrie " idéale " d'un film mince de Si_3N_4 . Il apparait que la composition chimique des échantillons élaborés en RGPP avec un temps $t_{ON} = 40$ s est très proche de l'échantillon élaboré en conventionnel soit environ 64% at. de N et 36 % at. de Si. En revanche, la diminution du temps t_{ON} permet de diminuer la teneur en azote des films. Le film de la série RGPP 4 élaboré avec un temps $t_{ON} = 10$ s et un débit $Q_{N_2,min} = 0,2$ sccm permet même d'obtenir la stœchiométrie du Si_3N_4 (57% at. de N et 43 % at. de Si).

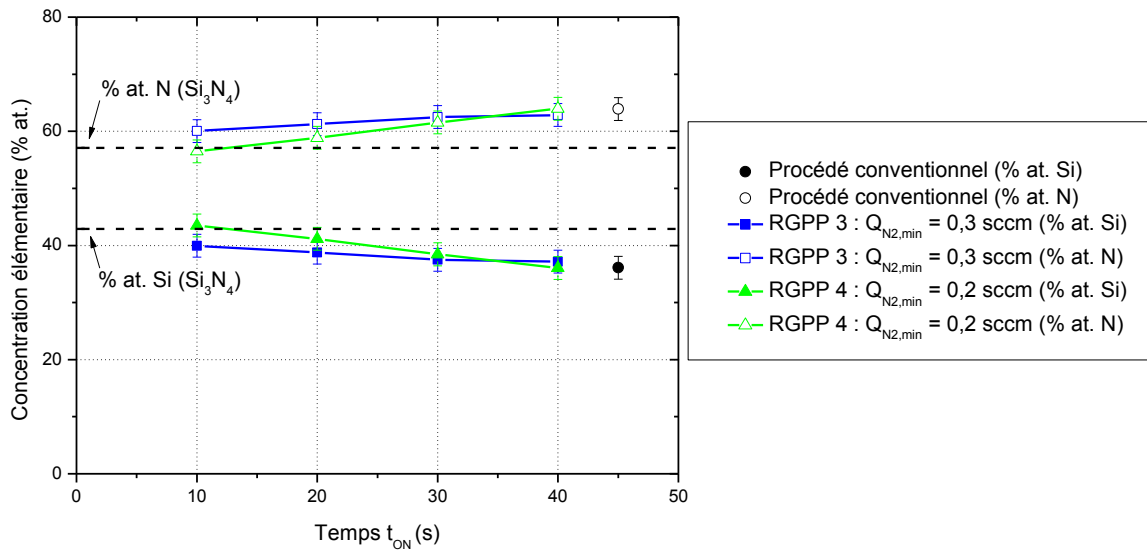


Figure 2.21 : Evolution de la composition chimique des films minces SiN_y élaborés en RGPP en fonction du temps d'injection du gaz t_{ON} .

- Propriétés optiques

La diminution du temps t_{ON} diminue la transmission des films comme observé dans la figure 2.22. Pour les grandes périodes t_{ON} (40 s) des séries RGPP, les spectres de transmission sont très proches de ceux élaborés en procédé conventionnel (cf. figure 2.22 a). En revanche, pour des films RGPP avec un t_{ON} de 10 s, la transmission est plus faible avec un seuil de coupure se rapprochant du domaine du visible (400 nm) pour le film élaboré avec un débit $Q_{N_2, min} = 0,2$ sccm.

La transmission moyenne est calculée à 633 nm pour donner une indication de la transmission générale dans le visible. La figure 2.22 b) représente la transmission moyenne à 633 nm en fonction du temps t_{ON} . Il apparaît une diminution de la transmission moyenne lorsque le temps t_{ON} est réduit. Cette diminution est plus importante pour la série RGPP 4 possédant un $Q_{N_2, min} = 0,2$ sccm. Pour ces films avec les faibles temps t_{ON} , la transmission est en-dessous de 50% à une longueur d'onde de 633 nm. Cette forte diminution de la transmission provient d'une absorption marquée des films, elle-même reliée à l'augmentation de la teneur de silicium. Ces films minces fortement absorbants ne sont plus totalement transparents dans les longueurs d'onde du visible. Ils ne permettront donc pas d'élaborer des multicouches antireflets sur des substrats transparents.

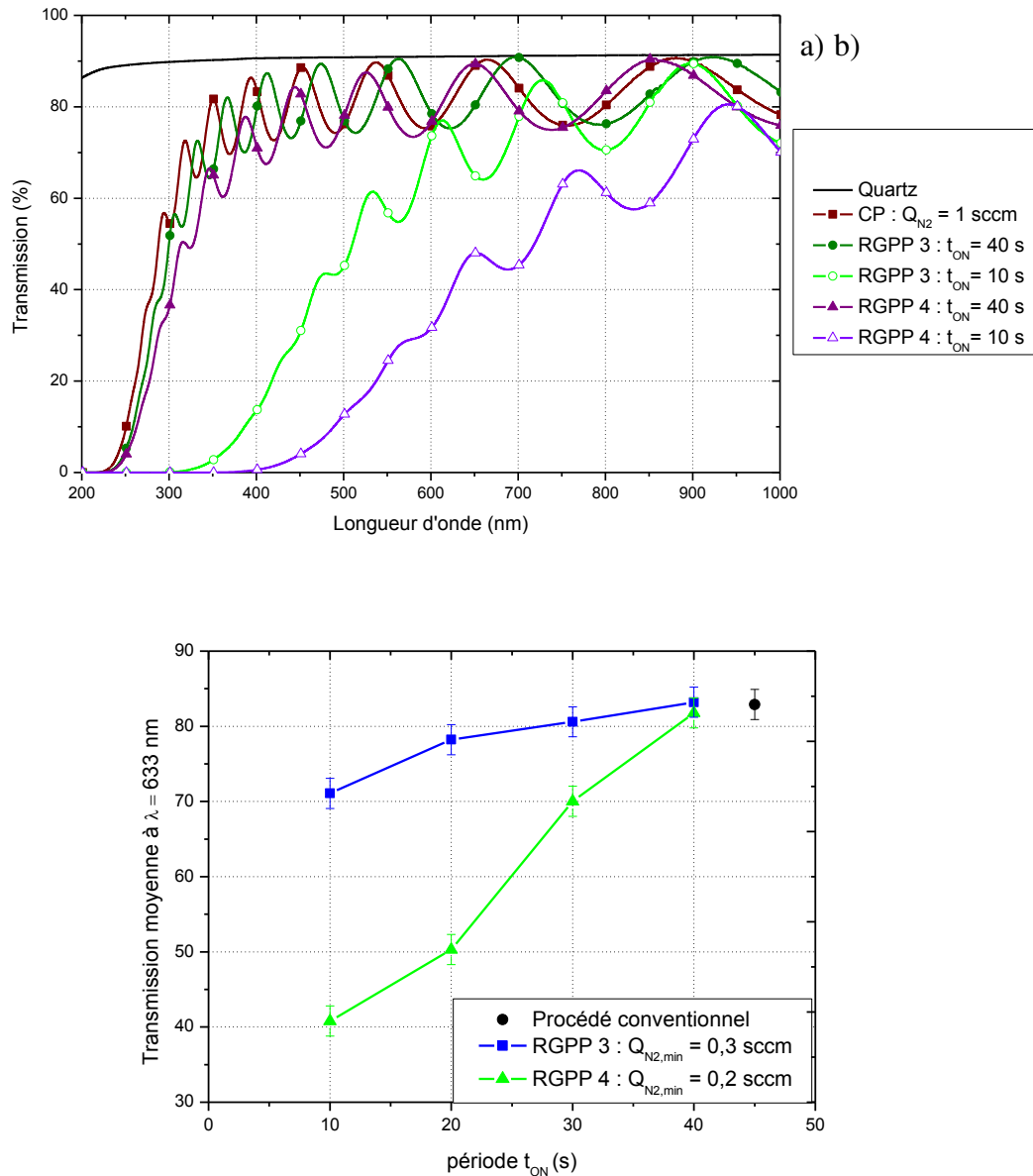


Figure 2.22 : Evolution a) des spectres de transmission et b) de la transmission moyenne à 633 nm en fonction du temps d'injection du gaz t_{ON} .

La figure 2.23 représente l'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm pour différents procédés en fonction du temps d'introduction d'azote. Il apparaît une forte diminution de l'indice de réfraction lors de l'augmentation du temps t_{ON} que ce soit pour la série RGPP 3 ou 4. L'indice de réfraction pour les films RGPP possédant un $t_{ON} = 40$ s est, comme la composition chimique et la transmission, très proche de l'indice de réfraction de l'échantillon élaboré en procédé conventionnel. En revanche, pour les autres temps t_{ON} , les indices de réfraction de la série RGPP 4 ($Q_{N_2, \min} = 0,2$ sccm) sont toujours plus importants que ceux de la série RGPP 3 ($Q_{N_2, \min} = 0,3$ sccm) avec un indice le plus élevé de 2,34 pour la série RGPP 4 contre 2,24 pour la série RGPP 3. L'augmentation de l'indice de réfraction provient de la teneur en silicium croissante dans les films minces qui peut être corrélée avec la diminution de la quantité d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

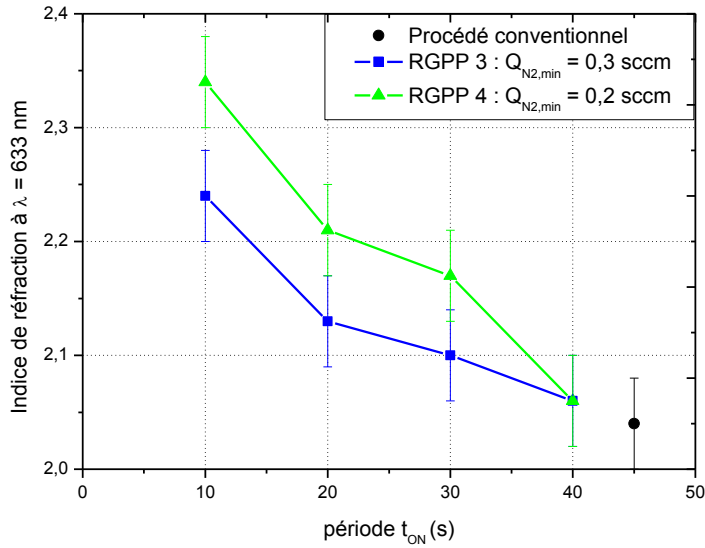


Figure 2.23 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction du temps d'injection du gaz t_{ON} .

L'évolution de la band gap optique pour différents procédés en fonction du temps d'introduction d'azote est représentée dans la figure 2.24. Inversement à l'indice de réfraction, la réduction du temps t_{ON} provoque la diminution de la band gap optique avec une tendance plus marquée pour la série RGPP 4 (5,24 à 3,33 eV) comparé à la série RGPP 3 (5,24 à 3,92 eV). Il apparait, comme précédemment, un rapprochement entre les valeurs de la band gap optique du procédé conventionnel et des séries RGPP avec un $t_{ON} = 40$ s. La diminution du temps t_{ON} provoquant une augmentation du seuil d'absorption dans les grandes longueurs d'onde, la band gap optique diminue. Cette diminution de la band gap provient de l'augmentation de la teneur en silicium dans les films se rapprochant ainsi de la band gap du silicium (Eg indirect Si $\sim 1,5$ eV [69,81]).

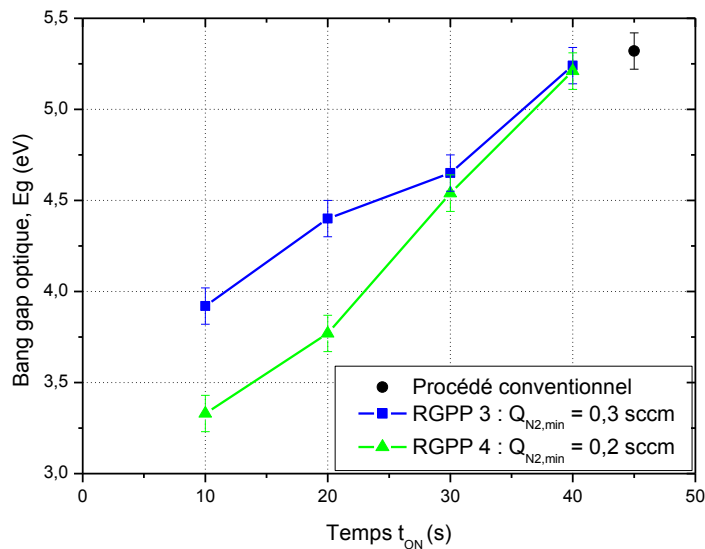


Figure 2.24 : Evolution de la band gap optique en fonction du temps d'injection du gaz t_{ON} .

3.4. Comparaison des différentes séries RGPP

Pour réaliser la comparaison des films des différentes séries RGPP élaborés avec un pulse exponentiel, tous les résultats précédents sont représentés suivant la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation par période (T) calculée à partir de l'équation I-6 (cf. chap. I § 2.4). La figure 2.25 montre donc l'indice de réfraction à 633 nm et la composition chimique des films en fonction de la quantité d'azote injectée par période de tous les échantillons réalisés en pulvérisation cathodique en mode RGPP. Il apparaît que plus la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte est faible, plus la composition chimique des films se rapproche de la stœchiométrie "idéale" du Si_3N_4 et plus l'indice de réfraction a tendance à augmenter. En effet, la baisse de la quantité d'azote injectée permet la diminution de la teneur en azote (de 64 à 57% at.) et une augmentation de la teneur en silicium (de 36 à 43 % at.). La diminution de la quantité d'azote introduite par période va donc permettre d'ajuster la teneur en azote dans les films. L'indice de réfraction étant directement relié à la composition chimique des films, il est possible grâce au procédé RGPP d'obtenir un indice de réfraction des films de SiN_y ajustable (entre 2,04 à 2,34).

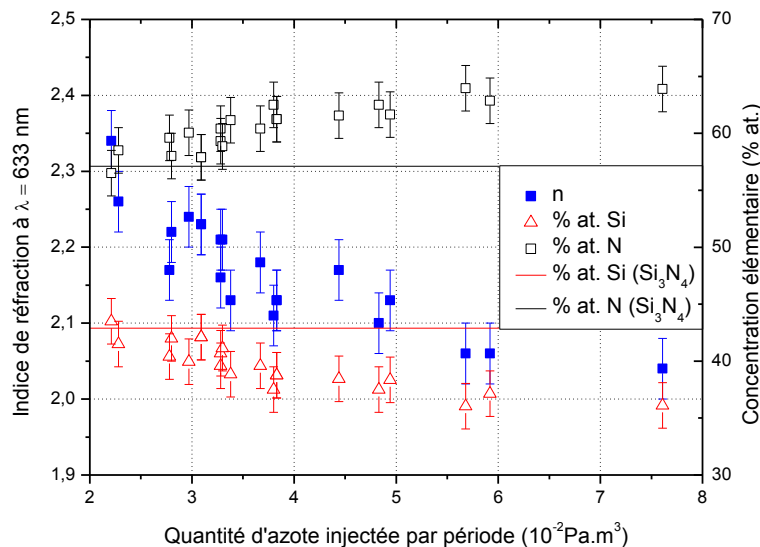


Figure 2.25 : Evolution de l'indice de réfraction et de la composition chimique des films minces de SiN_y élaborés en procédé RGPP en fonction de la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation.

L'influence de la quantité d'azote injectée par période sur l'indice de réfraction et la transmission moyenne à 633 nm est représentée dans la figure 2.26. Comme observé précédemment, diminuer la quantité d'azote introduite par période augmente l'indice de réfraction des films de 2,04 à 2,34 mais diminue la transmission moyenne de 83 à 40%. La transmission moyenne représente la transparence des films. Pour réaliser une multicouche antireflet performante, il faut utiliser une couche transparente avec un indice de réfraction le plus élevé possible et une autre transparente avec un indice de réfraction le plus faible possible. Le procédé RGPP permet d'améliorer l'indice de réfraction des couches de SiN_y en l'augmentant mais dégrade la transmission

de celles-ci. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre ces deux caractéristiques. L'indice de réfraction du film élaboré en procédé conventionnel étant de 2,07, l'intérêt pour les films élaborés en procédé RGPP est d'avoir des indices de réfraction supérieurs à 2,15 (films ayant une quantité d'azote inférieure à $3,5 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$), mais il faudra garder une transmission supérieure à 70% pour pouvoir utiliser ces films.

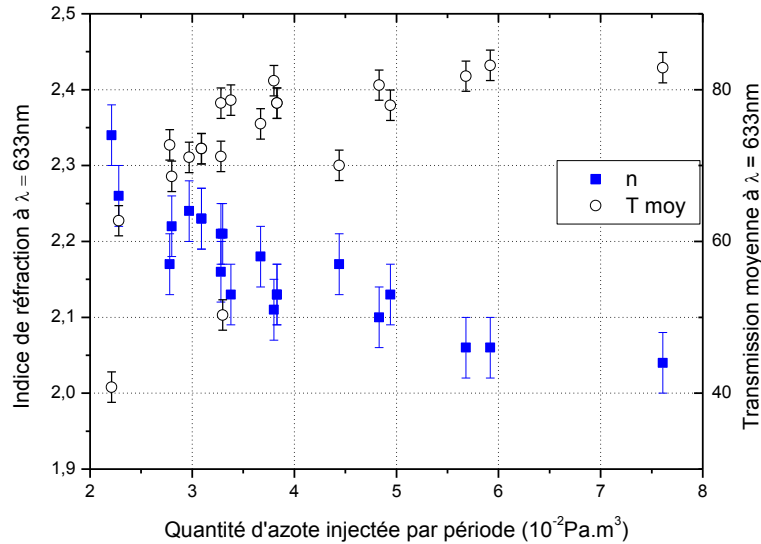


Figure 2.26 : Evolution de l'indice de réfraction et de la transmission moyenne à 633 nm des films de SiN_y élaborés en procédé RGPP en fonction de la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation.

En conclusion, l'étude des propriétés des films minces de SiN_y élaborés en pulvérisation cathodique en procédé RGPP a permis de déterminer les meilleures conditions de pulvérisation pour former un film mince ayant le plus haut indice de réfraction possible. L'amélioration de la stœchiométrie et de l'indice de réfraction des films élaborés en RGPP peut être corrélée au meilleur contrôle de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation comparé au procédé conventionnel. Cependant, le procédé RGPP permet d'augmenter l'indice de réfraction des films de SiN_y mais va diminuer leur transparence. Au final, les conditions de pulvérisation retenues pour la couche mince de SiN_y sont : $T = 45 \text{ s}$, $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$, $\tau_{\text{mou}} = 10 \text{ s}$, $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1 \text{ sccm}$ et $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$. Ces conditions permettront d'élaborer des films ayant un indice de réfraction de 2,24, tout en gardant une transmission moyenne à 633 nm supérieure à 71%. Cette couche mince de SiN_y élaborée par procédé RGPP servira à réaliser des multicouches antireflets plus performantes que celles élaborées en procédé conventionnel.

4. Elaboration et caractérisation des films SiN_y par la technique GLAD

Après avoir examiné les caractéristiques des couches minces obtenues en procédé conventionnel et RGPP, deux autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron par la technique GLAD (cf. chap. I, § 1.3). Lors de l'élaboration des films de SiN_y par la technique GLAD, l'optimisation des films de SiN_y élaborés en procédé RGPP n'ayant pas encore été réalisée, cette technique a été utilisée en injectant le débit de gaz d'azote en continu (procédé CP). Le but de cette étude a donc été d'observer l'impact de la technique GLAD sur les caractéristiques d'un film mince de SiN_y , ainsi que de déterminer une correspondance entre les deux dispositifs GLAD expérimentaux (classique et Moteur).

4.1. Procédés d'élaboration

Comme précédemment, les différents dépôts ont été réalisés sur silicium et sur quartz pour une épaisseur de 700 nm et plus. Sachant que la pulvérisation cathodique par technique GLAD permet d'incliner le substrat par rapport à la cible, les couches minces élaborées devraient être plus colonnaires et plus poreuses.

4.1.1. Paramètres de dépôt

Deux séries de dépôt de SiN sont élaborées par la technique GLAD, une série par la technique GLAD classique et une par la technique appelée GLAD "Moteur" (cf. chap. I, § 2.5).

Dans la première (GLAD classique), le dispositif est un support déposé directement sur le porte-substrat de la machine de pulvérisation. Il est disposé de façon à ce que le centre du substrat soit aligné avec le centre de la source et inclinable manuellement de -90° à $+90^\circ$ tous les 10° .

Dans l'autre technique (GLAD Moteur), l'inclinaison du substrat se fait grâce au porte-substrat motorisé rotatif. Le centre du substrat ne sera plus exactement aligné au centre de la cible de silicium et l'angle d'inclinaison donné au moteur ne sera pas exactement l'angle d'inclinaison réel du substrat. Néanmoins, cette technique permet de ne plus ouvrir l'enceinte de pulvérisation à chaque échantillon, ce qui sera d'autant plus utile lors de la création des multicouches.

Les conditions de pulvérisation sont celles qui ont donné les meilleurs résultats en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel soit : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$. Différents angles d'inclinaison ont été testés pour élaborer des couches minces de SiN_y suivant ces deux techniques. Leurs caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

4.1.2. Vitesses de dépôt

Comme représenté sur la figure 2.27, augmenter l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible diminue la vitesse de dépôt. Pour la technique GLAD classique, la vitesse de dépôt diminue de 430 nm.h^{-1} pour un angle de 0° à 220 nm.h^{-1} pour l'angle d'inclinaison le plus élevé (soit 80°). Alors que pour la technique GLAD Moteur, la vitesse de dépôt diminue de 410 nm.h^{-1} pour un angle de 0° à 75 nm.h^{-1} pour l'angle moteur de 50° . De plus, ces deux techniques ne permettent pas d'obtenir une épaisseur homogène sur tout le substrat. Cette inhomogénéité en épaisseur des échantillons est due au changement de la distance cible-substrat entre un côté de l'échantillon et l'autre mais aussi à l'effet d'ombrage. La forte diminution de la vitesse de dépôt en GLAD "Moteur" est due à l'angle moteur qui ne correspond pas à l'angle d'inclinaison réel du substrat et au fait que le substrat ne se retrouve plus en face du flux de particules. L'angle pour le GLAD Moteur s'arrête à 50° car au-delà de cette valeur la vitesse de dépôt devient négligeable voire nulle. Pour un angle supérieur à 60° , le substrat est même totalement en-dehors du flux de vapeur.

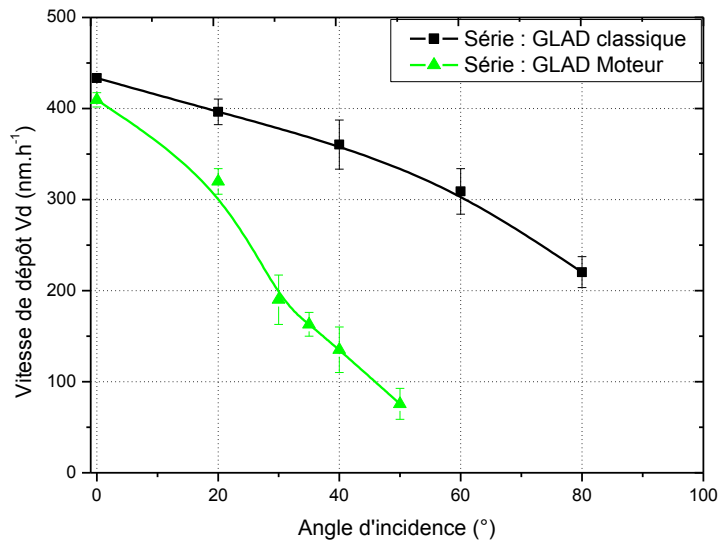


Figure 2.27 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

4.2. Morphologie, composition et propriétés optiques

4.2.1. Morphologie : MEB

Les figures du tableau 2.5 présentent des fractographies des différents échantillons de SiN_y élaborés par les deux techniques GLAD. Ces différentes images MEB permettent de voir la morphologie, de retrouver l'angle des colonnes (β) formées et de le comparer à l'angle d'incidence (α) du flux de vapeur. L'image a) représente le film élaboré sans incliner le substrat. Le film est dense et ne possède pas de colonnes, comme l'échantillon réalisé dans le paragraphe 2.1.2 avec ces mêmes conditions de dépôt. Les images b), c) et d) représentent respectivement les films inclinés d'un angle α de 40° , 60° et 80° par la technique GLAD classique. Il apparaît sur le film incliné d'un angle à 40° , la formation de colonnes dans la couche de SiN_y avec de très petites porosités. L'angle des colonnes du film est d'environ 17° . Puis, plus l'angle d'inclinaison augmente, plus l'angle des colonnes formées devient important avec $\beta = 26$ et 32° pour un angle $\alpha = 60$ et 80° . De plus, l'augmentation de l'angle d'inclinaison provoque une augmentation de la porosité dans les films avec des colonnes de plus en plus épaisses. De la même manière, les images e), f), g) et h) représentent respectivement les films inclinés d'un angle α "Moteur" de 20° , 30° , 40° et 50° par la technique GLAD Moteur. Comme pour la technique GLAD classique, il apparaît la formation de colonnes et des porosités mais à partir d'un angle d'inclinaison $\alpha = 20^\circ$. L'angle et la taille de ces colonnes vont devenir de plus en plus importants avec la hausse de l'angle d'inclinaison. L'angle des colonnes β pour cette technique GLAD moteur varie de 11 à 26° pour un angle d'inclinaison α variant de 20 à 50° .

Ces images MEB permettent de réaliser un comparatif de la morphologie des couches élaborées en fonction de la technique GLAD utilisée. Il apparaît que l'angle moteur (GLAD Moteur) de 30° pourrait correspondre à un angle d'inclinaison du substrat (GLAD classique) de 60° . L'angle des colonnes β est proche (26 et 24°) et les tailles de colonnes et de porosités sont similaires. De la même manière, l'angle d'inclinaison du substrat le plus important par la technique GLAD classique (soit 80°) pourrait correspondre à un angle moteur de 40 ou 50° . L'angle des colonnes β pour le GLAD Moteur est un peu plus faible (26 contre 32° pour le GLAD classique) mais la taille et la forme des colonnes sont semblables. Cette information sera importante pour l'étude des films minces d'oxyde de silicium élaborés avec la technique GLAD Moteur.

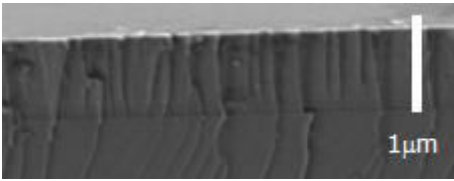
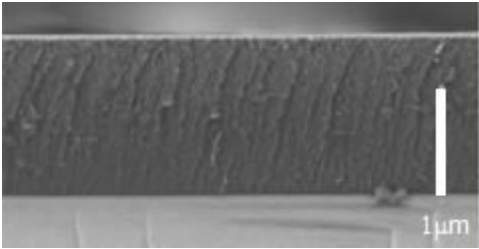
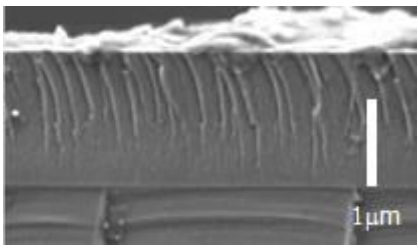
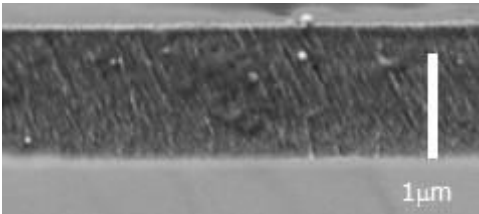
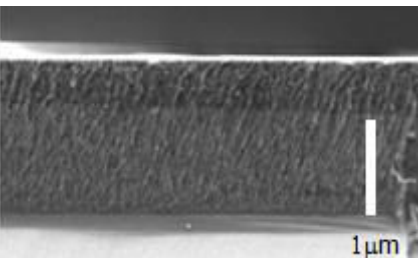
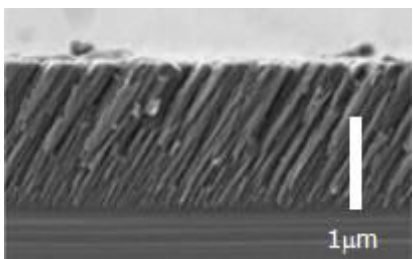
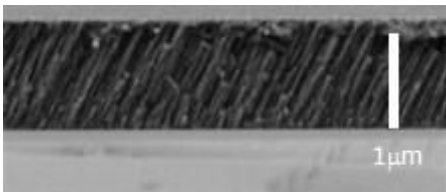
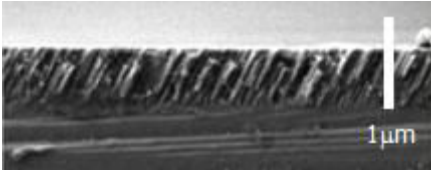
Image MEB : série GLAD	Image MEB : série "GLAD Moteur"
 <p>a) $\alpha=0^\circ$</p>	
 <p>b) $\alpha=40^\circ/\beta=17^\circ$</p>	 <p>e) $\alpha_M=20^\circ/\beta=11^\circ$</p>
 <p>c) $\alpha=60^\circ/\beta=26^\circ$</p>	 <p>f) $\alpha_M=30^\circ/\beta=24^\circ$</p>
 <p>d) $\alpha=80^\circ/\beta=32^\circ$</p>	 <p>g) $\alpha_M=40^\circ/\beta=26^\circ$</p>  <p>h) $\alpha_M=50^\circ/\beta=26^\circ$</p>

Tableau 2.5 : Images MEB comparatives des différents échantillons élaborés par les deux techniques GLAD
a) $\alpha=0^\circ$, b) $\alpha=40^\circ$, c) $\alpha=60^\circ$, d) $\alpha=80^\circ$, e) $\alpha_M=20^\circ$, f) $\alpha_M=30^\circ$, g) $\alpha_M=40^\circ$ et h) $\alpha_M=50^\circ$

La figure 2.28 montre l'angle β des colonnes en fonction de l'angle d'inclinaison α pour les deux techniques GLAD ainsi que les deux lois mettant en relation ces deux angles (cf. chap. I, équations I.1 et I.2). Pour la technique GLAD classique, il apparaît une augmentation de l'angle des colonnes β à partir de 40° d'inclinaison, variant de 0° à 32° . Tandis que pour la technique GLAD

Moteur, l'angle des colonnes augmente à partir de 20° d'inclinaison avec une tendance à se stabiliser à partir de 40° avec un angle de colonnes égal à 26° . Il apparaît que les deux lois mettant en relation l'angle d'inclinaison α et l'angle des colonnes β ne correspondent pas pour les films de SiN_y expérimentaux élaborés par la technique GLAD classique. L'angle β des colonnes formées en fonction de l'angle d'inclinaison α est plus faible que prévu par ces deux lois. En revanche, pour les films élaborés par la technique GLAD Moteur, l'angle β des colonnes se retrouve compris entre la loi de Tait et al. [33] et celle des tangentes [31] pour les angle α_M compris entre 20 et 40° .

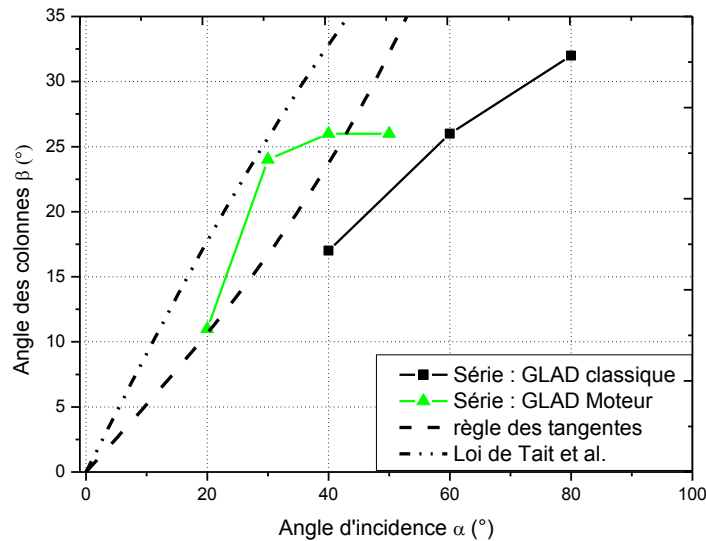


Figure 2.28 : Evolution de l'angle β des colonnes formées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

4.2.2. Composition chimique

L'influence de l'angle d'inclinaison du substrat des deux méthodes GLAD sur la composition chimique est représentée dans la figure 2.29. Pour la méthode GLAD classique, les concentrations atomiques des films restent identiques pour les angles inférieurs à 40° avec une teneur de 64 % at. d'azote, 36 % at. de silicium sans présence d'oxygène dans les films. En revanche, pour les angles supérieurs ou égaux à 40° , la concentration atomique d'azote évolue inversement par rapport à celle d'oxygène pour finir avec une teneur de 52% at. d'azote, 15% at. d'oxygène et 33 % at. de silicium pour l'angle le plus important (80°). Les résultats pour la méthode GLAD Moteur sont identiques excepté que le changement ne se fait pas pour les mêmes angles d'inclinaison. La teneur en azote et silicium reste identique pour les films élaborés avec un angle inférieur ou égale à 20° alors que pour les angles supérieurs à 20° , la teneur en azote diminue pendant que celle de l'oxygène augmente. Au final, la composition chimique de l'angle le plus important en GLAD Moteur (50°) se rapproche de celle du GLAD classique (80°) avec une teneur de 52% at. d'azote, 14% at. d'oxygène et 34 % at. de silicium. Pour les deux techniques GLAD, l'augmentation de la teneur en oxygène peut être corrélée avec l'augmentation de la porosité dans les films de SiN_y . La présence d'oxygène dans les films peut donc provenir de la formation de petits grains de SiO_x et/ou du piégeage d'air dans les porosités.

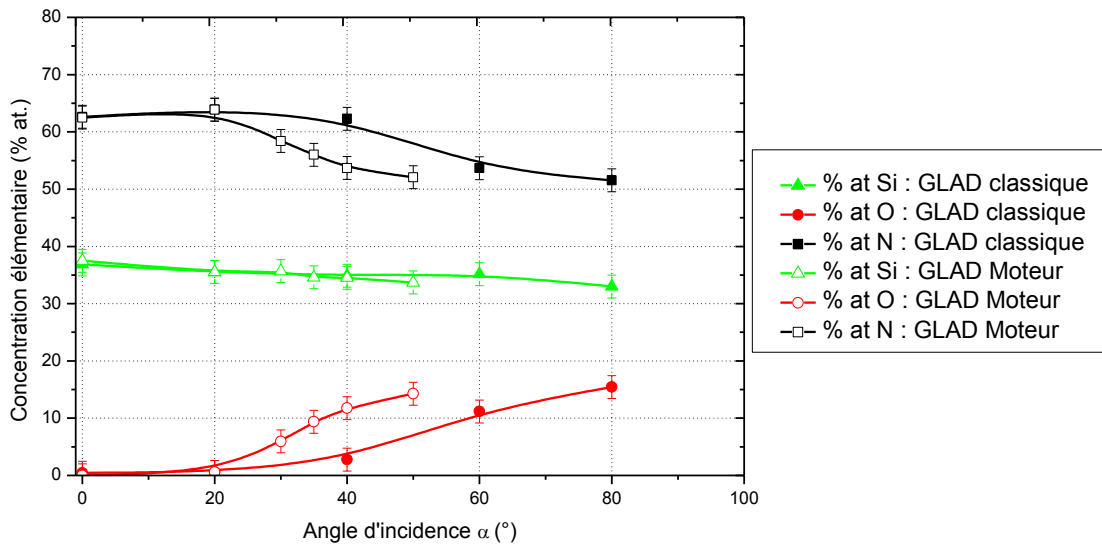


Figure 2.29 : Evolution de la composition chimique en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

4.2.3. Propriétés optiques

L'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD est représentée dans la figure 2.30. Pour la technique GLAD classique, l'indice de réfraction des films de SiN_y reste constant : $n = 2,07$ pour les angles d'inclinaison inférieurs ou égaux à 20° . Puis, pour les angles d'inclinaison supérieurs à 20° , l'indice de réfraction chute de 1,95 à 1,58. En revanche, pour la technique GLAD Moteur, l'indice de réfraction chute dès 20° d'angle d'inclinaison et l'indice varie de 2,08 à 1,67. Pour les deux techniques, la diminution de l'indice de réfraction peut être corrélée avec l'augmentation de la teneur en oxygène détecté dans les films qui provient de l'augmentation de la porosité dans les couches minces de SiN_y lors de l'augmentation de l'angle d'inclinaison.

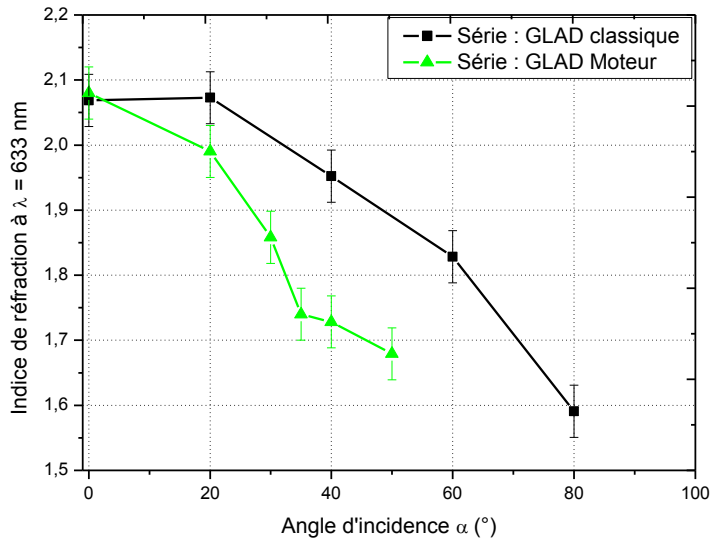


Figure 2.30 : Evolution de l'indice de réfraction à $\lambda = 633$ nm en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

En conclusion, la pulvérisation cathodique en procédé conventionnel par la technique GLAD n'a pas d'intérêt pour l'élaboration de films de SiN_y à haut indice de réfraction destinés à des multicouches antireflets. Elle permet seulement de diminuer leur indice de réfraction. Au vu de ces résultats, utiliser la technique GLAD par pulvérisation cathodique en procédé RGPP ne semble pas intéressant pour l'élaboration de films de SiN_y . Cette technique GLAD ne sera donc pas utilisée sur les films de SiN_y dans l'étude sur les multicouches antireflets.

En revanche, ces essais ont permis de comparer les deux techniques GLAD classique et Moteur. Cette comparaison a mis en relation les différents angles d'inclinaison en GLAD classique avec les angles moteurs en utilisant les caractéristiques de films de SiN_y : les angles d'inclinaison de 60 et 80° par la technique GLAD classique se rapprochent respectivement des angles moteurs de 30 et 50°.

5. Simulations numériques

Les différents résultats expérimentaux exposés dans les paragraphes précédents, obtenus par la méthode conventionnelle ou RGPP, nous ont permis de déterminer les paramètres optimaux. Ces résultats nous ont toutefois permis de mettre en évidence un écart entre les compositions obtenues et celles du Si_3N_4 . Les échantillons réalisés en pulvérisation cathodique conventionnelle ont toujours été sur-stœchiométriques en azote mais certains montrent également une concentration significative en oxygène. Nous avons donc voulu, par l'utilisation des méthodes de simulations théoriques, déterminer les caractéristiques des films obtenus. A cette fin, différentes simulations numériques ont donc été effectuées. Elles ont été abordées en comparant, dans un premier temps, les résultats entre deux codes de calculs DFT : Wien2k et VASP. Le code VASP utilise des pseudopotentiels pour la description des champs de potentiel des atomes alors que Wien2k utilise une description

analytique complète des champs de potentiel des atomes. Au vu des résultats et de la rapidité des calculs réalisés, ils ont été poursuivis avec VASP sur la plateforme de calcul du mésocentre de Besançon.

Le protocole que nous avons utilisé lors de nos simulations reposait toujours sur les mêmes étapes. Tout d'abord, à partir du groupe d'espace de la structure cristalline étudiée, nous avons déterminé la position des atomes du motif. Une fois la structure définie, elle était relaxée en dimension (c.a.d volume) et position en conservant le groupe d'espace. Puis, à partir de la conformation optimisée, les atomes en insertion étaient placés dans les volumes d'insertion disponibles. Les nouvelles compositions ont été systématiquement relaxées selon deux stratégies :

- A volume constant mais position variable
- Volume et position variables avec conservation du groupe d'espace.

Ce sont dans tous les cas les conformations optimisées les plus stables (c.a.d l'énergie la plus faible) pour lesquelles on a déterminé les indices optiques.

5.1. Simulations des structures Si_3N_4

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Les figures 2.31 et 2.32 représentent respectivement les deux structures cristallines β et α du Si_3N_4 utilisées dans les simulations numériques. Ces images sont réalisées grâce au logiciel Vesta [82] qui permet la visualisation 3D des modèles structuraux à l'échelle atomique. Dans toutes les figures suivantes, les boules bleues représentent les atomes de silicium et les boules grises sont les atomes d'azote. Les deux représentations des structures cristallines β et α du Si_3N_4 sont réalisées sur 8 mailles dont une maille correspond à 4 motifs de Si_3N_4 soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azote par maille. La différence entre les deux phases β et α du Si_3N_4 sont leurs paramètres de maille et leurs liaisons N-Si-N (cf. chap. II, § 1). La position pour l'insertion d'atomes dans ces deux structures sera donc différente. Pour la structure $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ les atomes peuvent être insérés soit sur les cotés de la maille, parallèle à l'axe c, soit au centre de la maille. En revanche, pour la structure $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ les atomes peuvent être insérés au centre du quart supérieur et inférieur de la maille.

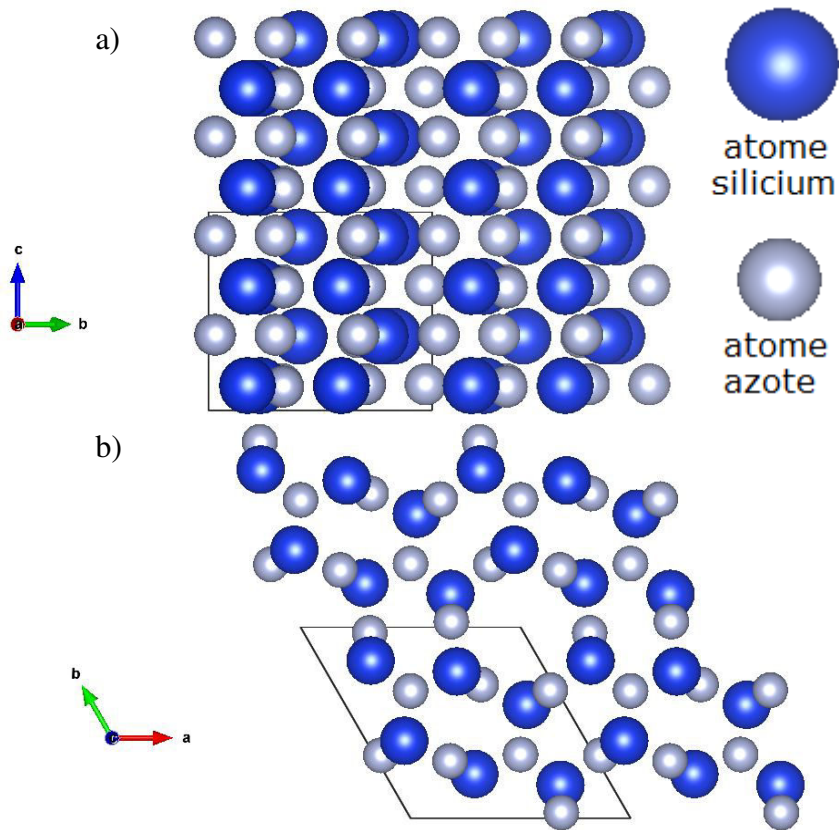


Figure 2.31 : Structure cristalline du $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

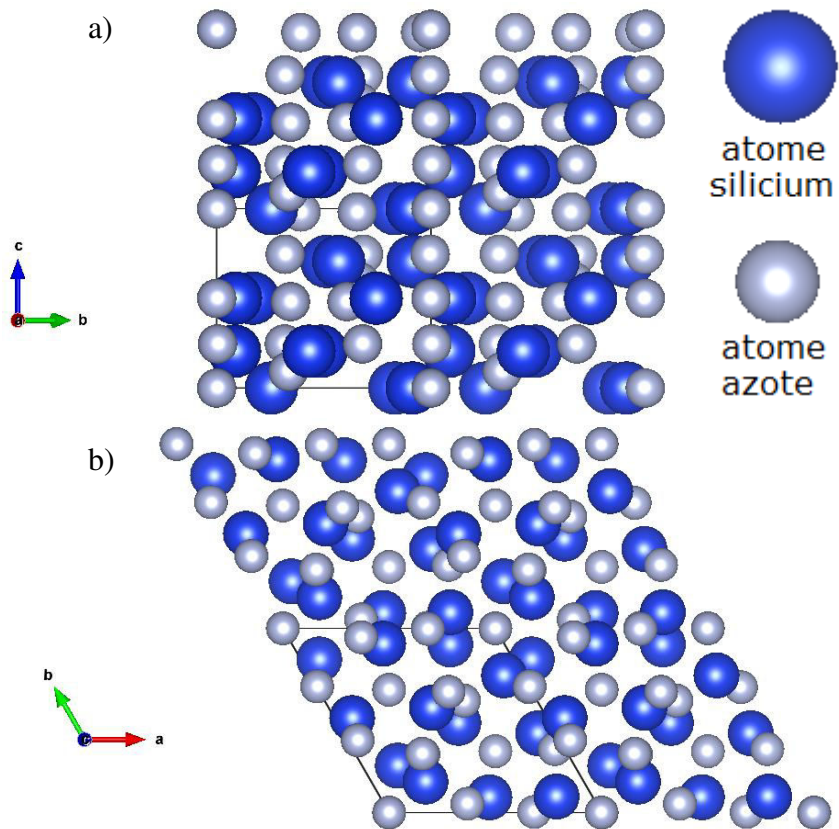


Figure 2.32 : Structure cristalline du $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

5.1.1. Simulations Si_3N_4 phase- β

- Structure Si_3N_4 - β :

La maille du Si_3N_4 phase- β utilisée pour la simulation théorique de l'indice de réfraction est représentée dans la figure 2.33. Les résultats donnés par les logiciels Wien2k (simulation 1) et VASP (simulation 2) sont tracés sur la figure 2.34. Dans cette figure sont aussi tracés l'indice de réfraction du film expérimental du Si_3N_4 amorphe de Phillipp [77] et l'indice de réfraction de l'échantillon expérimental élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel ($P = 50$ W, $Q_{\text{Ar}} = 3$ sccm, $Q_{\text{N}_2} = 0,5$ sccm et $P_T = 0,7$ Pa) possédant la stœchiométrie la plus proche du Si_3N_4 .

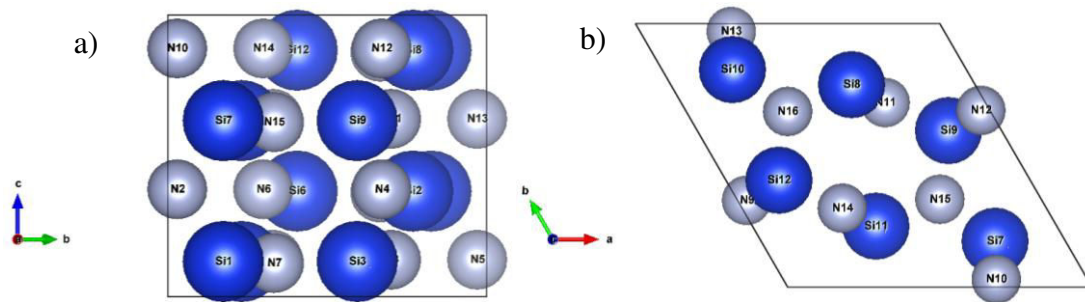


Figure 2.33 : Maille du Si_3N_4 phase- β à 4 motifs soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azote a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

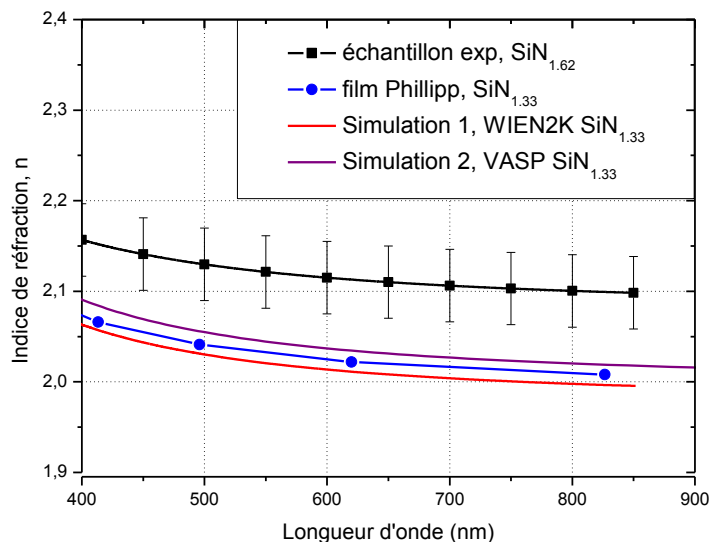


Figure 2.34 : Indice de réfraction du Si_3N_4 (i.e. $\text{SiN}_{1.33}$) phase- β en fonction de la longueur d'onde du visible.

Pour les deux logiciels de simulation, l'indice de réfraction simulé du Si_3N_4 correspond à celui du Si_3N_4 du film expérimental de Phillipp [77], dont la courbe indice $n(\lambda)$ est prise comme référence dans la littérature avec un indice de réfraction variant de 2,06 à 2 entre 400 et 800 nm. Cette première étape nous a permis de montrer la capacité des logiciels DFT à déterminer les propriétés optiques d'un matériau. Toutefois, l'échantillon expérimental présente un indice de réfraction plus élevé de 5% (variant de 2,15 à 2,1 entre 400 et 800 nm) à comparer aux résultats publiés par Phillipp concernant Si_3N_4 . Cette différence en indice est liée à une sur-stœchiométrie en azote $\text{SiN}_{1.62}$ au lieu de $\text{SiN}_{1.33}$ constatée pour l'échantillon expérimental élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel dans les conditions suivantes : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$. Afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote sur l'indice optique, nous avons étudié l'insertion d'atomes supplémentaires dans la structure (2N, 3N, $2\text{N}_2\dots$). Pour la suite, les calculs seront réalisés avec le logiciel VASP car il est plus simple d'utilisation et les temps de calculs sont plus courts d'environ 50%.

- **Structure Si_3N_4 phase- β + 2N :**

Pour se rapprocher de la composition de l'échantillon expérimental, des simulations sont réalisées en insérant deux atomes d'azote (N17 et N18) dans la maille du Si_3N_4 - β suivant deux positions différentes. Dans la simulation 3, les deux atomes d'azote sont insérés sur le côté de la maille alors que dans la simulation 4, les deux atomes d'azote sont insérés au centre de la maille comme représenté dans le tableau 2.6. Ces deux possibilités ont donc été simulées. Les résultats sur l'indice de réfraction sont comparés aux indices du film de Phillipp et de l'échantillon expérimental (Figure 2.35).

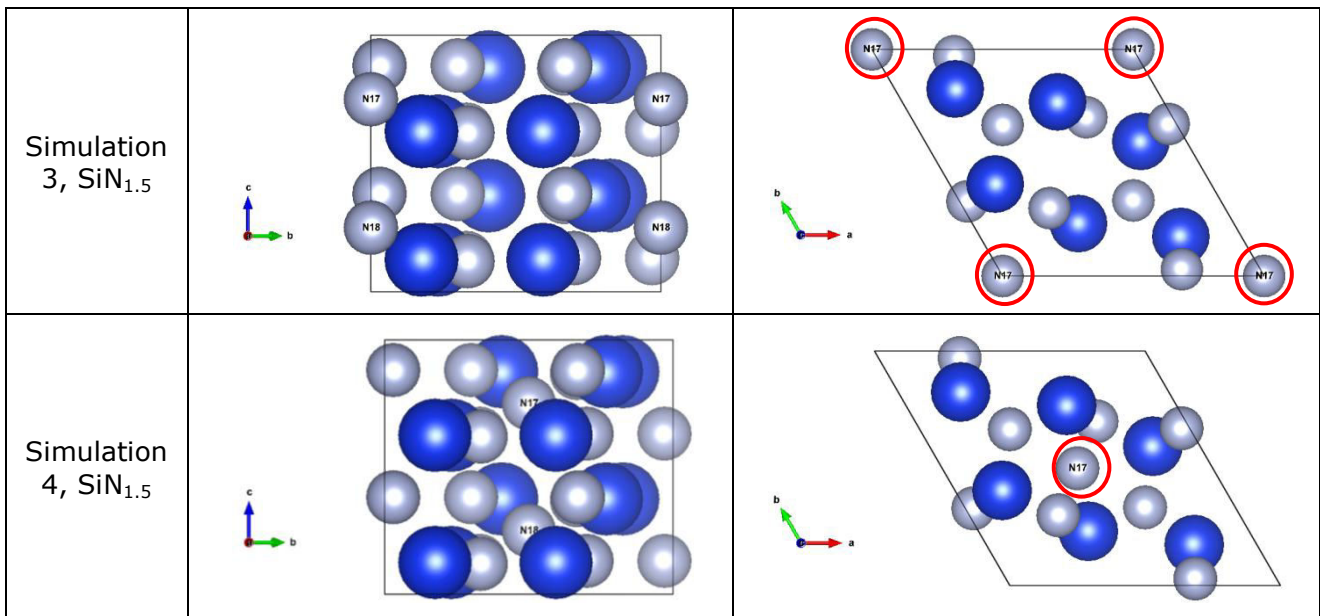


Tableau 2.6 : Représentation d'une maille de Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de 2 atomes d'azote (N17 et N18) dans différentes positions.

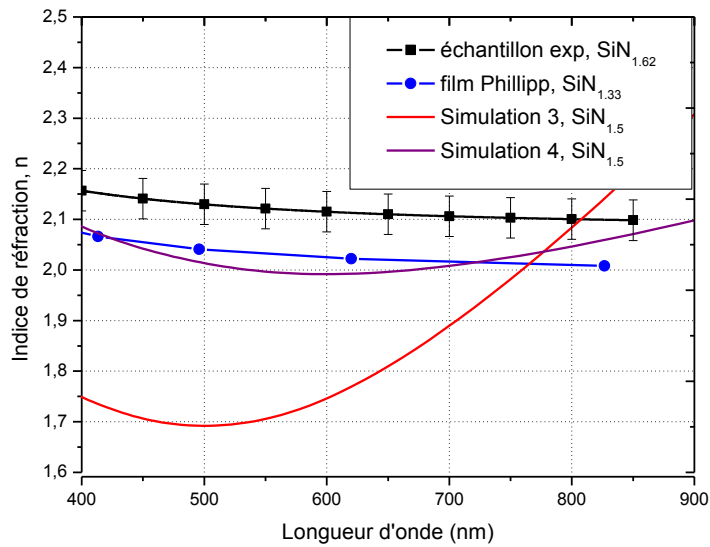


Figure 2.35 : Indice de réfraction du Si_3N_4 phase- β avec deux atomes d'azote insérés en fonction de la longueur d'onde.

L'indice de réfraction pour la simulation 3 est proche de l'indice de réfraction du $\text{SiN}_{1.33}$ mais il diminue de 2,1 à 2 entre 400 et 600 nm pour remonter de 2 à 2,05 entre 600 à 800 nm. En revanche, l'indice de la simulation 4 est très faible entre 400 et 500 nm (1,75 à 1,7) puis il augmente rapidement ($n = 2,1$ à 800 nm). L'insertion d'atomes d'azote dans la structure provoque une augmentation soudaine de l'indice de réfraction autour des longueurs d'onde de 500-600 nm, augmentation plus ou moins important suivant la position des atomes insérés dans la structure. La position des atomes semble donc être déterminante sur l'évolution de l'indice $n(\lambda)$. Positionner les atomes sur les côtés de la maille du Si_3N_4 (simulation 3) semble plus favorable car l'indice de réfraction est moins dégradé. Cela peut venir du fait que les cavités sur les côtés sont plus volumineuses que celles au centre de la maille. La structure est donc moins contrainte en insérant les atomes sur les côtés de la maille. L'insertion de deux atomes d'azote permet de se rapprocher de la composition de l'échantillon expérimental (i.e. composition de $\text{SiN}_{1.5}$ au lieu de $\text{SiN}_{1.62}$). Toutefois, l'indice de réfraction calculé ne correspond pas à l'indice de réfraction expérimental. Les simulations numériques ont donc été poursuivies en insérant cette fois trois atomes d'azote.

- Structure Si_3N_4 phase- β + 3N :

Deux autres insertions sont testées. La première correspond à la simulation 5, une molécule de N_3 est insérée sur les côtés de la maille. Cette insertion a été réalisée car dans la littérature, l'azote peut se retrouver sous cette forme moléculaire N_3 [83–85]. Dans la deuxième, la simulation 6, une molécule N_2 et un atome N sont insérés respectivement sur le côté et le centre de la structure (cf. tableau 2.7). L'insertion de trois atomes (N_9 , N_{10} et N_{19}) d'azote permet de former un nitrure de silicium $\text{SiN}_{1.58}$ proche de la composition du film expérimental. Le résultat de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour ces insertions de trois atomes d'azote est donné figure 2.36.

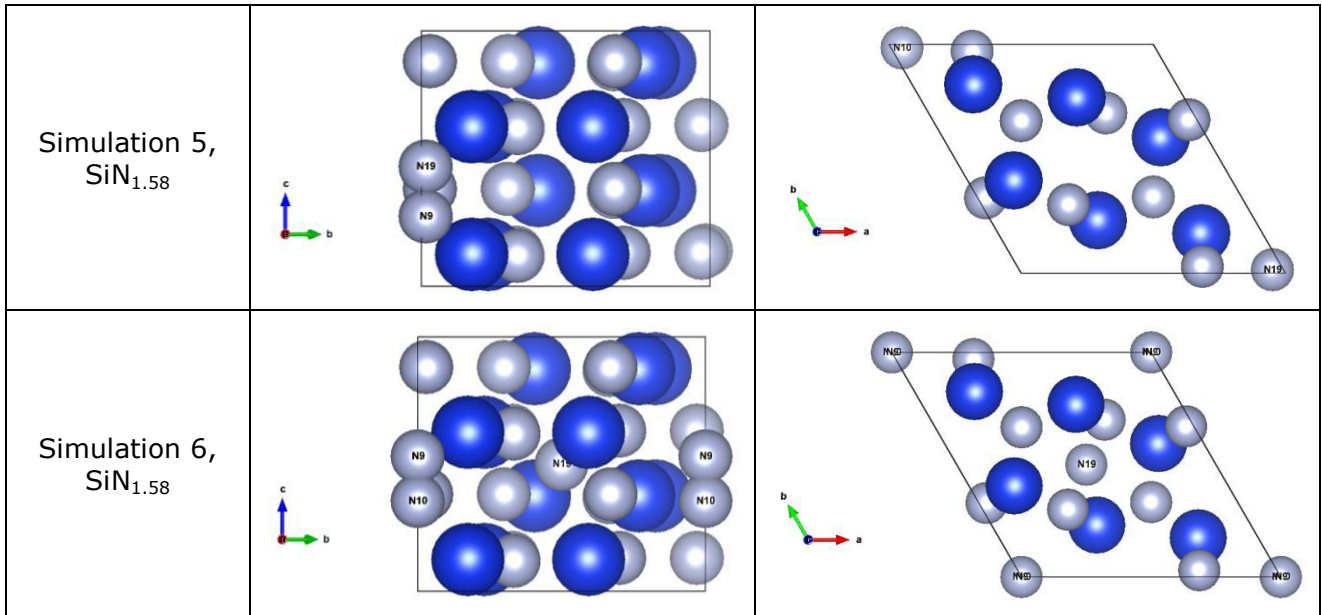


Tableau 2.7 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de 3 atomes d'azote sous la forme N_3 ou N_2+N .

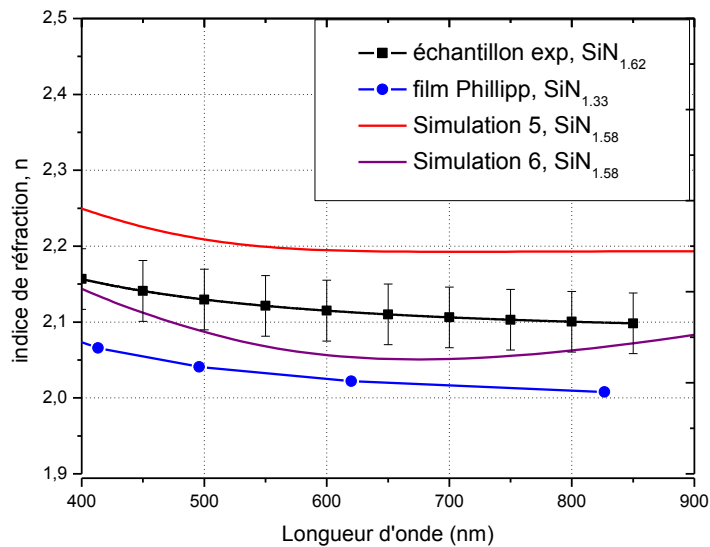


Figure 2.36 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- β avec trois atomes d'azote insérés en fonction de la longueur d'onde.

Il apparaît que l'indice de réfraction est plus grand lors de l'insertion de la molécule N_3 (simulation 5) comparé à l'échantillon expérimental alors qu'il est plus faible lors de l'insertion d'une molécule plus un atome (simulation 6). De plus, l'indice de la simulation 5 débute à la valeur 2,25 puis se stabilise autour de 2,2 à la longueur d'onde de 600 nm alors que l'indice de la simulation 6 débute à 2,15 diminue jusqu'à 2,05 à la longueur d'onde de 650 nm puis augmente légèrement pour arriver à 2,08 à 900 nm. L'indice de la simulation 6 se rapproche donc de l'échantillon expérimental mais l'allure de la courbe $n(\lambda)$ ne correspond pas à l'indice $n(\lambda)$ de l'échantillon expérimental. En conséquence. Les simulations ont été poursuivies avec l'insertion de deux molécules d'azote.

- Structure Si_3N_4 phase- β + 2N_2 :

Les simulations réalisées en insérant deux molécules N_2 (N9-N10 et N19-N20) permettent d'avoir une composition chimique proche de celle de notre échantillon expérimental, $\text{SiN}_{1.66}$ contre $\text{SiN}_{1.62}$. Le tableau 2.8 montre les positions d'insertion des deux molécules N_2 dans la maille du Si_3N_4 . Dans les trois premières simulations (7, 8 et 9), les molécules sont insérées sur le côté de la maille parallèle à l'axe c et verticalement. Pour les simulations 8 et 9, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5% pour tenir compte de la distorsion éventuelle du volume de la maille. Dans les deux dernières simulations, les deux molécules sont insérées sur le côté de la maille (simulation 10) et au centre de la maille (simulation 11), les molécules sont inclinées de 45° par rapport au plan de base de la maille. Pour ces différentes simulations, la distance interatomique entre les deux atomes d'azote (N-N) pour créer la molécule de N_2 est de 109 pm. En effet, dans la littérature, la liaison N-N est notée comme pouvant varier de 100 à 120 pm [86,87].

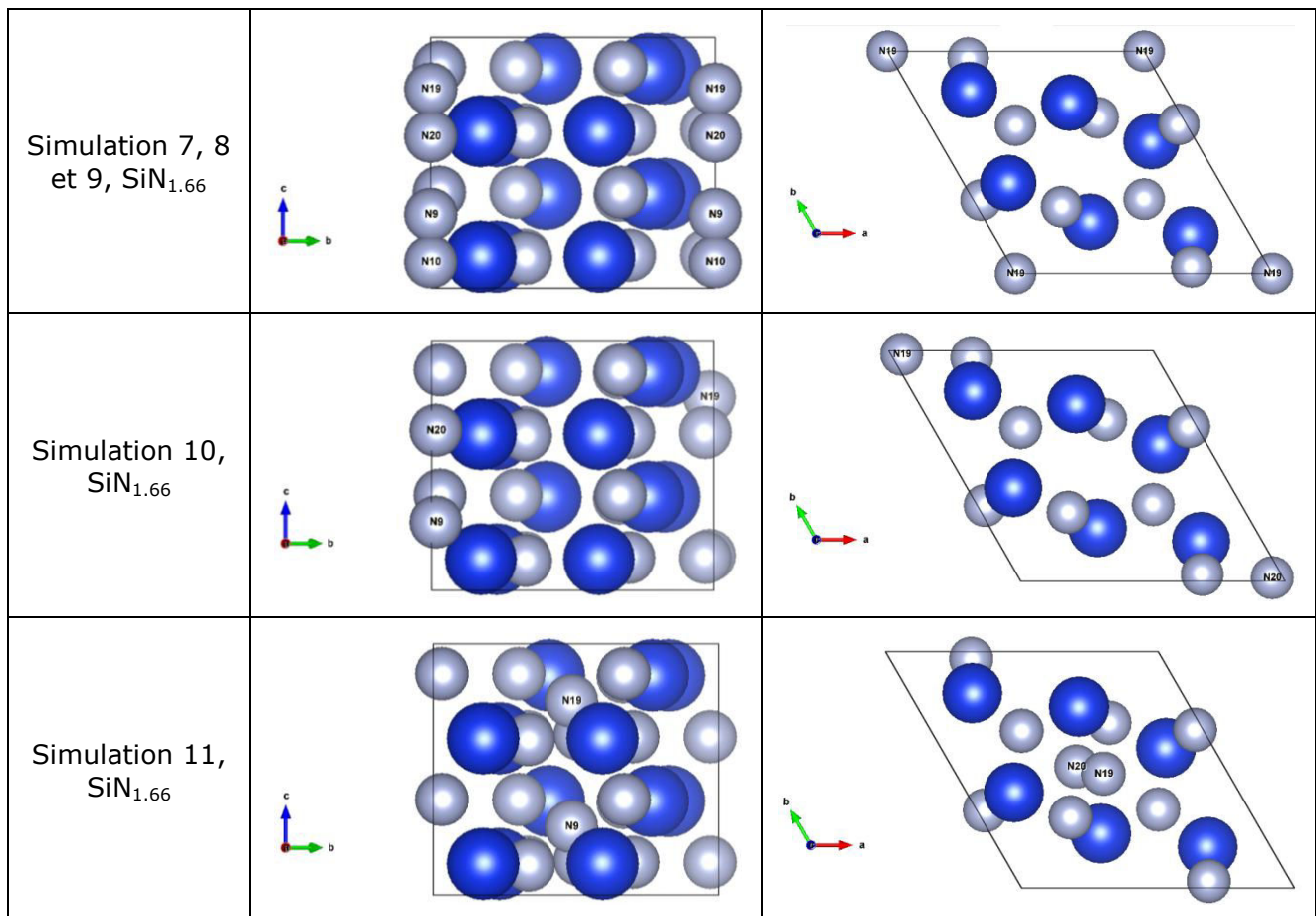


Tableau 2.8 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N9-N10 et N19-N20) avec une distance interatomique de 109 pm.

Les résultats sur l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sont représentés sur la figure 2.37. La simulation 5 permet de retrouver l'allure de l'évolution de l'indice de réfraction du film expérimental dans le domaine du visible mais l'indice de réfraction est légèrement plus élevé. L'indice simulé à 633 nm est égal à 2,18 contre 2,11 (surestimation de 3%) pour l'indice expérimental. Diminuer de 5% le volume total de la maille (simulation 6) diminue fortement

l'indice de réfraction et déforme complètement l'allure de la courbe $n(\lambda)$. Au contraire, augmenter de 5% le volume de la maille (simulation 7) permet d'élever d'environ 5% l'indice de réfraction tout en gardant l'allure générale de la courbe $n(\lambda)$. De la même façon, la simulation 10 donne un indice de réfraction très proche de la simulation 7. Seule une légère augmentation de l'indice de réfraction d'environ 1,5% est observée. Dans le cas de la simulation 11, on observe une augmentation de l'indice de réfraction autour de 500 nm ne correspondant pas à l'indice de l'échantillon expérimental. Au final, c'est la simulation 7 qui se rapproche le plus de l'indice $n(\lambda)$ de l'échantillon expérimental. Il est donc plus probable que les molécules N_2 soient insérées dans les cavités sur le côté de la maille du Si_3N_4 .

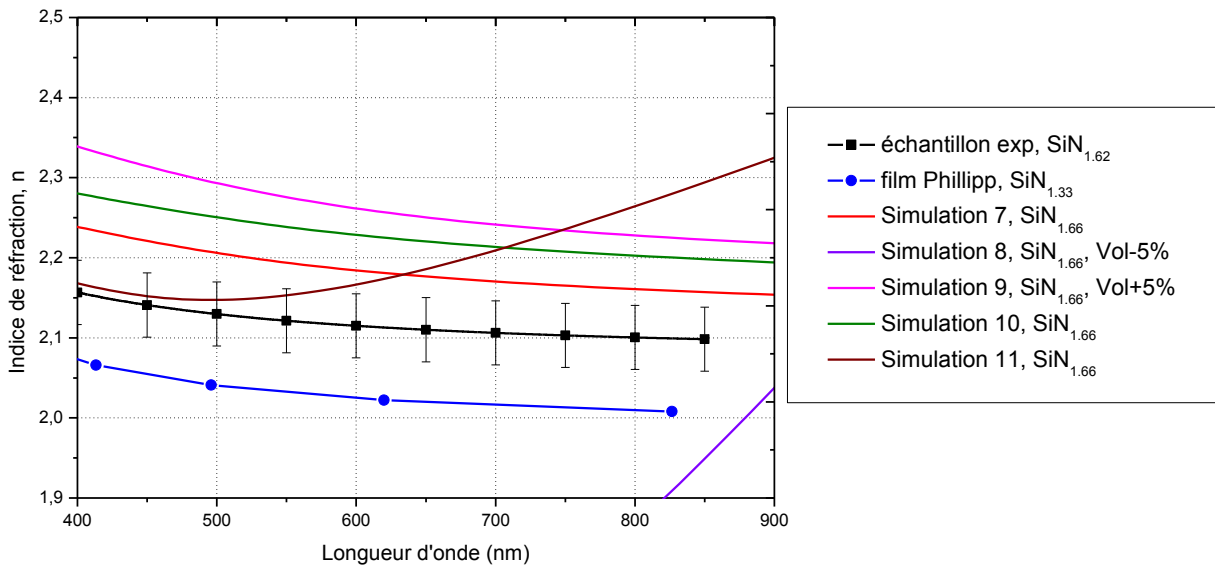


Figure 2.37 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- β avec 2 molécules d'azote insérées en fonction de la longueur d'onde.

Pour déterminer le rôle de la longueur de la liaison dans les molécules d'azote N_2 sur l'indice optique, différentes simulations ont été réalisées. La liaison N-N peut en effet varier de 100 à 120 pm. Dans tous les simulations suivantes (12, 13 et 14), les molécules N_2 ont été positionnées sur le côté de la maille parallèle à l'axe c. Cette position donne le meilleur résultat sur l'indice de réfraction. Pour les simulations 13 et 14, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5 % pour tenir compte de la distorsion du volume de la maille. De plus, pour ces différentes simulations, la distance interatomique entre les deux atomes d'azote (N-N) pour créer la molécule de N_2 est de 102 pm.

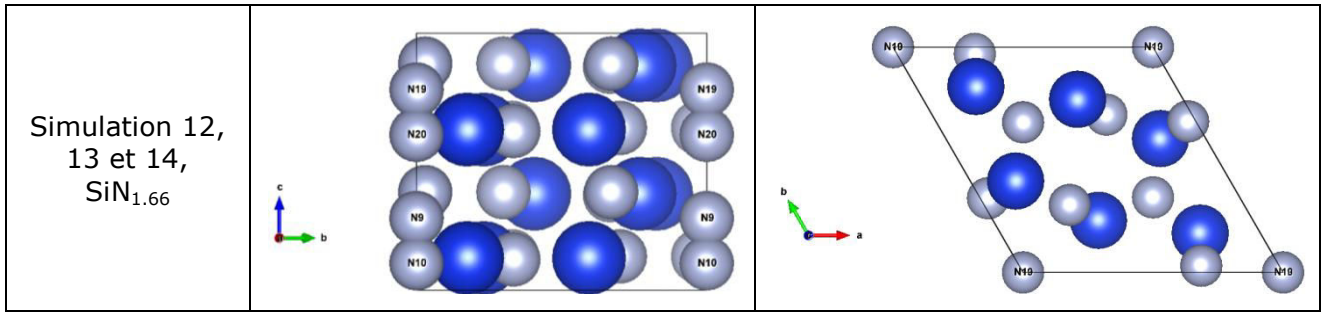


Tableau 2.9 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N9-N10 et N19-N20) avec une distance interatomique de 102 pm.

L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (Figure 2.38) varie en fonction de la distance N-N. Si on diminue la distance entre les atomes de la molécule N_2 , l'indice diminue (simulation 7 comparée à la simulation 12). La simulation 12 permet d'avoir un indice de réfraction très proche de notre indice de réfraction expérimental sur la plage de longueur d'onde du visible. Diminuer ou augmenter le volume de cette maille (respectivement simulation 13 et 14) permet de diminuer ou élever légèrement l'indice de réfraction tout en gardant l'allure générale de la courbe.

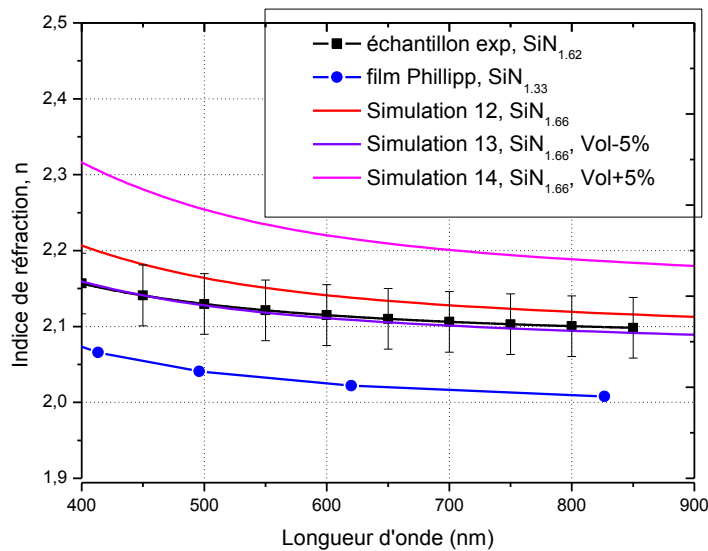


Figure 2.38 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- β avec 2 molécules d'azote insérées en fonction de la longueur d'onde

L'ensemble des simulations nous permet de supposer que la structure de notre échantillon expérimental ressemble à celle du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de deux molécules N_2 positionnées dans les cavités sur le côté de la maille parallèle à l'axe c. Une explication possible étant trouvée pour les échantillons possédant une sur-stœchiométrie en azote, nous recherchons maintenant la structure possible pour les échantillons possédant de l'oxygène dans leur composition. L'échantillon expérimental pris comme référence est celui élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel avec les conditions de dépôt suivantes : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{\text{N}_2} = 6 \text{ sccm}$. Cet échantillon ($\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$) contient environ 12 % atomique d'oxygène et son indice de réfraction à 633 nm est de 1,94. Afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote et de l'oxydation des

films sur l'indice optique, nous avons étudié l'insertion d'atomes d'azote et d'oxygène supplémentaires dans la structure (O, NO, N_2+O_2 , $\text{N}_2\text{O}_2\dots$).

- **structure Si_3N_4 phase- β + O :**

Des simulations, en dopant, en oxygène, la maille de Si_3N_4 , sont donc réalisées. La maille du Si_3N_4 phase- β utilisée pour la simulation possède deux motifs de Si_3N_4 soit 6 atomes de silicium représentés par des boules bleues et 8 atomes d'azote représentés par des boules grises. Dans un premier temps, un atome d'oxygène représenté par une boule rouge (O1) est inséré dans une maille Si_3N_4 - β représentée dans le tableau 2.10. Dans la simulation 15, l'atome d'oxygène est inséré au centre de la maille. En revanche, dans la simulation 16, l'atome d'oxygène est mis en substitution d'un atome d'azote.

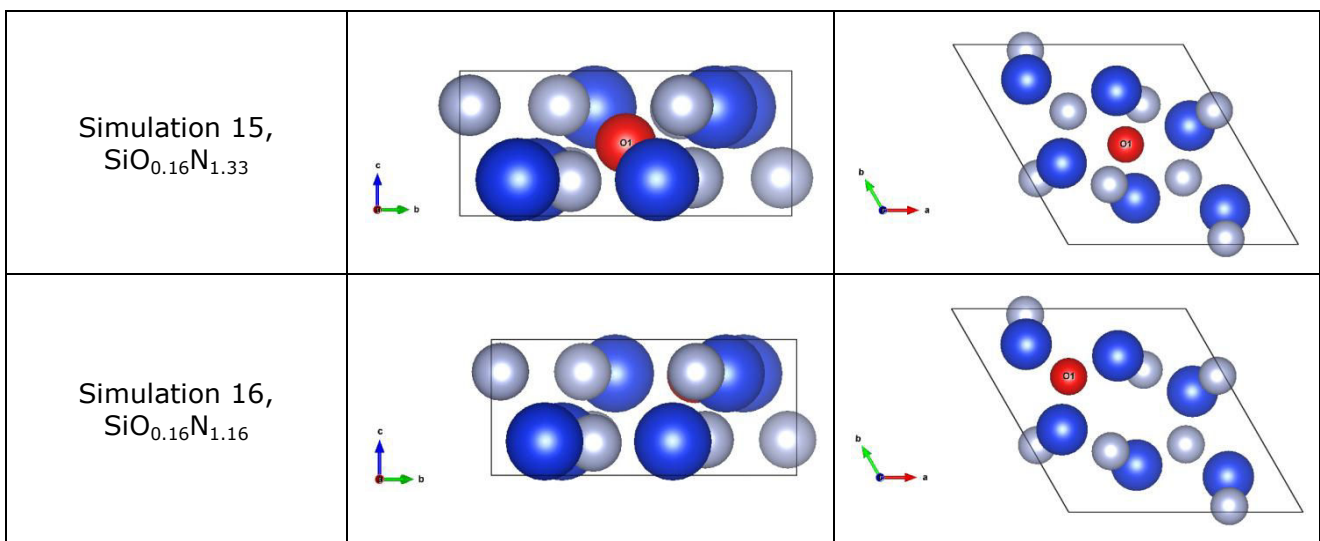


Tableau 2.10 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- β avec un atome O1 inséré ou mis en substitution.

Ces simulations ne sont pas concluantes car les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde tracés dans la figure 2.39 montrent une grande différence entre l'indice de réfraction de l'échantillon possédant de l'oxygène et l'indice de réfraction des simulations. Nous attribuons cet écart à la différence des concentrations atomiques entre l'échantillon expérimental $\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$, et les concentrations atomiques obtenues dans les simulations 15 et 16 (respectivement du $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.33}$ et du $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.16}$).

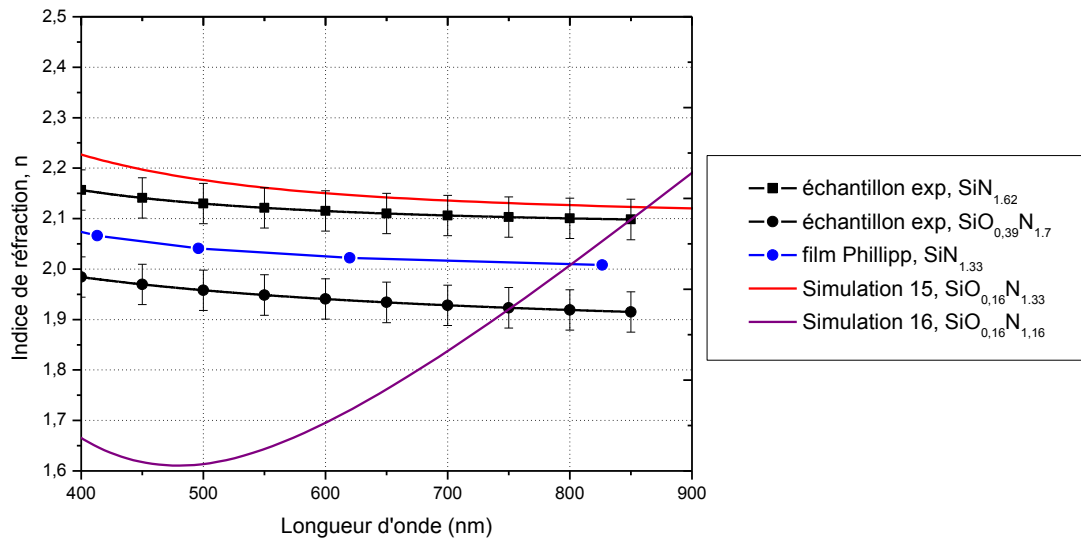


Figure 2.39 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- β avec 1 atome d'oxygène inséré ou mis en substitution en fonction de la longueur d'onde.

- Structure Si_3N_4 phase- β + 2N + O ou 2O :

D'autres simulations ont donc été réalisées pour se rapprocher de la composition chimique de notre échantillon expérimental. Pour cela, il faut donc insérer des atomes d'oxygène supplémentaires mais aussi des atomes d'azote. Les différentes structures des simulations présentées sont dans le tableau 2.11. L'insertion des atomes N et O s'est faite en considérant différentes formes moléculaires comme N_2 , O_2 , NO et même N_2O_2 . En effet, ces différentes formes de molécules sont décrites dans la littérature [88–91]. La simulation 17 correspond à du $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.66}$. Une molécule d'azote N_2 est insérée sur le côté de la maille (N9-N10) du Si_3N_4 et un atome d'oxygène est inséré au centre de la maille du Si_3N_4 (O1). Dans la simulation 18, une molécule d'azote N_2 est insérée sur le côté de la maille du Si_3N_4 (N9-N10) et une molécule monoxyde d'azote NO est insérée au centre de la maille du Si_3N_4 (N11-O1) correspondant à un $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.83}$. Pour ces deux simulations (17 et 18), la teneur en oxygène est sous estimée comparé à l'échantillon expérimental $\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$. Pour se rapprocher de cette composition chimique, dans les quatre dernières simulations, deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène sont insérés dans la maille du Si_3N_4 ($\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$). La simulation 19 correspond à l'insertion de deux molécules de NO, une molécule est insérée sur le côté (N9-O2) et l'autre au centre de la maille de Si_3N_4 (N10-O1). Dans la simulation 20, une molécule de N_2 est insérée sur le côté de la maille de Si_3N_4 (N9-N10) et une molécule O_2 est insérée au centre de la maille de Si_3N_4 (O1-O2). En revanche, pour les deux dernières simulations (21 et 22), une molécule de N_2O_2 [91] est insérée sur le côté de la maille de Si_3N_4 (N9-N10-O1-O2).

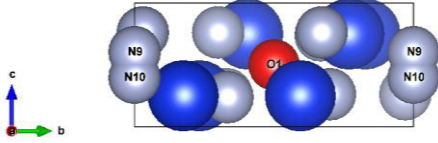
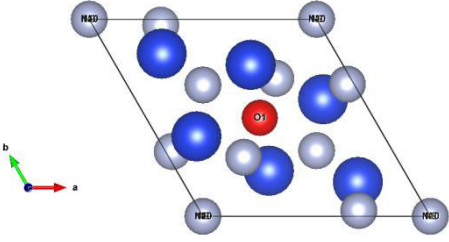
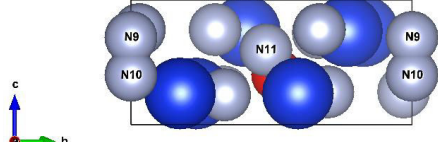
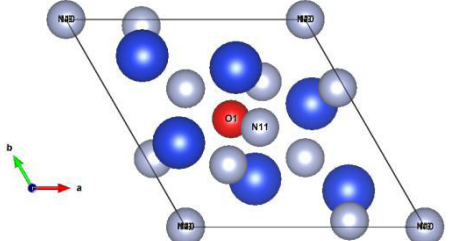
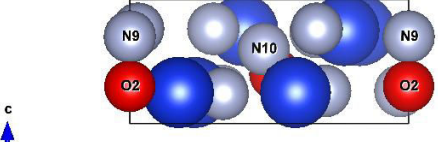
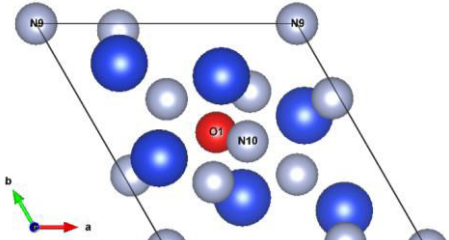
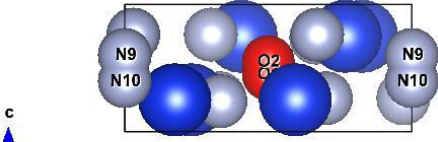
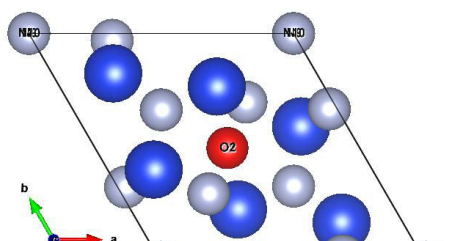
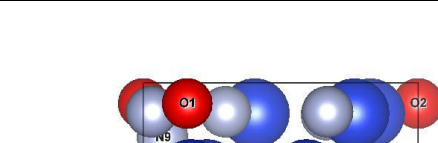
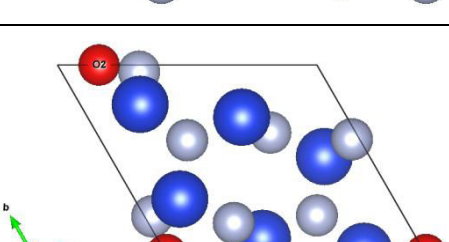
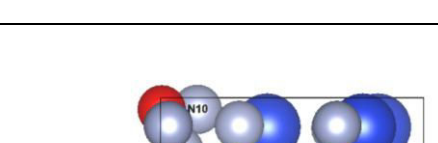
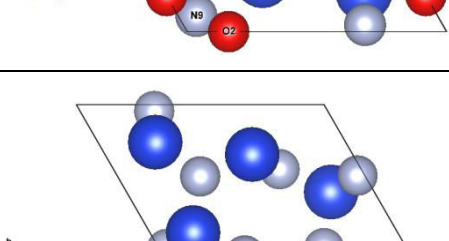
<p>Simulation 17, $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.66}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2+\text{O})$</p>		
<p>Simulation 18, $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.83}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2+\text{NO})$</p>		
<p>Simulation 19, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+2\text{NO})$</p>		
<p>Simulation 20, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2+\text{O}_2)$</p>		
<p>Simulation 21, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2\text{O}_2)$</p>		
<p>Simulation 22, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ $(\text{Si}_3\text{N}_4+\text{N}_2\text{O}_2)$</p>		

Tableau 2.11 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène (O1, O2, N9, N10 et N11).

Les résultats de ces différentes simulations sont représentés dans la figure 2.40. Pour les deux simulations 17 et 21, l'allure générale de la courbe de l'indice de réfraction dans le domaine du visible ressemble à celle de l'échantillon expérimental mais avec un indice plus élevé (2,25 et 2,4 au lieu de 1,95). En revanche, pour toutes les autres simulations, l'indice de réfraction déjà important au départ a tendance à augmenter pour les grandes longueurs d'onde du domaine du visible. Il est donc difficile de conclure que la structure de l'échantillon expérimental contenant de l'oxygène soit sous la forme d'une structure Si_3N_4 - β avec insertion d'atomes d'oxygène.

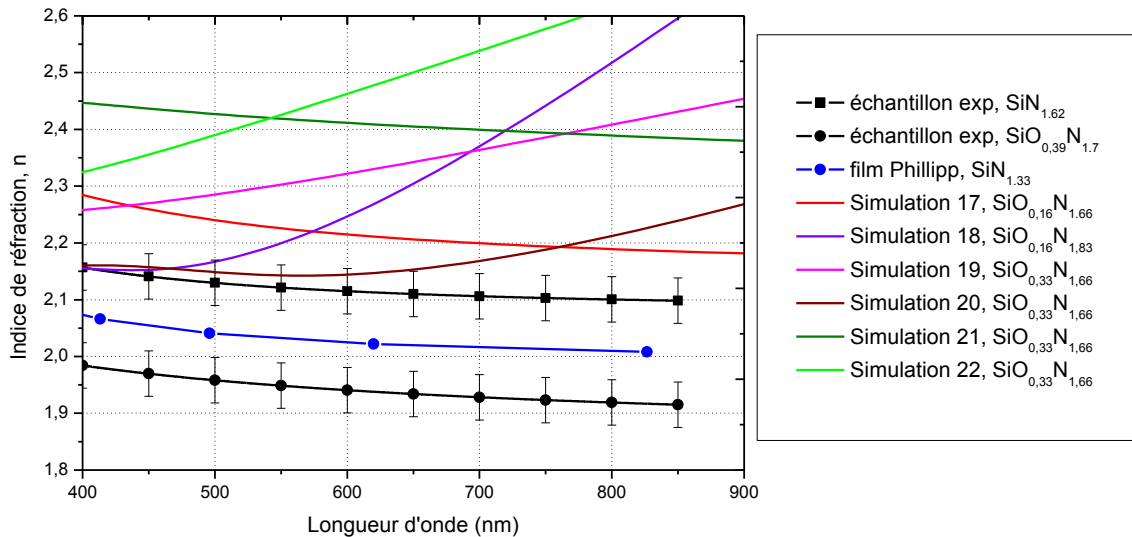


Figure 2.40 : Indice de réfraction du Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène en fonction de la longueur d'onde.

5.1.2. Simulations Si_3N_4 phase- α

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase α et β . Nous nous intéressons maintenant à la structure Si_3N_4 - α . De la même manière que précédemment, afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote et de l'oxydation des échantillons expérimentaux sur l'indice optique, nous étudions l'insertion d'atomes supplémentaires dans la structure Si_3N_4 - α (2N , 2N_2 , NO , N_2+O_2 ...). Les échantillons expérimentaux pris comme référence sont les mêmes que ceux de l'étude de la structure du Si_3N_4 phase- β .

- Structure Si_3N_4 phase- α :

La maille de Si_3N_4 phase- α utilisée pour la simulation théorique de l'indice de réfraction est représentée dans la figure 2.41. Comme précédemment, les boules bleues représentent les atomes de silicium et les boules grises représentent les atomes d'azote. Le résultat donné par le logiciel VASP (simulation 23) est tracé sur la figure 2.42. L'indice de réfraction du Si_3N_4 - α est un peu plus élevé que l'indice du film de Phillip (2,06 au lieu de 2,02 à 633nm), mais il se rapproche de l'indice de l'échantillon expérimental (2,11 à 633nm).

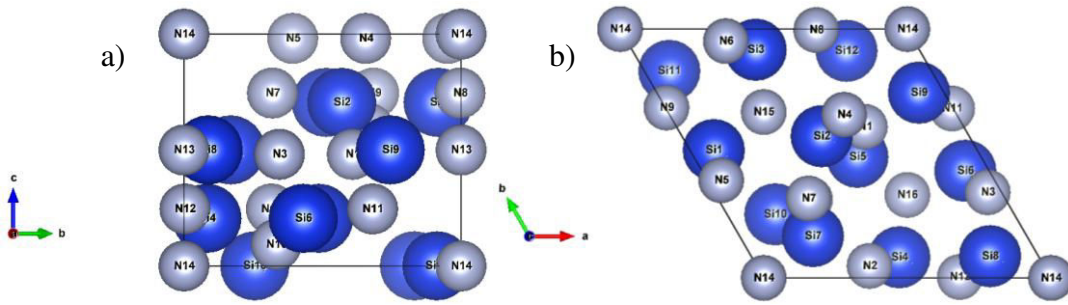


Figure 2.41 : Maille du Si_3N_4 phase- α à 4 motifs soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azotes a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

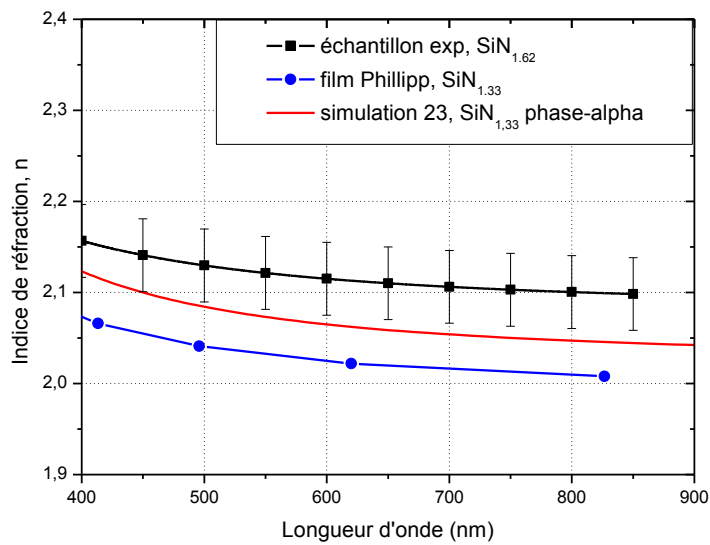


Figure 2.42 : Evolution de l'indice de réfraction du Si_3N_4 phase- α en fonction de la longueur d'onde.

- **Structure Si_3N_4 phase- α + 2N :**

Pour la structure du Si_3N_4 - α , les seules possibilités pour insérer les atomes sont dans les cavités au centre du quart supérieur et inférieur de la maille du Si_3N_4 . Pour les deux simulations 24 et 25, les deux atomes d'azote ont donc été positionnés dans ces cavités (cercle rouge) comme le montrent les images dans le tableau 2.12. Dans la simulation 24, les atomes d'azote ne sont pas positionnés exactement au centre des cavités comme dans la simulation 25 mais un peu décentrés sur le haut ou le bas des cavités.

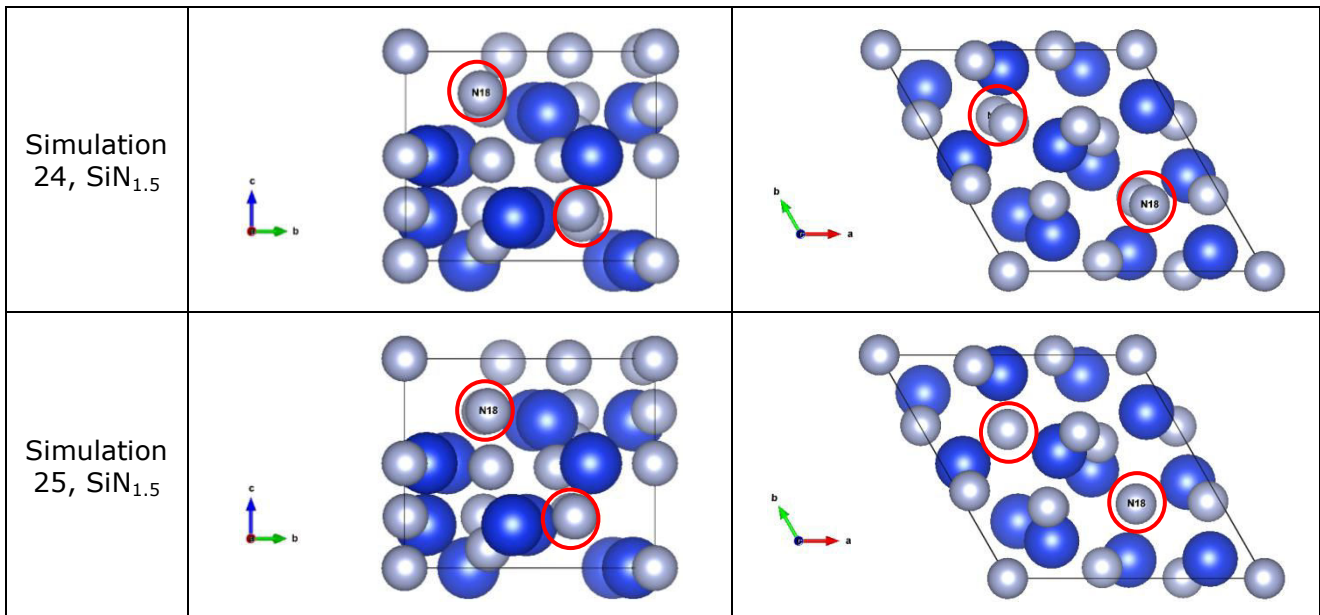


Tableau 2.12 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- α avec l'insertion de 2 atomes d'azote (N17 et N18).

La figure 2.43 montre un indice de réfraction simulé supérieur à celui de l'échantillon expérimental. De plus, comme pour l'insertion d'atomes d'azote dans la structure du Si_3N_4 - β , après une diminution de l'indice de réfraction entre 400 et 600 nm, celui-ci s'élève entre 650 et 800 nm. L'insertion d'atomes d'azote ne permet donc pas de retrouver l'indice de réfraction de l'échantillon expérimental. Les simulations sont poursuivies en insérant deux molécules d'azote.

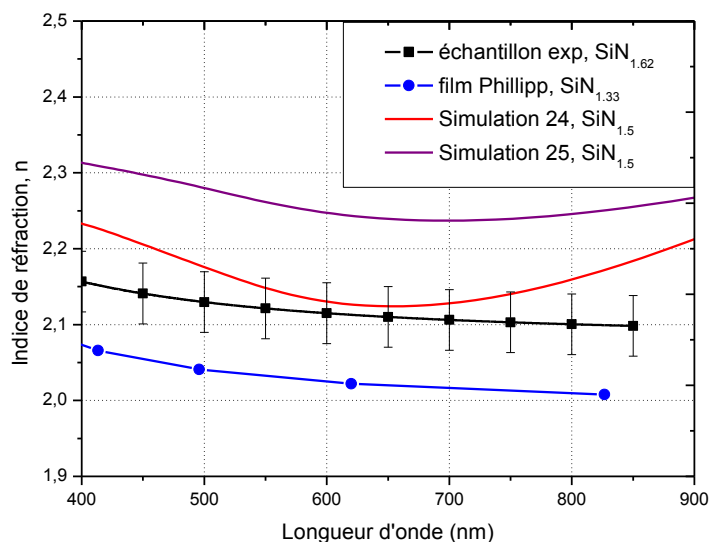


Figure 2.43 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- α avec deux atomes d'azote en insertion en fonction de la longueur d'onde

- **Structure Si_3N_4 phase- α + 2N_2 :**

Lors de l'étude de la structure Si_3N_4 phase- β avec l'insertion de molécules N_2 , les meilleurs résultats obtenus sont ceux avec des molécules N_2 ayant une distance interatomique N-N de 102 pm. Dans les simulations 26 à 29, les molécules N_2 auront donc cette distance interatomique N-N et seront positionnées suivant les emplacements reportés dans le tableau 2.13. Dans les simulations 26, 27 et 28, les molécules d'azote sont insérées au centre des cavités. Pour les simulations 27 et 28, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5% pour tenir compte de la distorsion du volume de la maille. En revanche, pour la simulation 29, le volume total de la maille reste inchangé mais les molécules N_2 sont décentrées sur le haut (N19-N20) et le bas (N17-N18) du milieu des cavités.

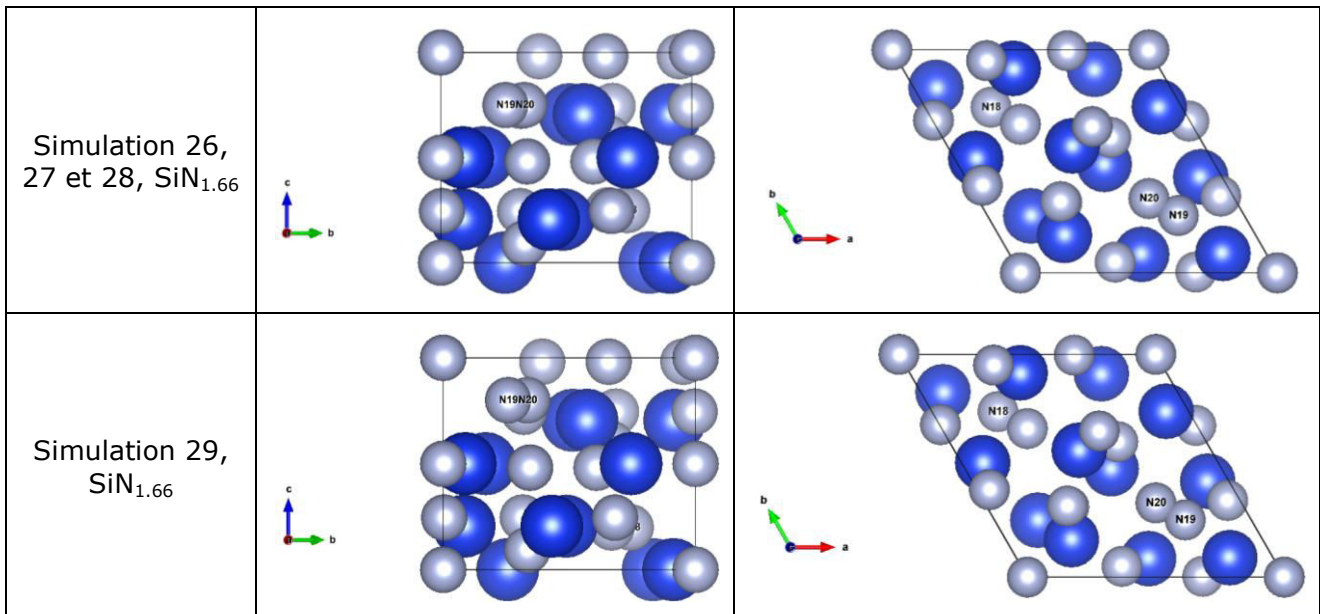


Tableau 2.13 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- α avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N17-N18 et N19-N20) avec une distance interatomique de 102 pm.

L'insertion de deux molécules de N_2 augmente l'indice de réfraction autour de 2,25 pour une longueur d'onde de 633 nm. Toutefois, l'allure générale des courbes (simulation 26 à 29) correspond à celle de l'échantillon expérimental comme le montre la figure 2.44. Comme pour la structure Si_3N_4 phase- β , diminuer le volume total de la maille réduit l'indice de réfraction d'environ 1% alors qu'augmenter le volume de la maille accroît l'indice de réfraction d'environ 7%. Changer la position des molécules dans la structure a tendance à augmenter l'indice de réfraction d'environ 1%. Ces simulations montrent une difficulté à obtenir un indice de réfraction équivalent à celui de l'échantillon sur-stœchiométrique en azote avec la structure du Si_3N_4 phase- α .

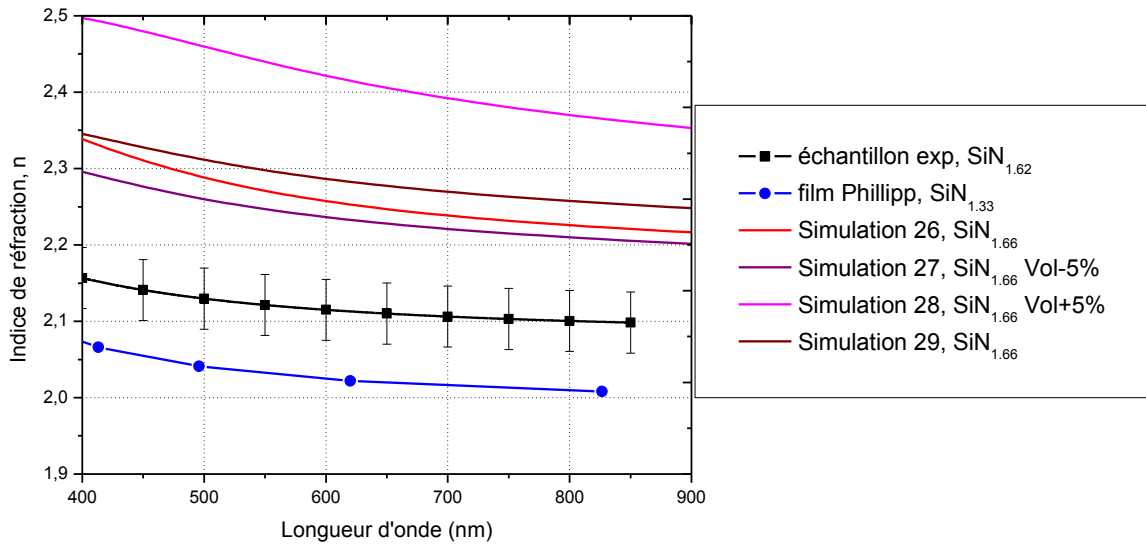


Figure 2.44 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- α avec deux molécules d'azote N_2 en insertion en fonction de la longueur d'onde.

- Structure Si_3N_4 phase- α + 2N + 2O :

Dans le cas des échantillons possédant de l'oxygène, des simulations comportant de l'oxygène dans la maille de Si_3N_4 ont donc été réalisées. Deux simulations sont présentées ici. Dans la simulation 30, deux molécules de NO sont insérées au centre des cavités de la maille du Si_3N_4 phase- α . Dans la simulation 31, une molécule de N_2 et une autre d' O_2 sont insérées au centre des cavités de la maille du Si_3N_4 - α (cf. tableau 2.14).

<p>Simulation 30, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NO}$)</p>		
<p>Simulation 31, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$)</p>		

Tableau 2.14 : Représentation des structures du Si_3N_4 phase- α avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène (N17, N18 et O1, O2).

Les résultats de ces différentes simulations sont représentés dans la figure 2.45. Toutes les simulations montrent un indice de réfraction ne correspondant pas à celui de l'échantillon comportant de l'oxygène. Il est donc peu probable que des atomes d'oxygène soient insérés dans la structure.

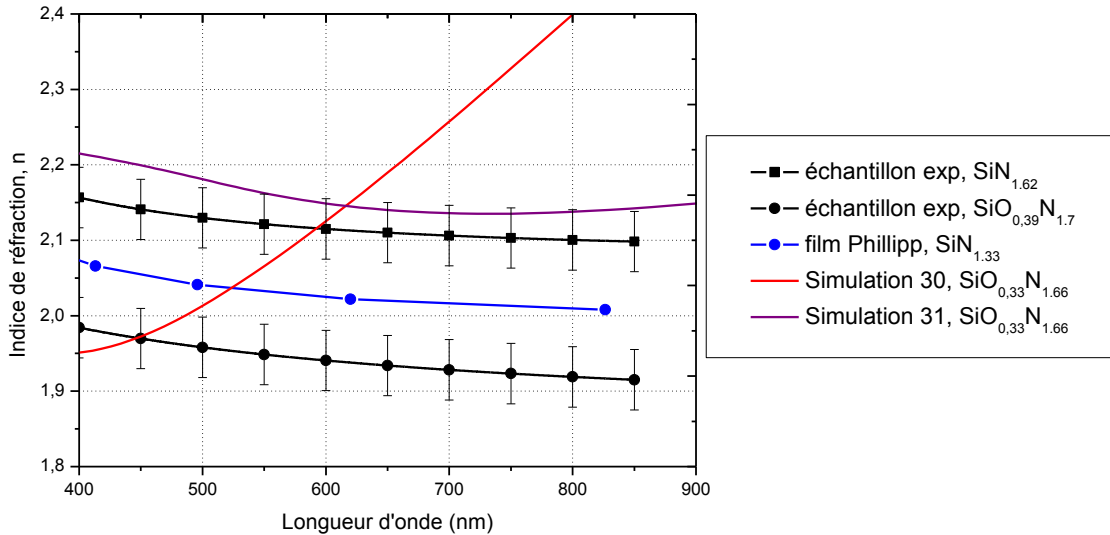


Figure 2.45 : Indice de réfraction Si_3N_4 phase- α avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène en fonction de la longueur d'onde.

5.1.3. Comparaison simulations Si_3N_4 cristallin phase- β et phase- α

Une comparaison entre les indices de réfraction des simulations des deux phases α et β du Si_3N_4 et SiN_y expérimentaux en fonction de la longueur d'onde est représentée dans la figure 2.46. Les indices simulés pour la phase- β (2, 4 et 12) qu'ils soient avec ou sans insertion d'atome d'azote, sont toujours inférieurs à ceux obtenus pour la phase- α (23, 25 et 26). Les indices de réfraction de la maille de Si_3N_4 - α étant toujours supérieurs à ceux expérimentaux $\text{SiN}_{1.33}$ et $\text{SiN}_{1.62}$, nous en déduisons que les échantillons de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique sont essentiellement sous la forme du Si_3N_4 - β .

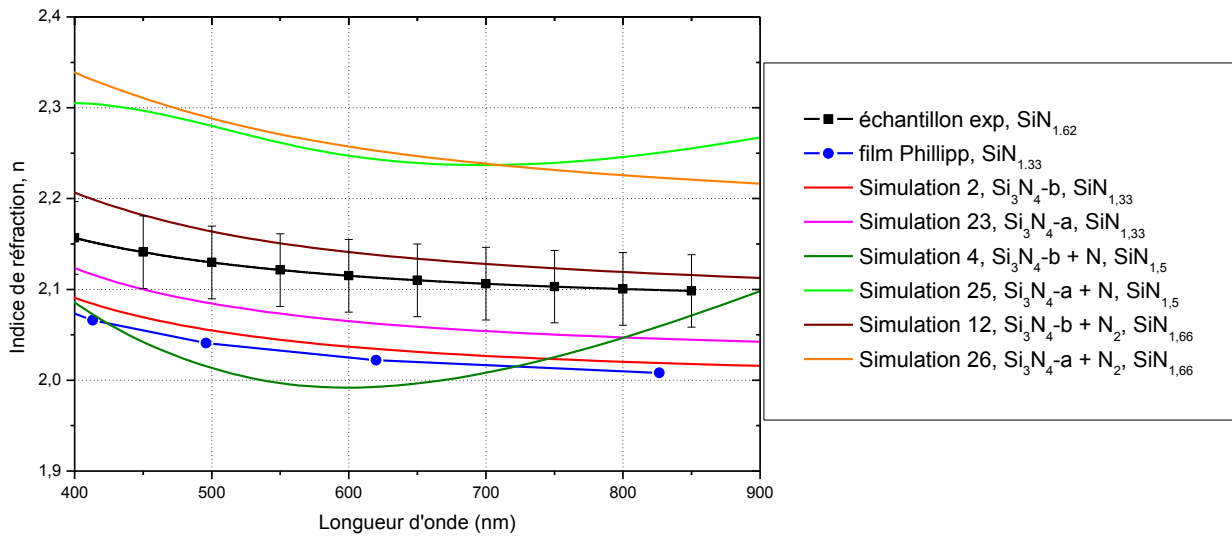


Figure 2.46 : Comparaison de l'indice de réfraction du Si_3N_4 phase- α et β avec ou sans insertion d'atomes d'azote en fonction de la longueur d'onde du visible.

En revanche, aucune simulation du Si_3N_4 dopé en oxygène n'a permis de comprendre comment l'oxygène trouvé dans les films minces peut être inséré dans les structures de SiN_y . Il reste donc la possibilité que l'oxygène présent dans nos films minces vienne de la formation d'un mélange de SiO_2 dispersé dans du Si_3N_4 . Pour vérifier cette hypothèse, nous allons appliquer la loi des mélanges en considérant que les couches minces sont constituées de Si_3N_4 et de SiO_2 .

5.2. Loi des mélanges

La loi des mélanges mise en œuvre pour estimer à la fois la composition chimique et l'indice de réfraction utilise différents paramètres provenant de la structure du Si_3N_4 et du SiO_2 . Si l'hypothèse est un mélange de SiO_2 et de Si_3N_4 dans nos couches minces de SiO_xN_y (cf. figure 2.47), il faut tenir compte dans la loi des mélanges de la concentration atomique des deux matériaux ainsi que de leurs volumes respectifs.

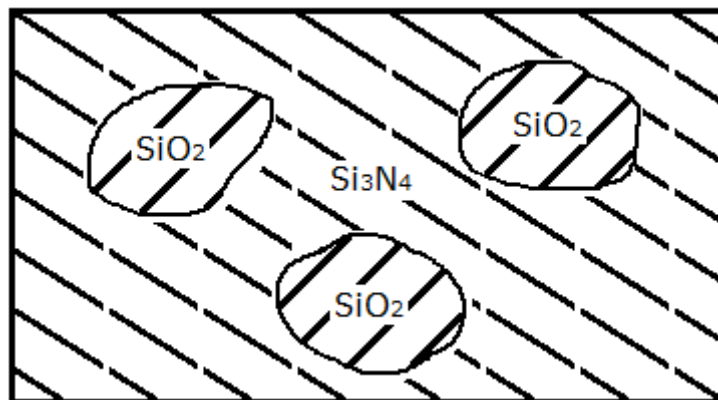


Figure 2.47 : Schéma d'un film SiO_xN_y contenant un mélange de SiO_2 et Si_3N_4 .

On définit donc "x" comme le pourcentage volumique de SiO₂ et "y" comme le pourcentage volumique de Si₃N₄ dans le film mince de SiO_xN_y (où x + y est toujours égal à 1). La composition chimique des trois éléments est donc calculée comme indiqué dans le tableau 2.15 (cf. Annexe 2).

Concentration atomique de silicium (% at.)	Concentration atomique d'azote (% at.)	Concentration atomique d'oxygène (% at.)
$x \times \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times 3 \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}$	$y \times 4 \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}$	$x \times 2 \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}}$
$x \times 3 \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}$	$x \times 3 \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}$	$x \times 3 \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}$

Tableau 2.15 : Calcul de la composition chimique du silicium, de l'azote et de l'oxygène selon la loi des mélanges.

Où : ρ = masse volumique (g.cm⁻³)
 M = masse molaire (g.mol⁻¹)

Par la loi des mélanges, la formule permettant de calculer l'indice de réfraction est donc

$$n_{mélange} = \frac{x \times \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}}}{x \times \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}} \times n_{SiO_2} + \frac{y \times \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}}{x \times \frac{\rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} + y \times \frac{\rho_{Si_3N_4}}{M_{Si_3N_4}}} \times n_{Si_3N_4} \quad (II-1)$$

- Loi des mélanges 1 :

Sachant qu'il existe deux phases α et β pour le Si₃N₄ mais aussi pour le SiO₂ et que le volume de la maille n'est pas le même pour chaque phase, le calcul de la composition chimique pour chaque phase des deux matériaux a été réalisé. La différence obtenue étant très faible inférieure à 0,5 %, les calculs de la composition chimique et de l'indice de réfraction seront réalisés avec le volume du Si₃N₄ phase-β et SiO₂ phase-α (cf. tableau 2.16). Pour placer les échantillons expérimentaux sur l'axe des ordonnées (pourcentage volumique de SiO₂), on calcule le pourcentage volumique de SiO₂ des films minces de SiO_xN_y grâce à leurs concentrations atomiques d'oxygène.

	Si ₃ N ₄ phase-β	SiO ₂ phase-α
ρ (g.cm ⁻³)	3,2	2,54
M (g.mol ⁻¹)	140,28	60,08
n ₆₃₃	2,03	1,48

Tableau 2.16 : Récapitulatifs des données utilisées pour la loi des mélanges 1.

La figure 2.48 montre la comparaison entre la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1 et les mesures des échantillons expérimentaux en fonction de la fraction volumique de SiO₂. Pour la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1, la concentration atomique de silicium diminue progressivement avec l'augmentation du pourcentage volumique de SiO₂. La concentration atomique d'azote évolue inversement à la concentration atomique d'oxygène. La teneur d'azote et celle d'oxygène sont égales (environ 30% at.) quand la fraction volumique de SiO₂ est de 0,5. La teneur en silicium diffère de celle du Si₃N₄ (42,8% at.) à celle du SiO₂ (33,3% at.). De la même manière, la teneur d'azote varie de 57,2% at. (Si₃N₄) à 0 % at. (SiO₂) et la teneur en

oxygène varie de 0% at. (Si_3N_4) à 66,7% at. (SiO_2). Pour les mesures de composition des échantillons de SiO_xN_y , il apparaît que les différentes teneurs suivent l'évolution des concentrations atomiques de la loi de mélange 1 mais avec un écart pour les concentrations atomiques mesurées d'azote de + 12% et celles de silicium de - 12 %. Cet écart provient de la sur-stœchiométrie en azote de tous les échantillons expérimentaux ayant ou non de l'oxygène dans leur composition. De plus, la teneur en oxygène est égale dans les valeurs calculées et celle mesurée car elle est prise comme référence pour la loi des mélanges et les échantillons (sauf pour l'échantillon 100 % oxydé pour lequel les mesures EDS détectent aussi une sur-stœchiométrie en oxygène ; cf. chap. III).

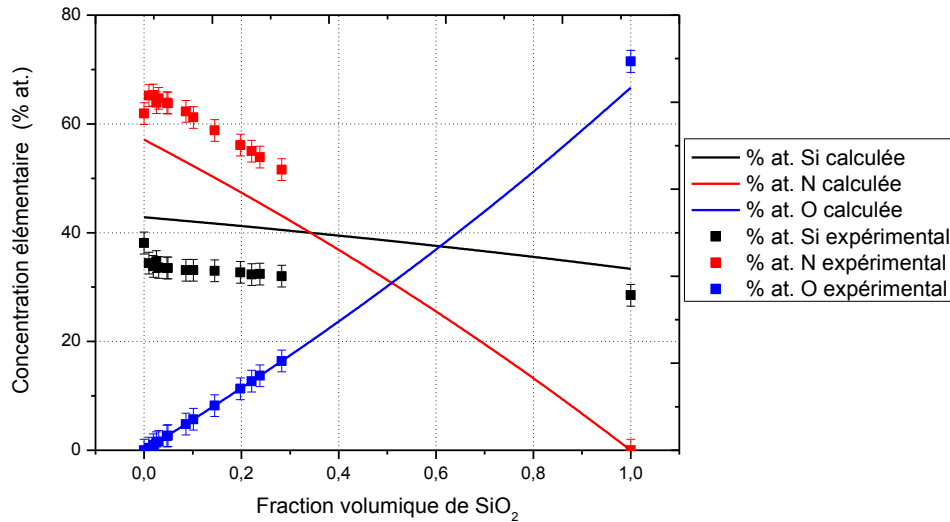


Figure 2.48 : Comparaison de la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1 et mesurée expérimentalement en fonction de la fraction volumique de SiO_2 .

L'évolution des indices de réfraction à $\lambda = 633$ nm calculés selon la loi des mélanges 1 et mesurés expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de SiO_2 est représentée dans la figure 2.49. L'indice de réfraction calculé pour la loi des mélanges 1 diminue de 2,03 (indice du Si_3N_4) à 1,48 (indice du SiO_2) quand le pourcentage de SiO_2 augmente de 0 à 100 % avec une tendance à chuter plus rapidement pour les faibles pourcentages de SiO_2 . En revanche, l'indice de réfraction des films expérimentaux varie de 2,11 à 1,95 entre 0 et 10 % de SiO_2 puis diminue plus faiblement de 1,95 à 1,84 entre 10 % et 30 % de SiO_2 . Il apparaît donc que l'indice de réfraction pour les échantillons ayant peu d'oxygène (fraction volumique entre 0 et 0,1) suit bien la loi des mélanges 1 (sauf pour le film ne possédant pas d'oxygène, indice plus élevé). Les échantillons possédant un peu plus d'oxygène (fraction volumique entre 0,1 et 0,3) ont tendance à avoir des indices plus importants que ceux de la loi des mélanges 1. Cette différence peut provenir de la sur-stœchiométrie en azote des échantillons expérimentaux. En effet, l'échantillon ne contenant pas d'oxygène est riche en azote et l'indice de réfraction est plus élevé que celui du Si_3N_4 . Une deuxième loi des mélanges prenant en compte cette sur-stœchiométrie est donc effectuée.

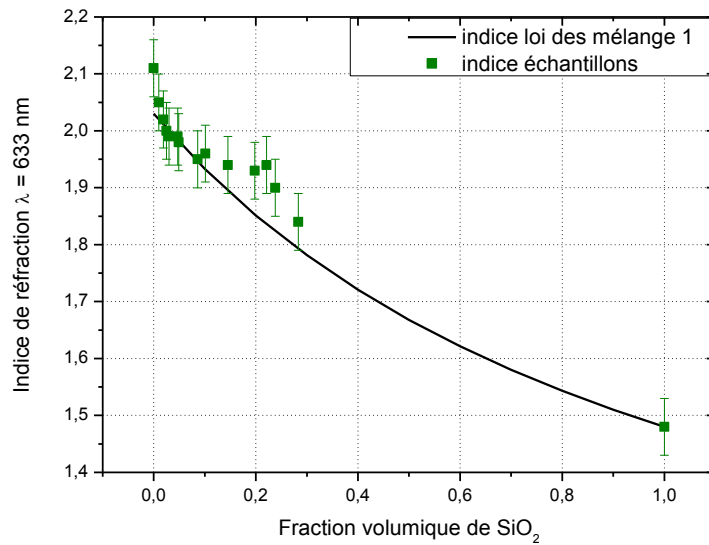


Figure 2.49 : Comparaison de l'indice de réfraction calculé selon la loi des mélanges 1 et mesuré expérimentalement en fonction de la fraction volumique de SiO_2 .

- Loi des mélanges 2 :

La composition des échantillons expérimentaux étant sur-stœchiométrique en azote et en oxygène, la loi des mélanges 2 a été recalculée en prenant la structure simulée du Si_3N_4 phase- β dopée avec deux molécules de N_2 ayant une distance interatomique de 102 pm et un SiO_2 phase- α qui serait dopé avec un atome O. Les calculs de la composition chimique et de l'indice de réfraction seront réalisés avec le volume du Si_3N_4 phase- β + N_2 et SiO_2 phase- α + O (cf. tableau 2.17). De la même manière que la loi des mélanges 1, le pourcentage volumique de SiO_2 + O des films minces de SiO_xN_y est calculé grâce à leurs concentrations atomiques d'oxygène.

	Si_3N_4 phase- β + N_2	SiO_2 phase- α + O
ρ (g.cm^{-3})	3,52	2,99
M (g.mol^{-1})	154,29	76,08
n_{633}	2,13	1,48

Tableau 2.17 : Récapitulatifs des différentes valeurs d'indices utiles pour la loi des mélanges 2.

La comparaison entre la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 2 et celle des échantillons expérimentaux en fonction de la fraction volumique de SiO_2 + O est observée dans la figure 2.50. La composition chimique de la loi des mélanges 2 varie de la même manière que la loi des mélanges 1, mais avec une teneur en silicium plus faible variant de 37,5% at. à 28,6% at. La teneur en azote et oxygène est augmentée et varie respectivement de 62,5 à 0% at. et de 0 à 71,4% at. Le calcul avec la loi des mélanges 2 permet d'avoir une composition chimique identique entre l'échantillon ne possédant pas d'oxygène et celui ne possédant pas d'azote. En revanche, pour les films de nitrure possédant de l'oxygène, il apparaît toujours une sur-stœchiométrie en azote d'environ 4%.

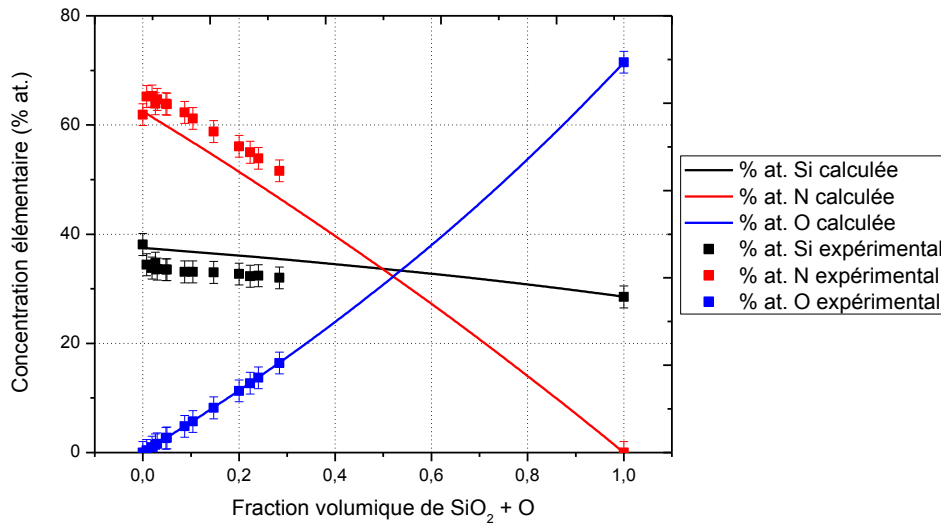


Figure 2.50 : Comparaison de la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 2 et mesurée expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de $\text{SiO}_2 + \text{O}$.

La figure 2.51 montre l'indice de réfraction à $\lambda = 633 \text{ nm}$ calculé selon la loi des mélanges 2 et ceux mesurés expérimentalement en fonction de la fraction volumique de $\text{SiO}_2 + \text{O}$. L'indice de réfraction calculé pour la loi des mélanges 2 diminue de 2,13 à 1,48 lors de l'augmentation du pourcentage de SiO_2 dans le film. Lors du calcul de la loi des mélanges 2, l'indice de réfraction est très proche pour l'échantillon ne possédant pas d'oxygène et celui ne possédant pas d'azote. De plus, se sont maintenant les indices de réfraction des échantillons ayant le plus d'oxygène (entre 0,1 et 0,3) qui correspondent aux indices de réfraction calculés. En revanche, dans la loi des mélanges 2, les indices des échantillons possédant moins d'oxygène sont sous évalués par rapport à ceux calculés.

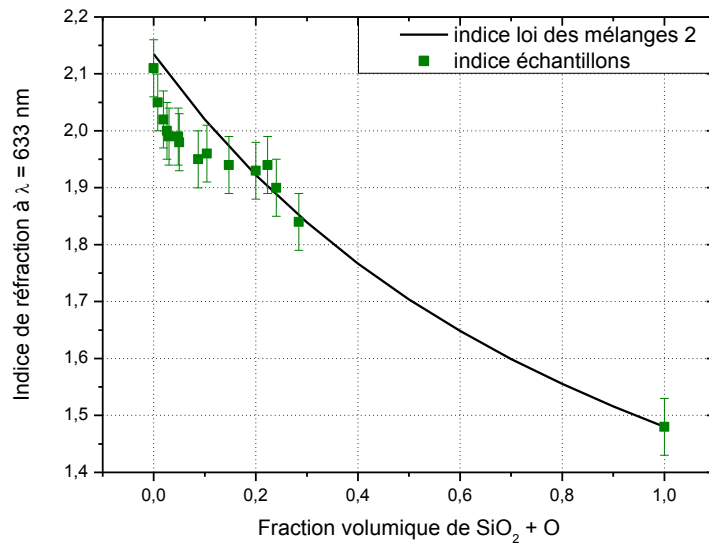


Figure 2.51 : Comparaison de l'indice de réfraction calculé selon la loi des mélanges 2 et mesuré expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de $\text{SiO}_2 + \text{O}$.

Les deux lois des mélanges réalisées ne correspondent pas exactement aux résultats expérimentaux. Toutefois, combiner les deux lois des mélanges permet de se rapprocher grandement du résultat expérimental. Au final, il est donc plus probable de former des films minces de Si_3N_4 mélangés avec du SiO_2 que d'avoir des atomes d'oxygène insérés dans la structure du Si_3N_4 . Les films minces de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique par procédé conventionnel contenant de l'oxygène semblent correspondre à un mélange complexe de petit domaine de type Si_3N_4 phase- β dopé par deux molécules de N_2 avec de petit domaine de type SiO_2 .

CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter différentes caractéristiques et propriétés optiques des films minces de nitrure de silicium élaborés suivant différentes conditions de pulvérisation cathodique réactive.

Au départ, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive conventionnelle a été réalisée. Changer les conditions de dépôt a permis de modifier certaines caractéristiques optiques des films minces. Premièrement, augmenter le débit d'azote induit une oxydation de plus en plus importante des films de nitrure de silicium. Ils deviennent alors des films d'oxynitrures de silicium présentant une diminution de l'indice de réfraction et une augmentation de la band gap. Deuxièmement, même à très bas débit d'azote, les films minces de nitrure de silicium sont toujours sur stœchiométriques en azote mais leurs propriétés optiques sont améliorées. De plus, l'étude sur l'épaisseur a permis de montrer que réduire l'épaisseur de la couche mince ne dégrade pas l'indice de réfraction et favorise même sa transmission. Ceci aura son intérêt pour réaliser des multicouches antireflets.

Ensuite, la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP a permis de réaliser des couches de nitrure de silicium stœchiométriques. En effet, grâce à un meilleur contrôle de la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte de pulvérisation, nous avons pu diminuer la concentration d'azote dans les couches minces jusqu'à correspondre à la composition chimique du Si_3N_4 . L'indice de réfraction de cette couche mince est à 2,34, valeur supérieure à la valeur de 2 obtenue pour le Si_3N_4 .

Par la suite, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique par deux techniques GLAD a permis de réaliser un comparatif. D'une part, l'étude a montré que l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat permettait d'élaborer des couches minces de plus en plus colonnaires et poreuses. Ces colonnes et cette porosité introduisent de l'oxygène (de 0 à 15%) dans nos films minces de silicium et surtout diminuent fortement les indices de réfraction (de 2,11 à 1,58). D'autre part, les deux techniques GLAD permettent d'élaborer des films aux indices optiques proches pour des angles d'inclinaison différents. L'angle de 80° par la technique GLAD conventionnel semble se rapprocher de l'angle de 50° en GLAD Moteur.

Enfin, les différentes simulations numériques et les lois des mélanges ont permis d'étudier les possibles structures des films minces de SiN_y et SiO_xN_y élaborés. Les films minces de nitrure de silicium produits auraient donc une structure de la forme du Si_3N_4 - β dopée avec deux molécules de N_2 . Les couches minces d'oxynitrure de silicium semblent correspondre à une combinaison de petit domaine du type cette structure avec de petit domaine de type SiO_2 .

Au final, l'objectif fixé pour cette étude étant d'obtenir un indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans le domaine du visible a été atteint. Pour cela deux conditions de pulvérisation cathodique ont donc été retenues. La première condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel avec : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ et $P_{\text{T}} = 0,7 \text{ Pa}$ permettant d'obtenir un indice de réfraction de 2,07 à 633 nm et une transmission moyenne de 83% à 633 nm. La deuxième condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP avec : $T = 45 \text{ s}$, $t_{\text{ON}} = 20 \text{ s}$, $\tau_{\text{mou}} = 10 \text{ s}$, $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1 \text{ sccm}$ et $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$. Ces conditions permettront d'élaborer un film ayant un indice de réfraction de 2,21 à 633 nm avec une transmission moyenne de 78 % à 633 nm. Le prochain chapitre portera sur l'étude des propriétés des films minces d'oxyde de silicium en fonction des conditions de pulvérisation cathodique réactive utilisées.