T 1653 double

N°d'ordre 96-32

Année 1996

THESE

présentée devant

L' ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR**

Spécialité : Physique des Matériaux et des Surfaces

par M^elle^ Anne-Segolène CALLARD

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DIELECTRIQUES POUR L'OPTIQUE

Soutenue le 16 Juillet devant la commission d'examen

Jury MM	G. TURBAN	Président
	B. AGIUS	Rapporteur
	B. DREVILLON	Rapporteur
	A. GAGNAIRE	
	A. HOAREAU	
	J. JOSEPH	
	X. RIPOCHE	

N°d'ordre 96-32 Année 1996

THESE

présentée devant

L' ECOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR**

Spécialité : Physique des Matériaux et des Surfaces

par M^elle^ Anne-Segolène CALLARD

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DIELECTRIQUES POUR L'OPTIQUE

Soutenue le 16 Juillet devant la commission d'examen

Jury MM	G. TURBAN	Président
	B. AGIUS	Rapporteur
	B. DREVILLON	Rapporteur
	A. GAGNAIRE	
	A. HOAREAU	
	J. JOSEPH	
	X. RIPOCHE	

ECOLE CENTRALE DE LYON

MAJ DU 1er sept. 1995

LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES

A. du 30.03.82 Art. 21 et A. du 23.11.88

Directeur : Etienne PASCAUD
Directeur Adjoint : Léo VINCENT
Directeur des Etudes : Jean ROZINOER
Directeur Administration de la Recherche : Francis LEBOEUF

DEPARTEMENT	NOM-PRENOM	FONCTION
ACOUSTIQUE	COMTE-BELLOT Geneviève	PROFESSEUR
	JUVE Daniel	- - -
	ROGER Michel	- - -
	GALLAND Marie-Annick	MAITRE DE CONFERENCES
	BLANC-BENON Philippe	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	SUNYACH Michel	PROFESSEUR IUT LYON I
ELECTRONIQUE LEAME	BLANCHET Robert	PROFESSEUR
	LE HELLEY Michel	- - -
	HELLOUIN Yves	MAITRE DE CONFERENCES
	VIKTOROVITCH Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	HOLLINGER Guy	- - -
	GENDRY Michel	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	KRAWCZYK Stanislas	- - -
	TARDY Jacques	- - -
ELECTROTECHNIQUE CEGELY	AURIOL Philippe	PROFESSEUR
	NICOLAS Alain	- - -
	BEROUAL Abderrahmane	MAITRE DE CONFERENCES
	ROJAT Gérard	- - -
	NICOLAS Laurent	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
MACHINES THERMIQUES	ARQUES Philippe	PROFESSEUR
	BRUN Maurice	- - -
	CHAMPOUSSIN Jean-Claude	- - -

MATERIAUX MECANIQUE PHYSIQUE	GUIRALDENQ Pierre	PROFESSEUR
	TREHEUX Daniel	- - -
	VANNES Bernard	- - -
	VINCENT Léo	- - -
	BLANC-BENON Jean	PROFESSEUR LYON I
	BRUGIRARD Jean	- - -
	NGUYEN Du	MAITRE DE CONFERENCES
	FAYEULLE Serge	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	JUVE Denyse	INGENIEUR D'ETUDES
MATHEMATIQUES INFORMATIQUE SYSTEMES	DAVID Bertrand	PROFESSEUR
	MARION Martine	- - -
	MAITRE Jean-François	- - -
	MOUSSAOUI Mohand Arezki	- - -
	THOMAS Gérard	- - -
	MUSY François	MAITRE DE CONFERENCES
	ROZINOER Jean	- - -
MECANIQUE DES FLUIDES	MATHIEU Jean	PROFESSEUR EMERITE
	ALCARAZ Emilio	PROFESSEUR
	JEANDEL Denis	- - -
	LEBOEUF Francis	- - -
	SCOTT Jean	- - -
	BATAILLE Jean	PROFESSEUR LYON I
	BUFFAT Marc	- - -
	GAY Bernard	- - -
	GENCE Jean-Noël	- - -
	LANCE Michel	- - -
	BEN HADID Hamda	MAITRE DE CONFERENCES LYON I
	HAMADICHE Mahmoud	- - -
	MOREL Robert	PROFESSEUR INSA
	CAMBON Claude	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	BERTOGLIO Jean-Pierre	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	ESCUDIE Dany	- - -
	FERRAND Pascal	- - -
	HENRY Daniel	- - -
		- - -

MECANIQUE DES SOLIDES	CAMBOU Bernard	PROFESSEUR
	JEZEQUEL Louis	- - -
	SIDOROFF François	- - -
	SURRY Claude	PROFESSEUR ENISE
PHYSICOCHIMIE DES INTERFACES	CLECHET Paul	PROFESSEUR
	JOSEPH Jacques	- - -
	MARTELET Claude	- - -
	MARTIN Jean-René	- - -
	PORTE Louis	- - -
	ROBACH Yves	MAITRE DE CONFERENCES
	STREMSDOERFER Guy	- - -
	JAFFREZIC Nicole	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	SOUTEYRAND Elyane	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
PHOTACATALYSE	PICHAT Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	HERRMANN Jean-Marie	- - -
	HOANG-VAN Can	
TRIBOLOGIE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES	GEORGES Jean-Marie	PROFESSEUR
	SABOT Jean	- - -
	MARTIN Jean-Michel	- - -
	DONNET Christophe	MAITRE DE CONFERENCES
	MATHIA Thomas	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	KAPSA Philippe	- - -
	LOUBET Jean-Luc	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	MAZUYER Denis	- - -
	LE BOSSE Jean-Claude	MAITRE DE CONFERENCES INSA
	LOPEZ Jacques	MAITRE DE CONFERENCES UCB
	ROUSSEAU Jacques	PROFESSEUR ENISE

à Joss,

à mes parents,

à l'aspirine

Ce travail a été réalisé au Département de Physico-Chimie des Matériaux de l'Ecole Centrale de Lyon qui appartient à l'UMR CNRS 5512 (LEAME). Je remercie vivement Guy Hollinger, directeur du LEAME qui m'a accueillie au sein de son laboratoire et qui m'a donné toutes facilités pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Jacques Joseph qui a proposé ce sujet de thèse et qui en a assumé la direction. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail, ses nombreux conseils et toutes les discussions fructueuses que nous avons pu avoir. Je n'oublierai ni son enthousiasme pour la recherche, ni son sens de l'humour : des qualités qui contribuent nécessairement au plaisir de travailler.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Guy Turban qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie vivement Monsieur le Professeur Bernard Agius pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et Bernard Drévillon, à la fois pour ses précieux conseils « ellipsométriques » et pour avoir accepté de juger ce manuscrit. Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur Alain Hoareau pour avoir bien voulu participer à ce jury.

L'étude des films à gradient d'indice a été le fruit d'une collaboration avec Saint-Gobain-Recherche. Je remercie Xavier Ripoche pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury. Je remercie également David Lebellac pour son aide et les échanges que nous avons pu avoir à propos des gradients.

Tous mes remerciements à Marie-Paule Besland qui m'a continuellement fait profiter de ses compétences scientifiques et de son expérience dans le domaine des dépôts par plasma. Je la remercie pour son aide, le temps qu'elle m'a consacré et sa collaboration sans laquelle ce travail n'aurait pas progressé aussi efficacement.

Je tiens très chaleureusement à remercier Alain Gagnaire pour l'aide scientifique précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce travail . Je le remercie particulièrement pour les innombrables qualités dont il fait profiter toute l'équipe : sa disponibilité quasi-inépuisable, son dynamisme, sa bonne humeur, voire, sa maîtrise absolue du gratin dauphinois...Enfin, je le remercie pour son amitié et bien-sûr pour sa présence au jury.

J'aimerai remercier ici tout spécialement le Professeur Gene Irene, de l'Université de Caroline du Nord à Chapel Hill, pour m'avoir initiée à la recherche et à l'ellipsométrie pendant mon stage de DEA. J'ai beaucoup apprécié son enseignement fondé sur la liberté d'initiative de ses thésards.

Merci à Fabienne Karolac, Roland Dubent, Jean-Baptiste Gourre pour toutes leurs aides techniques et amicales qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Merci aussi à Amal Chabli du LETI à Grenoble pour les expériences de réflectométrie effectuées sur les miroirs de Bragg et à Pierre-Emmanuel Mazeran du Laboratoire de Technologie des Surfaces de l'ECL pour les images AFM des gradients.

L'excellente ambiance qu'il règne au laboratoire contribue évidemment au très bon souvenir que me laisseront ces trois ans passés ensembles. C'est pourquoi je tiens à remercier toute l'équipe «tunnel » pour leur sympathie, Magali Goutorbe, Yves Robach, Louis Porte. Je remercie Christine Martinet pour sa gentillesse et son amitié et tous les thésards du groupe : Michael Lapeyrade, Mireille Oustric,Thierry Venet et tous les autres...

RESUME

Ce travail porte sur la fabrication et la caractérisation des couches minces diélectriques pour l'optique. Les matériaux utilisés sont la silice, le nitrure de silicium et les oxynitrures de silicium. Les couches sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma micro-onde (PECVD-ECR). Les dépôts sont contrôlés pendant leur croissance par ellipsométrie. Trois points ont été principalement développés :

Le premier d'entre eux est consacré à la fabrication de miroirs de Bragg constitués de couches alternées de silice et de nitrure de silicium. Une méthode originale et simple de contrôle des épaisseurs de films par ellipsométrie *in situ* est présentée. Les mesures de réflectometrie sur les miroirs montrent que la méthode de contrôle *in situ* permet d'obtenir une grande précision sur les épaisseurs et les indices des différentes couches.

Le deuxième est consacré à l'étude de la fabrication de films d'oxynitrure dont l'indice optique varie continûment avec l'épaisseur. Après l'examen de la variation de l'indice des couches en fonction des paramètres de dépôt, la méthode d'élaboration est présentée. Des films présentant des profils d'indice linéaire et parabolique ont été déposés sur du silicium et sur du verre.

Le dernier point porte sur la caractérisation des films à gradient d'indice. On montre que la mesure d'un seul spectre ellipsométrique sur la couche permet d'obtenir la forme du profil. Une analyse en profondeur par gravure chimique permet de valider ces résultats.

Mots clés : Couche mince, couche inhomogène, indice optique, ellipsométrie, silice, nitrure de silicium, oxynitrure de silicium, filtre optique, dépôt plasma.

SUMMARY

An investigation into the synthesis and characterization of thin dielectric films has been conducted with applications to optical elements. Silicon dioxide, silicon nitride and their oxynitrides have been deposited by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (ECR PECVD). Ellipsometry has been used to control film growth during the deposition process. Three points have been developed :

Firstly, Bragg mirrors consisting of alternate layers of SiO_2 and Si_3N_4 have been fabricated. A simple and original method for the control of film thickness by *in situ* ellipsometry is presented. The spectroreflectometry measurements on these mirrors show that this method provides precise control of film thickness and index.

Secondly, the synthesis of oxynitride films with a continuing variation of optical index with thickness has been studied. After examining the index variation of the film as a function of deposition parameters, the synthesis technique is presented. Films with linear and parabolic indice profiles have been deposited on silicon and glass substrates.

Finally, gradient index films have been characterized. It has been shown that one spectroellipsometric measurement on the deposited film is sufficient to obtain the profile. An in-depth analysis by chemical etching has confirmed these results.

Key words : Thin film, inhomogeneous film, ellipsometry, optical index, silicon dioxide, silicon nitride, silicon oxynitride, optical filter, plasma deposition.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : DISPOSITIF EXPERIMENTAL 5

I.1. Ellipsométrie 5

I.1.1. Principes théoriques généraux 5
I.1.1.1. Cas de la réflexion sur un milieu unique 6
I.1.1.2. Cas d'une surface recouverte par un film 8
I.1.1.3. Cas d'un système multicouches 9
I.1.1.4. Conclusion 11

I.1.2. Application à la mesure des indices et des épaisseurs 12
I.1.2.1. Spectroellipsométrie 12
I.1.2.1.1. Théorie des milieux effectifs 13
I.1.2.1.2. Modèles ellipsométriques et minimisation 14

I.1.2.2. Ellipsométrie cinétique monochromatique 16
I.1.2.2.1. Méthode des trajectoires 17
I.1.2.2.2. Mesure des températures 18

I.1.3. Ellipsomètre à modulation de phase 22
I.1.3.1. Introduction 22
I.1.3.2. Description 22
I.1.3.3. Principe de la mesure 25

I.1.4. Conclusion 27

I.2. Plasma ECR 28
I.2.1. Introduction 28
I.2.2. Principe des décharges micro-onde ECR 29
I.2.2.1. La résonance 29
I.2.2.2. Zone ECR 30
I.2.2.3. Extraction des ions 30

I.2.3. Description du dispositif expérimental 32
I.2.3.1. Source Plasma 32
I.2.3.2. Chambre de dépôt 33
I.2.3.3. Distribution des gaz 33
I.2.3.4. Paramètres de dépôt 33
I.2.3.5. Ellipsomètre à modulation de phase 35

I.2.4. Conclusion 35

Bibliographie du chapitre I 36

CHAPITRE II : STRUCTURES A PROFIL D'INDICE DISCRET 41

II .1. Systèmes optiques multicouches 41
II.1.1. Définition du modèle 42
II.1.2. Calculs des propriétés optiques des milieux stratifiés 43
II.1.2.1. Propagation dans les milieux stratifiés 43
II.1.2.2. Calcul du facteur de réflexion 46
II.1.2.3. Discussion 47

II.2. Cas particulier de systèmes multicouches : les miroirs de Bragg 50
II.2.1. Miroir de Bragg idéal 51
II.2.1.1. Définition 51
II.2.1.2. Propriétés 52
II.2.1.2.1. Périodicité 54
II.2.1.2.2. Rapport des indices G_N 55
II.2.1.2.3. Nombre de couches 56
II .2 .1 .2 .4 . Conclusion 58

II.2.2. Matériaux 58
II.2.2.1. Choix des matériaux 58
II.2.2.1.1. Influence du substrat 58
II.2.2.1.2. Couches alternées 59

II.2.2.2. Tolérance sur les épaisseurs 62

II.3. Elaboration de miroirs de Bragg dielectriques: SiO_2/SiN_x 66
II.3.1. Couple SiO_2/SiN_x 66
II.3.1.1. Mode opératoire 66
II.3.1.2. Couches de Nitrure de Silicium 67
II.3.1.2.1. Paramètres de dépôt 68
II.3.1.2.2. Caractérisation 69

II.3.1.3. Couches de Silice 73
II.3.1.3.1. Paramètres de dépôts 73
II.3.1.3.2. Caractérisation 73

II.3.1.4. Couches alternées SiO_2 / SiN_x 74
II.3.1.4.1. Résultats spectroellipsométriques 75
II.3.1.4.2. Analyse XPS 76
II.3.1.4.3. Ellipsométrie *in situ* 76

II.3.1.5. Conclusion sur l'alternance SiO_2 / SiN_x 77

II.3.2. Elaboration de la structure: contrôle *in situ* 78
II.3.2.1. Introduction 78
II.3.2.2. Méthode AWE de contrôle *in situ* 79
II.3.2.2.1. Principe 79
II.3.2.2.2. Choix de la longueur d'onde de contrôle 82

II .3 .2 .3 . Elaboration des miroirs de Bragg 85
II.3.2.3.1. Mode Opératoire: trajectoires 85
II.3.2.3.2. Spectroellipsométrie *in situ* 87
II.3.2.3.3. Durées des dépôts 89

II.4. Caractérisation des structures 89
II.4.1. Résultats de réflectométrie 89
II.4.2 . Discussion et conclusion 92

Bibliographie du chapitre II 96

CHAPITRE III : REALISATION DE COUCHES D'OXYNITRURE A GRADIENT D'INDICE 99

III.1. Les oxynitrures de silicium 99
III.1.1. Introduction 99
III.1.2. Indice de réfraction des oxynitrures 99

III.2. Réalisation de couches homogènes d'oxynitrure 102
III.2.1. Objectif 102
III.2.2. Réalisation et caractérisation des couches 102
III.2.2.1. Influence des paramètres 103
III.2.2.1.1. La puissance micro-onde 103
III.2.2.1.2. La pression dans le réacteur 104
III.2.2.1.3. Rapport des gaz du plasma 105
III.2.2.1.4. La température 107
III.2.2.1.5. Distance source échantillon 109

III.2.2.2. Choix des conditions expérimentales : 109
III.2.2.3. Courbes d'étalonnage 111
III.2.2.3.1. Fraction volumique de SiO_2 111
III.2.2.3.2. Vitesse de dépôt 112

III.2.2.4. Conclusion 113

III.3. Réalisation de films à gradient d'indice 113
III.3.1. Introduction 113
III.3.2. Profils linéaires 113
III.3.2.1. Présentation 113
III.3.2.2. Dépôt de film à gradient : mise en oeuvre expérimentale 115
III.3.2.2.1. Utilisation de l'automate programmable 115
III.3.2.2.2. Programmation des débits pour des gradients linéaires 116

III.3.2.3. Dépôt sur substrat de silicium 117
III.3.2.4. Dépôt sur substrat de verre 118

III.3.3. Profil parabolique 119
III.3.3.1. Présentation 119
III.3.3.2. Elaboration 121

III.3.4. Conclusion 121

Bibliographie du chapitre III 122

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES COUCHES A GRADIENT D'INDICE 125

IV.1. Introduction 125
IV.2. Procédé expérimental 127
IV.2.1. Ellipsométrie Spectroscopique 127
IV.2.1.1. Discrétisation 127
IV.2.1.2. Modélisation 130
IV.2.1.3. Minimisation 131

IV.2.2. Gravure chimique 132
IV.2.2.1. Principe 132
IV.2.2.2. Référence 132
IV.2.2.3. Rugosité 133

IV.3. Caractérisation des films d'oxynitrure à gradient d'indice par spectroellipsométrie 134
IV.3.1. Gradients sur verre 134
IV.3.1.1. Gradient linéaire: LIN1 135
IV.3.1.2. Gradient parabolique :PARA 142

IV.3.2. Gradients sur silicium: 145
IV.3.2.1. Gradient d'indice décroissant : SILIN1 145
IV.3.2.2. Gradient d'indice croissant : SILIN2 149

IV.4. Conclusion 152

Bibliographie du chapitre IV 154

CONCLUSION 157

ANNEXE 159

INTRODUCTION

De nombreux dispositifs de la micro-électronique, de l'optoélectronique ou de l'optique utilisent des couches minces. Par exemple, les transistors à effet de champ, les lasers semi-conducteurs à cavité verticale ou les couches antireflets pour cellules solaires sont fabriqués à partir d'un empilement de couches minces. Le terme de couche mince est assez général : il s'applique aussi bien à un matériau diélectrique qu'à un semi-conducteur ou un métal, leur épaisseur est comprise entre 1 nm et 1000 nm. Le choix des matériaux utilisés ainsi que l'organisation de l'empilement dépendent du domaine d'application.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux couches minces diélectriques pour l'optique et plus particulièrement aux composés à base de silicium : la silice, le nitrure de silicium et les oxynitrures de silicium. Ces matériaux sont très utilisés dans les technologies micro-électroniques. La silice est certainement l'isolant le plus répandu, si à l'origine elle était surtout obtenue par oxydation thermique du silicium, elle est maintenant très souvent élaborée par dépôt. Le nitrure de silicium ainsi que les oxynitrures de silicium sont aussi des matériaux intéressants pour la micro-électronique car, outre leur qualité diélectrique, ils présentent, contrairement à la silice, un grand pouvoir de barrière de diffusion aux impuretés. L'intérêt de ces matériaux pour la micro-électronique a suscité un effort de recherche important et entraîné la mise au point de nouvelles méthodes de fabrication dont bénéficient à présent d'autres domaines comme l'optique et l'optoélectronique.

En optique ou en optoélectronique, on utilise les films diélectriques pour obtenir une réponse optique bien définie. Plus précisément, on cherche à obtenir une structure qui ait un certain facteur de réflexion, ou de transmission, sur une plage de longueurs d'onde. Par exemple, un revêtement antireflet permet de diminuer le facteur de réflexion d'un verre dans le spectre du visible. Au contraire, les miroirs de Bragg sont des empilements très réfléchissants sur une plage précise de longueur d'onde. La réalisation de ces dispositifs pose à la fois des problèmes de conception, de fabrication et de caractérisation.

L'étape de conception consiste à définir quelle valeur doit avoir l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur pour que la structure présente les propriétés optiques recherchées. Dans le cas général, la solution peut être envisagée sous la forme d'une couche mince dont

l'indice varie continûment avec l'épaisseur. Toutefois, la fabrication de ces couches étant difficile, les spécialistes des couches minces se sont d'abord intéressés à des structures à saut d'indice constituées d'empilements de couches minces homogènes. Dans un cas comme dans l'autre, on se heurte à un problème théorique : il n'existe pas, pour le moment, de méthode générale permettant de calculer directement la fonction de variation de l'indice qui conduira à la réponse optique souhaitée. On doit donc, pour définir l'empilement, utiliser une méthode empirique. A partir d'un choix arbitraire des indices et des épaisseurs des couches, on calcule la réponse optique d'un empilement. Ce calcul se fait très simplement en utilisant un formalisme matriciel fondé sur les lois de propagation de la lumière dans les milieux stratifiés. En examinant l'influence des indices et des épaisseurs sur la réponse optique de la structure, il est possible de trouver une solution. Cette méthode empirique s'est révélée très efficace pour les empilements périodiques, comme les miroirs de Bragg, où le nombre de paramètres à ajuster est limité par la périodicité de la structure. Cette méthode peut aussi s'appliquer au cas des films à profil d'indice continu : il suffit alors de discrétiser le profil avec un pas adapté. Deux grandes familles d'applications sont déjà identifiées : les revêtements antiréfléchissants et les filtres rugates. Les filtres rugates sont des films pour lesquels l'indice varie sinusoïdalement avec l'épaisseur avec un grand nombre de périodes. Ces structures sont des filtres très sélectifs.

Pour la fabrication des couches homogènes, il existe un grand nombre de techniques disponibles. Il paraît cependant intéressant d'utiliser un procédé de dépôt qui permette également de réaliser des films de compositions variables : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PECVD). Dans ce travail, tous les films sont obtenus avec cette méthode. Elle utilise la résonance cyclotronique des électrons (ECR) pour créer un plasma à basse pression avec de hautes densités d'ions et à faibles énergies. Contrairement aux méthodes CVD conventionnelles qui nécessitent une température de dépôt élevée (T>500°C), les dépôts PECVD ECR peuvent s'effectuer à basses températures. Ses qualités ont été mises en évidence en micro-électronique et c'est seulement récemment qu'elle a été appliquée à l'élaboration de revêtements pour l'optique. Par rapport à d'autres techniques de dépôt comme la pulvérisation d'ions, elle permet une meilleure maîtrise de la composition et de l'état de surface des couches déposées. Jusqu'à présent peu d'études ont porté sur la fabrication de films à gradients au moyen d'un plasma micro-onde ECR.

D'autre part, il faut fabriquer la structure en respectant les valeurs nominales des indices et des épaisseurs. Pour réaliser ces empilements, l'idéal est d'effectuer un contrôle de ces paramètres pendant l'élaboration de la structure. C'est pourquoi il est particulièrement intéressant d'étudier les méthodes de contrôle *in situ*. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de l'ellipsométrie pour le contrôle *in situ* de l'épaisseur et l'indice des couches et de la température de dépôt.

Une fois que la structure est fabriquée, il faut la caractériser. Pour la caractérisation, nous avons surtout utilisé l'ellipsométrie. C'est une méthode optique non destructive particulièrement sensible à l'indice et à l'épaisseur des films minces. Bien que son principe soit connu depuis plus d'un siècle, l'utilisation de l'ellipsométrie s'est fortement développée ces vingt dernières années avec l'apparition d'ellipsomètres complètement automatisés permettant de réaliser des mesures spectroscopiques. Elle a montré son efficacité pour la caractérisation des surfaces et des couches minces homogènes. Cette technique paraît idéale pour caractériser les systèmes de couches minces pour l'optique car les paramètres fondamentaux des empilements sont les indices et les épaisseurs des couches. L'application de l'ellipsométrie aux gradients d'indice est récente et jusqu'à présent, bien que considérée comme prometteuse, peu d'études ont véritablement démontré la validité de l'analyse ellipsométrique pour la caractérisation des films à gradients d'indice. Nous nous sommes intéressés à l'ellipsométrie spectroscopique pour caractériser des couches ayant des profils d'indice relativement simples : linéaire et parabolique. L'originalité de notre démarche est d'associer un procédé de gravure chimique à l'analyse ellipsométrique.

Ce travail est divisé en quatre parties :

Le premier chapitre est consacré au dispositif expérimental. Nous décrirons d'abord les méthodes d'analyse utilisées en ellipsométrie ainsi que l'ellipsomètre utilisé *in situ*: un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. Nous consacrerons une partie à la présentation de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde et nous décrirons le réacteur ECR utilisé pour tous les dépôts.

Le deuxième chapitre traite du dépôt de systèmes multicouches pour l'optique. Les structures élaborées sont des miroirs de Bragg constitués de couches alternées de silice et de

nitrure de silicium. Nous présenterons une méthode originale pour le contrôle *in situ* de l'épaisseur des couches fondée sur l'adaptation de la longueur d'onde de contrôle. Nous évaluerons les avantages et les limites de la méthode.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de couches d'oxynitrures à gradient d'indice. Après une brève étude menée sur les oxynitrures homogènes, nous avons pu étalonner l'indice des couches obtenues en fonction des rapports des gaz du plasma. En programmant les débitmètres par micro-ordinateur, des couches à profil d'indice linéaire et parabolique ont été réalisées sur verre et sur silicium.

Le quatrième chapitre est consacré à l'évaluation des possibilités de l'ellipsométrie spectroscopique pour caractériser le profil d'indice d'une couche. Les résultats de l'analyse spectroscopique sur les échantillons seront validés de deux façons : par l'exploitation des mesures cinétiques et par la gravure chimique.

I.DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental mis en oeuvre dans ce travail. Une première partie est consacrée à l'ellipsométrie : les principes de cette technique sont développés et l'ellipsomètre utilisé est présenté. La seconde partie est consacrée au réacteur plasma ECR qui a permis d'élaborer les couches minces.

I.1. Ellipsométrie

L'ellipsométrie permet de caractériser les surfaces et les couches minces. C'est une méthode optique non destructive, très utilisée dans les domaines de la micro-électronique et de l'optique où les couches minces jouent un rôle fondamental.
Il existe déjà un nombre important d'ouvrages et d'articles spécialisés traitant de l'ellipsométrie et de ses applications. Le livre d'Azzam et Bashara [1] est probablement la référence la plus complète à ce sujet. Il n'est pas question de développer ici toute la théorie : seuls les points importants nécessaires à la compréhension de notre travail sont explicités. Nous commencerons par développer les principes théoriques à partir des trois systèmes les plus couramment utilisés. Puis nous décrirons les méthodes d'analyse pour les deux modes d'utilisation de l'ellipsomètre : spectroscopique et cinétique. Enfin, nous décrirons l'appareil utilisé pour les mesures *in situ* : un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

I.1.1. Principes théoriques généraux

L'ellipsométrie mesure le changement de polarisation d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit sur une surface [1],[2]. Ce changement de polarisation est lié aux caractéristiques optiques de la surface. Nous allons étudier les cas suivants : réflexion sur un milieu unique, réflexion sur une surface recouverte d'une couche mince, réflexion sur une structure multicouches.

I.1.1.1. Cas de la réflexion sur un milieu unique

Considérons une onde plane de longueur d'onde λ se réfléchissant sur une interface plane séparant deux milieux semi-infinis : le milieu ambiant et un matériau isotrope d'indice complexe $\tilde{N}_1$ (cf. figure I-1). L'indice optique est défini par sa partie réelle N_1 et sa partie imaginaire k_1, respectivement appelées indice de réfraction et indice d'extinction.

$$\tilde{N}_1 = N_1 - ik \qquad \textbf{Eq I-1}$$

Le plan d'incidence est défini par l'axe de propagation de l'onde incidente et la normale à la surface du matériau. Les composantes du vecteur champ électrique sont définies par rapport à ce plan. Les composantes parallèle et perpendiculaire au plan sont indicées respectivement par p et s. Les ondes « p » et « s » sont les ondes polarisées rectilignement selon les directions p ou s. L'état de polarisation d'une onde « p » ou « s » n'est pas modifié après réflexion.

ϕ_0 est l'angle d'incidence et ϕ_1 est l'angle du faisceau réfracté dans le matériau. Ces angles sont repérés par rapport à la normale à la surface. $\tilde{N}_0$ est l'indice du milieu ambiant. La loi de Snell Descartes relie les angles et les indices entre eux :

$$\tilde{N}_0 \sin\phi_0 = \tilde{N}_1 \sin\phi_1 \qquad \textbf{Eq I-2}$$

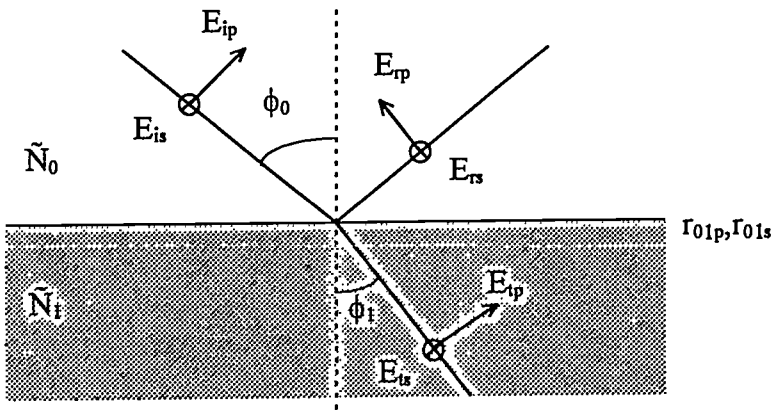


Figure I-1 : Réflexion d'une onde sur une surface

Les équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface ambiant/surface permettent d'exprimer les composantes du champ électrique réfléchi (E_{rp},E_{rs}) et celles du champ transmis (E_{tp},E_{ts}) en fonction des composantes du champ incident (E_{ip},E_{is}) :

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{N}_1 \cos\phi_0 - \tilde{N}_0 \cos\phi_1}{\tilde{N}_1 \cos\phi_0 + \tilde{N}_0 \cos\phi_1} = r_{01p}$$
$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\tilde{N}_0 \cos\phi_0 - \tilde{N}_1 \cos\phi_1}{\tilde{N}_0 \cos\phi_0 + \tilde{N}_1 \cos\phi_1} = r_{01s}$$
$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2\tilde{N}_0 \cos\phi_0}{\tilde{N}_1 \cos\phi_0 + \tilde{N}_0 \cos\phi_1} = t_{01p} \qquad \textbf{Eq I-3}$$
$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2\tilde{N}_0 \cos\phi_0}{\tilde{N}_0 \cos\phi_0 + \tilde{N}_1 \cos\phi_1} = t_{01s}$$

Les coefficients (r_{01p},r_{01s}) et (t_{01p},t_{01s}) sont appelés respectivement coefficients de Fresnel complexes de réflexion et de transmission.

Le principe de l'ellipsométrie par réflexion est fondé sur la mesure des états de polarisation de l'onde réfléchie et de l'onde incidente. Cette mesure conduit à déterminer le rapport des coefficients de Fresnel de réflexion relatifs à la polarisation p et s. Ce rapport est exprimé sous la forme du coefficient complexe de réflexion ρ :

$$\rho = \frac{r_{01p}}{r_{01s}} \qquad \textbf{Eq I-4}$$

Il est souvent pratique d'écrire ρ sous la forme :

$$\rho = \tan\Psi \, e^{i\Delta} \qquad \textbf{Eq I-5}$$

Ψ et Δ sont les paramètres ellipsomètriques mesurables et ils traduisent respectivement les variations relatives d'amplitudes et de phases, après réflexion, des champs électriques parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

En utilisant les relations I-2, I-3 et I-4, il est possible d'exprimer l'indice complexe de la surface en fonction de ρ :

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_0 \sin\phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2\phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{Eq I-6}$$

Cette relation montre que l'indice complexe de réfraction du matériau peut être déduit de la mesure de ρ, à condition que $\tilde{N}_0$ et ϕ_0 soient connus. Dans ce cas simple, les équations ellipsométriques peuvent être inversées : l'indice complexe du matériau est relié analytiquement aux paramètres de mesure et l'ellipsométrie offre alors une mesure directe de l'indice.

I.1.1.2. Cas d'une surface recouverte par un film

Considérons un matériau d'indice $\tilde{N}_2$, recouvert d'un film d'indice $\tilde{N}_1$ et d'épaisseur D_1, isotrope, à faces planes et parallèles (figure I-2). Les données sont les mêmes que précédemment: longueur d'onde de la lumière incidente λ, angle d'incidence ϕ_0, milieu ambiant d'indice $\tilde{N}_0$.

Il faut alors prendre en compte les réflexions multiples à l'intérieur de la couche dans le calcul du champ réfléchi.

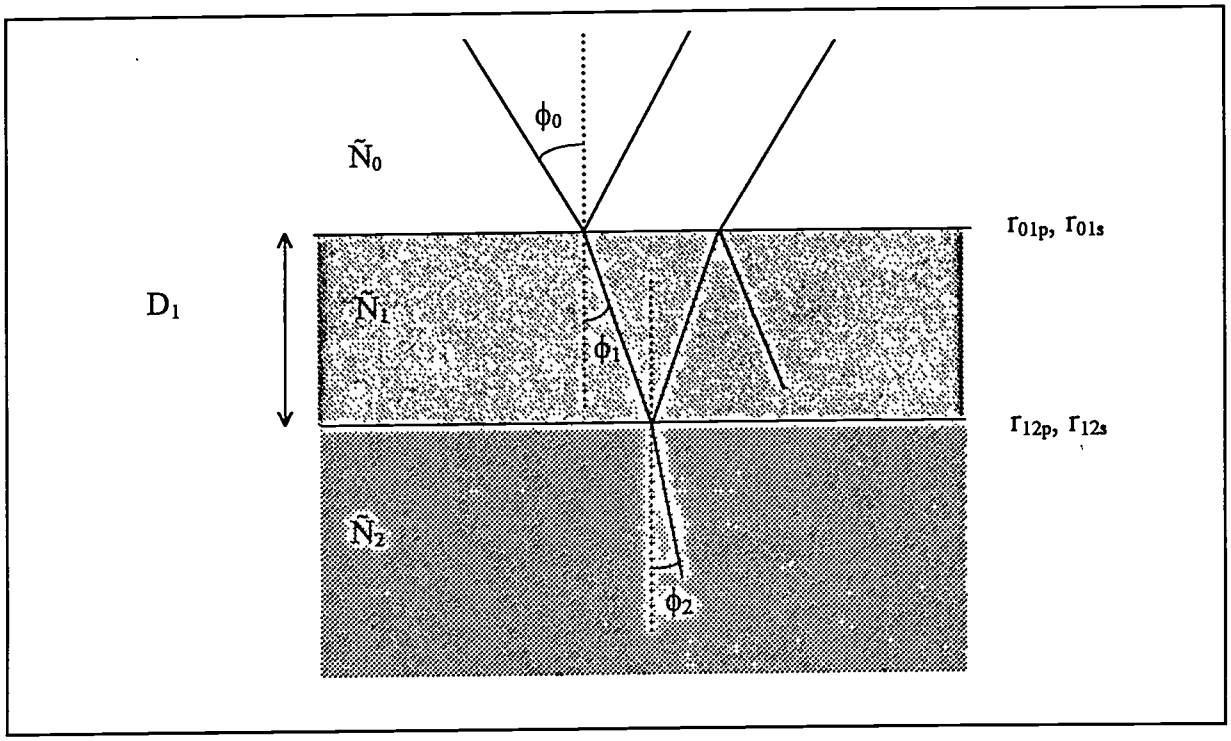


Figure I-2 : Réflexion d'une onde sur une surface recouverte d'un film d'indice $\tilde{N}_1$ et d'épaisseur D_1

Les calculs font intervenir : les coefficients de Fresnel aux interfaces ambiant/film (r_{01p},r_{01s}) et film/ substrat (r_{12p},r_{12s}) et β, le déphasage de l'onde après un aller et retour dans la couche :

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda} D_1 \tilde{N}_1 \cos\phi_1 \qquad \text{Eq I-7}$$

Les coefficients de Fresnel r_{12p} et r_{12s} se déduisent des expressions de r_{01p} et r_{01s} données précédemment dans les équations I-3.

Les angles ϕ_1 et ϕ_2 sont obtenus par la relation de Snell-Descartes :

$$\tilde{N}_0 \sin\phi_0 = \tilde{N}_1 \sin\phi_1 = \tilde{N}_2 \sin\phi_2 \qquad \text{Eq I-8}$$

Les coefficients complexes de réflexion généralisés pour les polarisations p et s sont donnés par :

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}\, e^{-i\beta}}{1 - r_{01p}\, r_{12p} e^{-i\beta}}$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}\, e^{-i\beta}}{1 - r_{01s}\, r_{12s} e^{-i\beta}} \qquad \textbf{Eq I-9}$$

ρ s'écrit :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \qquad \textbf{Eq I-10}$$

ρ peut s'écrire comme une fonction des paramètres du système :

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} = \rho\left(\tilde{N}_0, \tilde{N}_1, \tilde{N}_2, D_1, \phi_0, \lambda\right) \qquad \textbf{Eq I-11}$$

I.1.1.3. Cas d'un système multicouches

Un système multicouches est un empilement de L couches minces, d'épaisseur D_j et d'indice $\tilde{N}_j$, à faces planes, parallèles et isotropes. Le calcul du coefficient complexe de réflexion d'un système à L couches s'effectue en utilisant un formalisme matriciel dérivé de la formulation d'Abeles pour la propagation des ondes dans les milieux stratifiés [3],[4]. Il est le premier à avoir représenté l'action de chaque couche par une matrice carrée d'ordre 2.

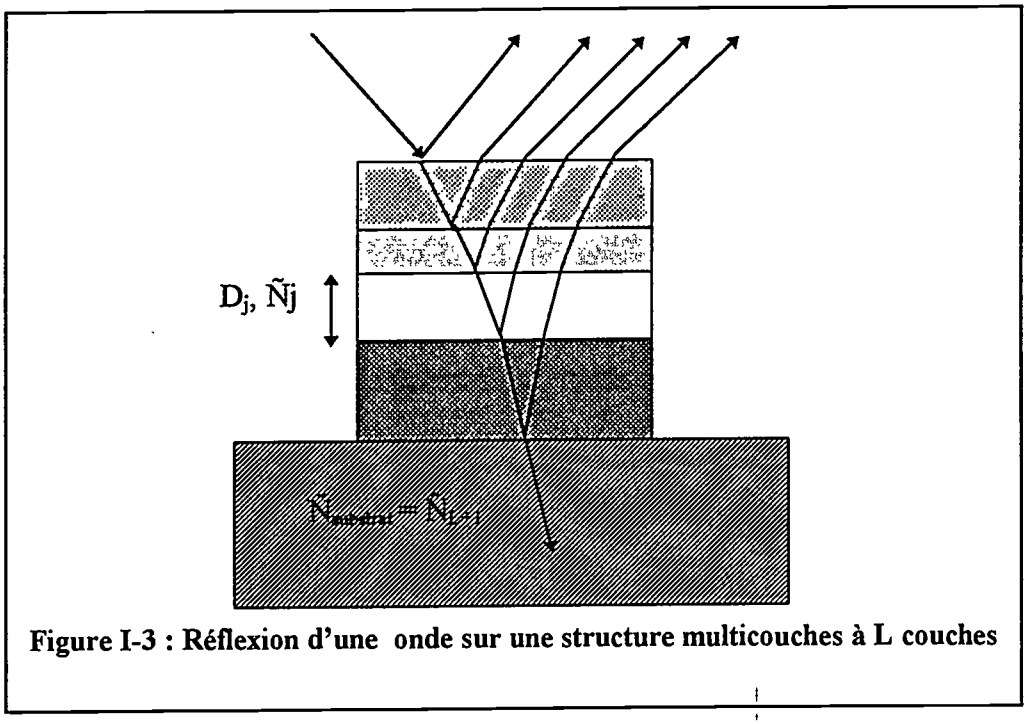


Figure I-3 : Réflexion d'une onde sur une structure multicouches à L couches

Dans le cas de l'ellipsométrie, le formalisme matriciel est aussi très pratique. Afin de déterminer les coefficients de réflexion, Azzam et Bashara [1] proposent un calcul dans lequel le champ incident (E_0^+) et le champ réfléchi (E_0^-) dans le milieu ambiant sont exprimés en fonction du champ transmis dans le substrat (E_{L+1}^+). Le calcul fait intervenir deux types de matrices: les matrices interfaces qui traduisent les relations de continuité des champs aux interfaces, et les matrices propagation qui expriment la linéarité des champs se propageant dans un milieu linéaire.

- Matrice interface $I_{j,j+1}$ (figure I-4) :

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_{j,j+1}} & \frac{r_{j,j+1}}{t_{j,j+1}} \\ \frac{r_{j,j+1}}{t_{j,j+1}} & \frac{1}{t_{j,j+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = I_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq I-12}$$

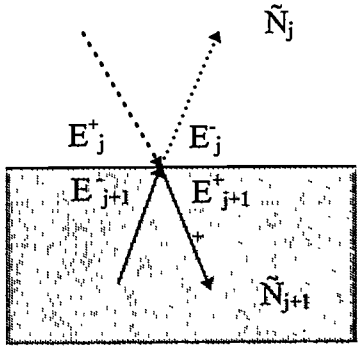


Figure I-4: Réflexion à l'interface de 2 milieux

Les notations sont celles de la référence [1]: les exposants + et - indiquent le sens de propagation de **E** comme le montre la figure (I-4). Les indices j et j+1 désignent les numéros des couches du milieu ambiant vers le substrat. Les coefficients de Fresnel de la matrice sont les mêmes que ceux définis précédemment. Les indices p et s sont sous-entendus étant donné la similitude des équations pour les deux polarisations.

- Matrices propagations C_j (figure (I-5)) :

$$\begin{pmatrix} E_j^+(0) \\ E_j^-(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\beta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\beta_j}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+(D_j) \\ E_j^-(D_j) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq I-13}$$

avec $C_j = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\beta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\beta_j}{2}} \end{pmatrix}$

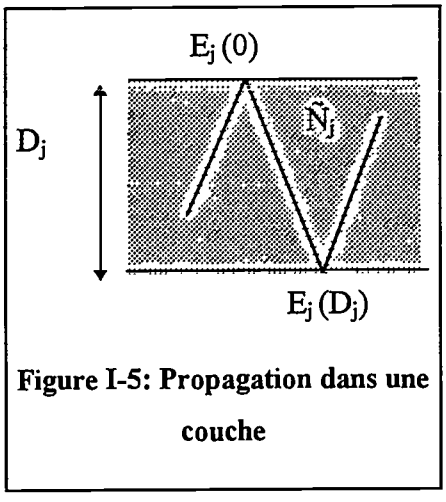


Figure I-5: Propagation dans une couche

β_j est donné par l'équation I-7. ϕ_i s'obtient pour n'importe quelle couche à partir de la relation de Snell-Descartes :

$$\tilde{N}_j \sin\phi_j = \tilde{N}_0 \sin\phi_o \qquad \textbf{Eq I-14}$$

Pour obtenir les champs incidents (E^+_0) et réfléchis (E^-_0) dans le milieu ambiant en fonction du champ transmis dans le substrat (E^+_{L+1}), il suffit de multiplier de proche en proche les matrices interface et propagation :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ \\ E_0^- \end{pmatrix} = I_{01}\, C_1\, I_{12}\, C_2 \ldots I_{L,L+1} \begin{pmatrix} E_{L+1}^+ \\ \\ E_{L+1}^- \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{L+1}^+ \\ \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq I-15}$$

E^+_{L+1} est le champ dans le substrat. $E^-_{L+1} = 0$ car il n'y a pas d'onde réfléchie dans le substrat. Pour chaque polarisation, il existe une matrice S_p et une matrice S_s. Finalement les coefficients complexes de réflexion s'écrivent :

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \qquad R_s = \frac{S_{21s}}{S_{11s}} \qquad \textbf{Eq I-16}$$

ρ est calculé à partir de ces coefficients et de l'équation I-10.

Cette méthode est facilement programmable et permet de calculer les valeurs de Ψ et Δ pour un système de couches aussi compliqué soit-il.

I.1.1.4. Conclusion

La forme des équations montre que le calcul de Ψ et Δ est direct lorsque les paramètres du système sont connus (indices, épaisseurs).

Le problème inverse du calcul des paramètres du système à partir de Ψ et Δ est nettement plus compliqué. Seuls deux cas présentent une solution analytique où les équations peuvent être inversées : le cas du milieu unique d'indice inconnu (eq I-6) et le cas du système ambiant/couche/substrat où tous les indices optiques sont connus et où la seule inconnue est l'épaisseur de la couche. Dans tous les autres cas, la solution ne peut être déterminée que par des méthodes numériques itératives.

Dans les cas qui nous intéressent pour ce travail :

- les films déposés sont des matériaux transparents dans le domaine du visible (SiO_2, Si_3N_4 ou SiO_xN_y).

- les indices du substrat et du milieu ambiant sont connus

- l'angle d'incidence et la longueur d'onde incidente sont connus.

Ce que nous cherchons alors à connaître sont les indices de réfraction et les épaisseurs des couches. Puisque que la mesure ellipsométrique fournit deux équations, une pour Ψ et une pour Δ, il est théoriquement possible de déterminer deux inconnues. C'est le cas de la surface recouverte d'une couche d'indice N_1 et d'épaisseur D_1. Lorsque le nombre d'inconnues est supérieur à deux, des méthodes de minimisation utilisées sur des mesures faites à plusieurs longueurs d'onde permettent d'envisager des solutions.

Dans la partie suivante, deux types de mesures ellipsométriques sont décrites : la mesure spectroscopique et la mesure cinétique monochromatique. Dans les deux cas les méthodes d'exploitation des résultats seront détaillées.

I.1.2. Application à la mesure des indices et des épaisseurs

I.1.2.1. Spectroellipsométrie

La spectroellipsométrie consiste à faire des mesures en faisant varier la longueur d'onde sur un échantillon n'évoluant pas au cours du temps [5]. Elle peut s'appliquer *in situ* ou *ex situ*. Le résultat donne le rapport ρ en fonction de la longueur d'onde : c'est une donnée spectrale.

* Dans le cas du milieu unique, l'expression de $\rho(\lambda)$ reportée dans l'équation I-6 donne directement la variation de l'indice de la surface en fonction de la longueur d'onde, c'est à dire la dispersion et l'absorption dans le matériau pour la gamme de longueur d'onde de l'ellipsomètre (typiquement 250-700 nm).

* Dans le cas de la surface recouverte d'un matériau transparent, il s'agit de trouver l'indice du matériau et l'épaisseur. Il est possible d'analyser le problème de deux manières. Puisque le système est à deux inconnues et deux équations, il existe à chaque longueur d'onde λ une solution $(n_1(\lambda),D_1)$. L'indépendance de D_1 avec λ permet de tester la cohérence du modèle.

Une autre façon d'analyser le problème est de comparer le spectre expérimental à un spectre théorique calculé à partir d'un modèle [6],[7]. Cette méthode peut également

s'appliquer à des systèmes multicouches. Ce genre d'analyse suppose que les propriétés optiques des matériaux constituant les couches soient connues.

I.1.2.1.1. Théorie des milieux effectifs

Pour modéliser une couche, il suffit de connaître son indice et son épaisseur. Il existe des ouvrages de références dans lesquels sont répertoriés les indices d'un grand nombre de matériaux [8]. Généralement les données fournies correspondent à des matériaux homogènes pris comme référence. Si le matériau étudié est un mélange de plusieurs matériaux ou si, à cause de la méthode de dépôt, sa densité est différente de celle du matériau de référence, il est possible de calculer son indice à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA : *Effectif Medium Approximation*). Nous utilisons ici l'approche de Bruggeman [9],[10]. Dans cette approximation, la fonction diélectrique du milieu effectif s'obtient à partir d'une combinaison des fonctions diélectriques de chaque constituant du milieu. L'EMA de Bruggeman considère que le milieu est un mélange physique de plusieurs matériaux. On suppose qu'il est isotrope à une échelle inférieure à la longueur d'onde et que chaque matériau du mélange conserve la fonction diélectrique qui lui est propre. Pour un mélange de L matériaux de fonctions diélectriques propres ε_n, l'approximation du milieu effectif s'écrit :

$$\sum_{n=1}^{L} f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon}{\varepsilon_n + 2\varepsilon} = 0 \qquad \textbf{Eq I-17}$$

où ε est la fonction diélectrique du milieu et f_n, la fraction volumique du $n^{ième}$ matériau. Les paramètres de l'EMA sont donc les fractions volumiques des matériaux constituant le mélange. La somme de ces fractions est égale à 1.

Par exemple, la silice fabriquée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) peut avoir un indice plus faible que celui de la silice thermique. La silice CVD sera considérée comme un milieu effectif constitué de silice thermique et de « vide ». L'indice du milieu effectif correspondra par exemple à l'indice d'un mélange de 90% de SiO_2 thermique et de 10% de vide.

L'EMA peut permettre de modéliser des couches plus complexes :

- la rugosité peut être considérée comme une couche comportant un pourcentage de vide important [11] ;
- La zone de transition d'interface peut être assimilée à une couche constituée d'un mélange des deux matériaux qui la forment.

I.1.2.1.2. Modèles ellipsométriques et minimisation

Etablir un modèle consiste à élaborer la structure la plus proche du système réel étudié. Dans le cas des systèmes multicouches, la structure sera composée d'un empilement de couches ayant chacune une certaine épaisseur et un indice correspondant aux fractions volumiques du milieu effectif. En général, pour ne pas compliquer le modèle, le milieu effectif est limité à un mélange de deux matériaux *a* et *b*. Pour un modèle à *L* couches, les paramètres du modèle seront les *L* épaisseurs et les *L* fractions volumiques des composants des couches ($f_a+f_b=1$): Le nombre d'inconnues du système est alors égal à *2*L*.

Des méthodes de régression sont utilisées pour trouver les paramètres du modèle qui permettront de se rapprocher des données spectroscopiques expérimentales [12],[13].

Les méthodes de régression utilisées dans notre travail sont celles du simplex et de Levenberg-Marquardt [14]. Elles cherchent toutes à minimiser la fonction d'erreur χ^2 qui est la somme des carrés des différences entre les valeurs ellipsométriques expérimentales et les valeurs théoriques calculées par le modèle. La fonction χ^2 peut être représentée par :

$$\chi^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\Psi^i_{exp} - \Psi^i_{th})^2 + (\Delta^i_{exp} - \Delta^i_{th})^2$$

$$\text{ou} \quad \chi^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\tan\Psi^i_{exp} - \tan\Psi^i_{th})^2 + (\cos\Delta^i_{exp} - \cos\Delta^i_{th})^2 \qquad \textbf{Eq I-18}$$

$$\text{ou} \quad \chi^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\rho^i_{exp} - \rho^i_{th})^2$$

N est le nombre de mesures. Le choix de χ^2 dépend de la représentation choisie pour les paramètres ellipsométriques. En réalité, ce choix n'influence pas significativement les résultats obtenus par la minimisation. En général, on cherche à minimiser les quantités effectivement mesurées par l'ellipsomètre. Par exemple, si les quantités mesurées sont $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$ (comme pour les ellipsomètres à analyseur tournant), ou Is et Ic (comme pour un ellipsomètre à modulation de phase), on choisira de préférence ces deux paramètres pour la minimisation.

Pour valider une solution donnée par la procédure de minimisation, il faut être conscient du degré de corrélation des paramètres (épaisseur/indice), estimer la sensibilité de la solution par rapport aux valeurs initiales choisies pour la minimisation et vérifier que la solution a une réalité physique.

A titre d'exemple, considérons les mesures ellipsométriques réalisées sur une couche d'oxynitrure déposée par plasma sur un substrat de silicium. La minimisation de la fonction d'erreur donne une épaisseur de 30.9 nm pour une couche composée de 54.6 % de Si_3N_4 et 46.4% de SiO_2 (dans l'approximation du milieu effectif). La fonction d'erreur χ^2 en fin de minimisation est égale à 0.02. La figure (I-6) représente les spectres mesurés et calculés de Ψ et Δ. Ce graphe montre l'accord entre la mesure et la solution proposée par la procédure de minimisation.

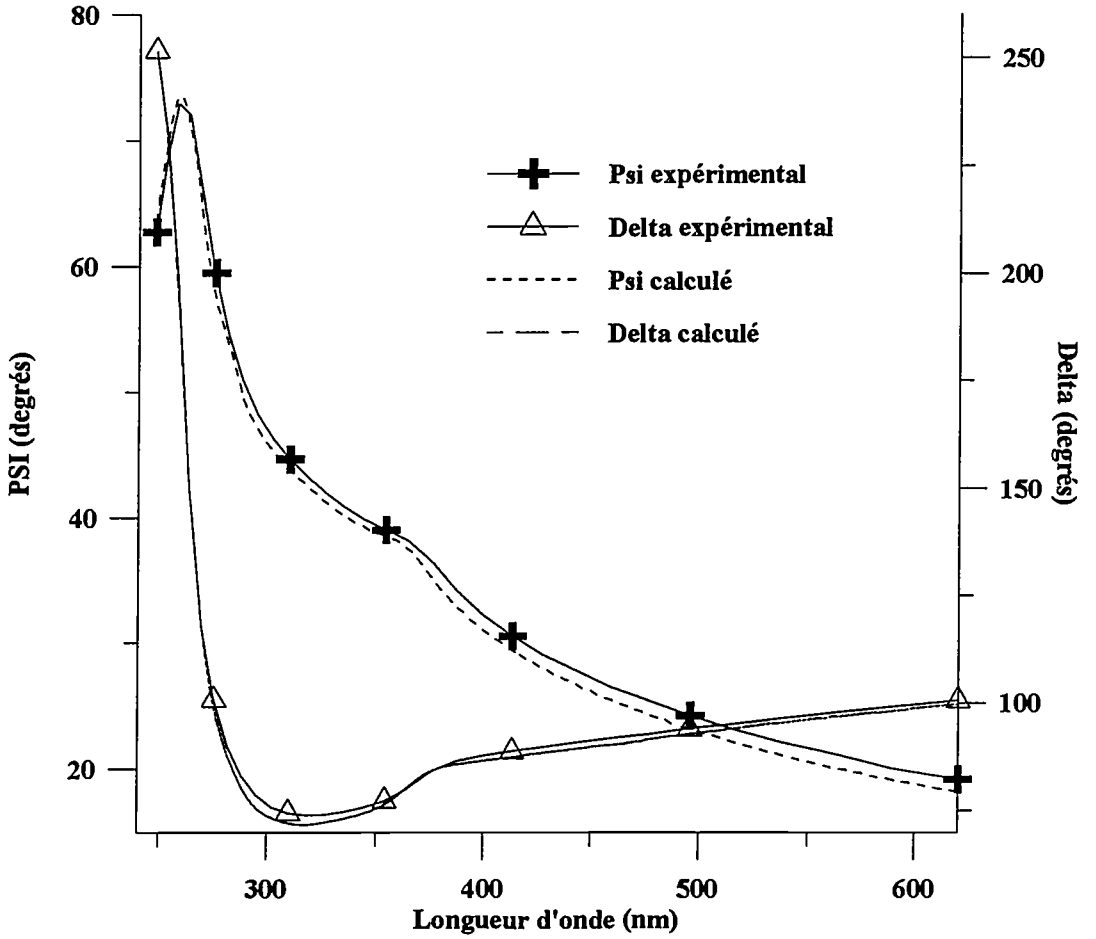


Figure I-6 : Spectres expérimentaux et calculés pour une couche d'oxynitrure $SiO_xN_y(\phi_0=70.5°)$. Le calcul est effectué à partir du modèle Air / SiO_xN_y/ Si avec $D_{SiO_xN_y}$= 30.9 nm et un milieu effectif de 54.6% Si_3N_4+46.4 % SiO_2.

I.1.2.2. Ellipsométrie cinétique monochromatique

L'ellipsométrie cinétique s'utilise *in situ* [15]. Elle permet de suivre en temps réel l'évolution d'un film lors de son élaboration (croissance) ou de sa destruction (gravure). Ici, nous nous intéressons au cas du dépôt de diélectriques transparents. La mesure ellipsométrique s'effectue pendant le dépôt du matériau, à angle d'incidence et longueur d'onde fixes. Les deux paramètres indépendants Ψ et Δ sont mesurés au cours du temps et l'interprétation des mesures ellipsométriques s'appuie sur le modèle ambiant / film / substrat. Lors du dépôt d'une couche homogène d'indice N_1, le coefficient complexe ρ dépend de l'épaisseur du film: cette épaisseur apparaît uniquement dans l'exponentielle complexe $e^{-i\beta}$ (eq I-9).

Il est possible de représenter l'évolution des paramètres Ψ et Δ de deux manières différentes : soit Ψ et Δ sont tracés en fonction du temps, soit Δ est tracé en fonction de Ψ (le temps est alors un paramètre implicite). Les figures (I-7) et (I-8) illustrent ces deux types de représentations. La première représentation permet d'avoir une lecture directe des instants de départ et d'arrêt du dépôt en fonction du temps. La deuxième représentation est très utile pour trouver les caractéristiques du film: indice et épaisseur. La méthode qui permet d'obtenir les paramètres de la couche est appelée méthode des trajectoires.

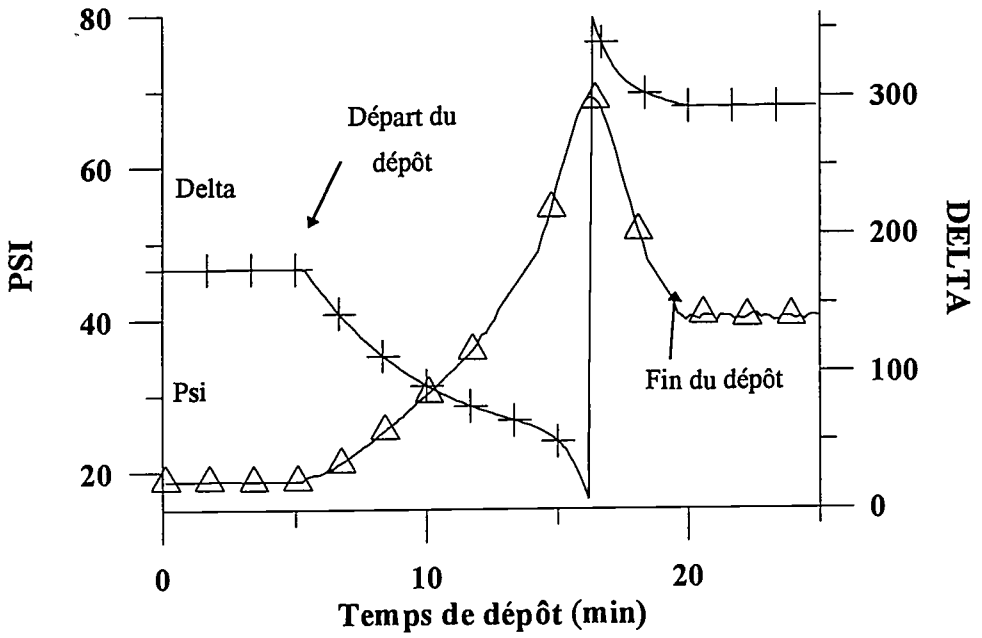


Figure I-7 : Représentation de Ψ et Δ en fonction du temps pendant le dépôt de SiN_x

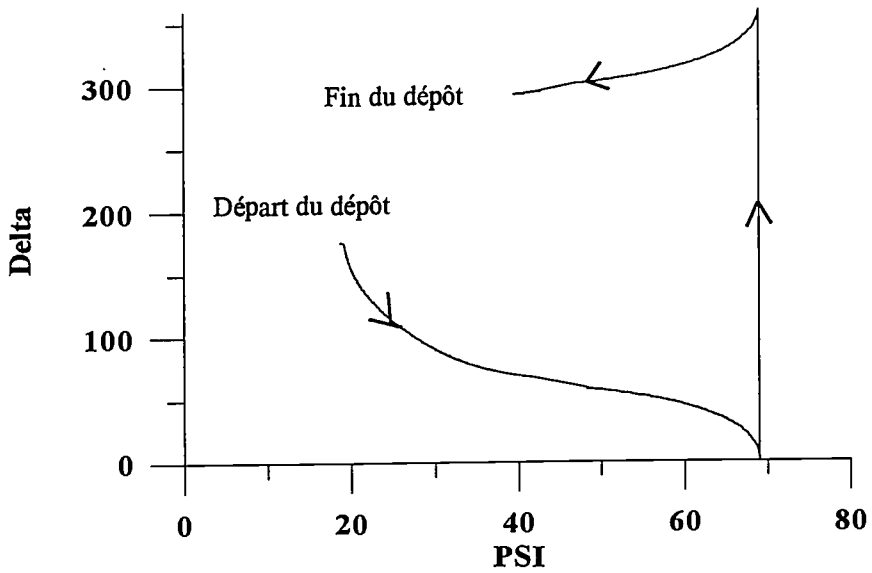


Figure I-8 : Représentation du dépôt d'une couche de nitrure sur silicium dans le plan (ΨΔ)

I.1.2.2.1. Méthode des trajectoires [15],[16] :

Cette méthode suppose que les films considérés sont homogènes et uniformes en épaisseur. Le système peut être décrit en utilisant les indices optiques de 3 milieux (le milieu ambiant, la couche et le substrat) et l'épaisseur de la couche. Les indices du substrat et du milieu ambiant sont connus.

Prenons le cas d'un dépôt : la mesure ellipsométrique du dépôt correspond à un ensemble de N mesures de Ψ et Δ prises pour N différentes épaisseurs de la couche D_i (inconnues) en considérant que l'indice optique de la couche ne varie pas avec l'épaisseur (la couche est homogène). Les N mesures de Ψ et Δ sont effectuées à longueur d'onde fixe. Pour illustrer la méthode, la figure (I.9) représente les valeurs expérimentales (Ψ_i,Δ_i) obtenues pour différentes épaisseurs. En affectant une valeur arbitraire à l'indice de la couche, il est possible de calculer une trajectoire de Ψ et Δ en fonction de l'épaisseur D : cette trajectoire calculée $(\Psi_{(D)},\Delta_{(D)})$ est aussi représentée figure (I-9).

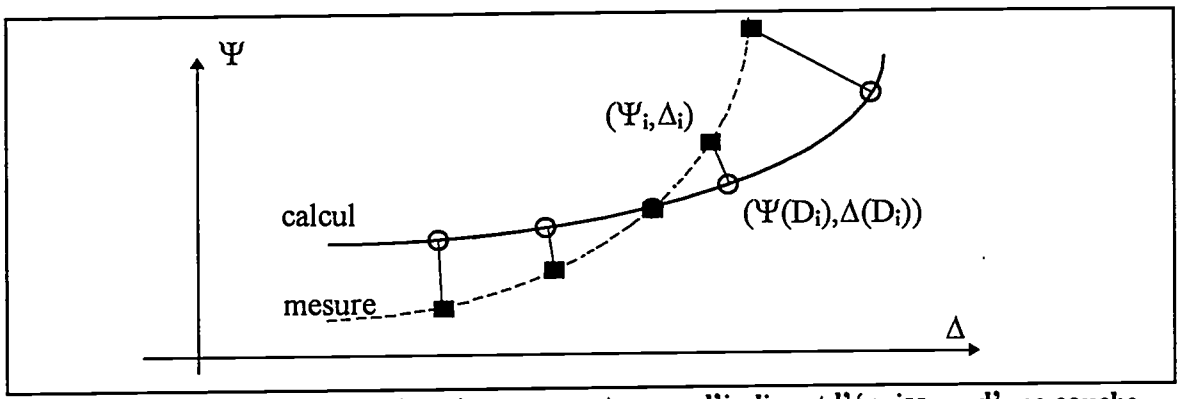


Figure I-9 : Méthode des trajectoires pour retrouver l'indice et l'épaisseur d'une couche

A chaque point expérimental (Ψ_i,Δ_i), on associe le point le plus proche ($\Psi(D_i),\Delta(D_i)$) de la trajectoire calculée: ce point correspond à une épaisseur D_i (fig. I-9). De cette façon , on définit une fonction d'erreur entre la trajectoire théorique et les mesures expérimentales :

$$\chi^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[(\Psi_i^{exp} - \Psi^{th}(D_i))^2 + (\Delta_i^{exp} - \Delta^{th}(D_i))^2\right] \qquad \textbf{Eq I-19}$$

Cette expression ne dépend que de l'indice du film : le minimum de la fonction d'erreur permet d'obtenir l'indice du film. L'ensemble des N épaisseurs D_i obtenues permettent d'obtenir la valeur de l'épaisseur au cours du dépôt : comme les valeurs expérimentales sont généralement associées à un temps de dépôt, il est ainsi possible de connaître la cinétique du dépôt en traçant les épaisseurs D_i en fonction du temps.

Cette méthode peut s'appliquer à n'importe quelle longueur d'onde. Comme l'épaisseur ne dépend pas de la longueur d'onde, une mesure faite avec différentes longueurs d'onde peut permettre de contrôler la validité du modèle utilisé.

Graphiquement, il est possible de prévoir les caractéristiques de l'indice de la couche grâce à la forme de la trajectoire. En particulier, les changements d'indice en cours de dépôt sont facilement visualisés par les écarts de la trajectoire. Ceci permet aussi de contrôler à *posteriori* les hypothèses du modèle (couche homogène).

Pour les films transparents, la trajectoire (Ψ,Δ) se reboucle sur elle-même pour une certaine épaisseur $D_{\lambda,\phi}$. En effet, puisque l'indice de la couche et β sont réels, $e^{-i\beta}$ est 2π périodique, par conséquent ρ est aussi 2π périodique. L'épaisseur périodique se calcule facilement : c'est l'épaisseur pour laquelle $\beta = 2\pi$. Inversement, une trajectoire qui se reboucle sur elle-même indique que le film est homogène et transparent.

I.1.2.2.2. Mesure des températures

L'ellipsométrie peut être appliquée à la mesure de la température des semi-conducteurs. Nous avons utilisé cette propriété pour contrôler la température des substrats de silicium lorsque le dépôt n'est pas effectué à température ambiante.

Principe:

Jellison et Modine [17] ont étudié en détail les variations de l'indice complexe du silicium avec la température (T). Une variation de température peut modifier la taille du paramètre de maille et la répartition des phonons du réseau. Ceci entraîne un décalage des pics

de la fonction diélectrique du silicium Par conséquent, l'indice complexe de réfraction varie avec la température.

Des travaux récents [18] ont montré que pour les semi-conducteurs, il est possible de déterminer certaines longueurs d'onde pour lesquelles l'indice varie fortement avec la température, et d'autres pour lesquelles l'indice est pratiquement indépendant de la température. Nous avons déterminé deux longueurs d'onde adaptées au cas du silicium : 398 nm (3.12 eV) et 340 nm (3.65 eV) (figure I-10).

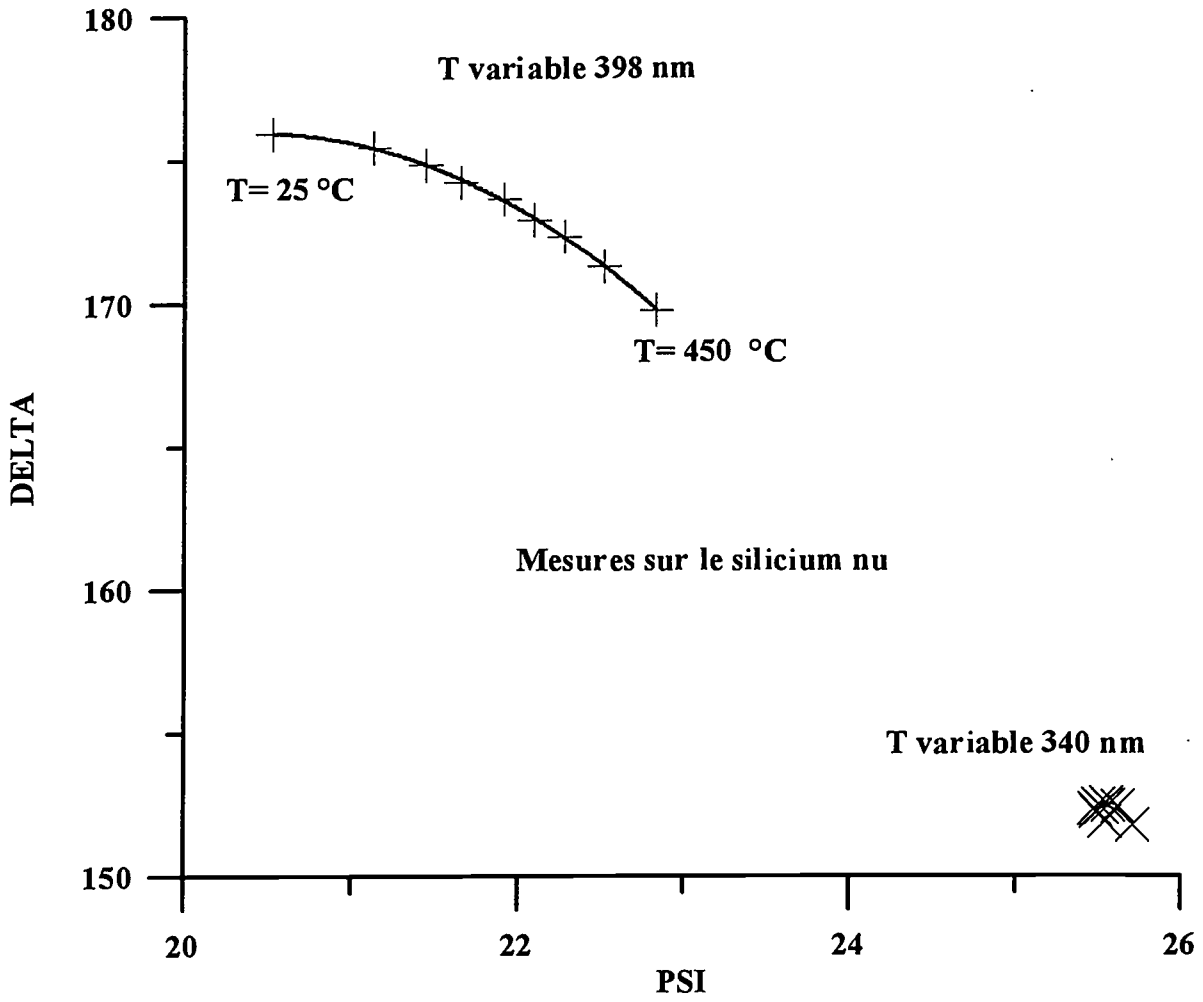


Figure I-10 : Variation de la fonction de Ψ et Δ dans le plan (Ψ-Δ) du silicium avec la température à 398 nm et 340 nm.

A 398 nm, l'indice de réfraction du silicium est très sensible aux variations de température. Dans le cas du milieu unique, les équations de l'ellipsométrie peuvent être inversées et la mesure de Ψ et Δ permet d'obtenir $\tilde{N}_{si}$ directement. Connaissant la dépendance de $\tilde{N}_{si}$ avec la température (T), la mesure ellipsométrique donne la mesure de la température. Dans notre cas, nous avons directement étalonné les valeurs de Ψ et Δ de la surface d'un

échantillon de silicium en fonction de la température. Pour cela nous avons utilisé différentes températures témoins: la température ambiante (18°C), le point de fusion de l'indium (156°C), le point de fusion de l'InSb (525°). Pour l'étalonnage, l'échantillon est chauffé grâce à une résistance située dans le porte-échantillon. Au cours du chauffage, des mesures de Ψ et Δ sont effectuées à 398 nm à intervalles de temps réguliers, comme pour une cinétique de dépôt. Aux points de passage des températures témoins, on note les valeurs de Ψ et Δ. A partir de 250°C, il est possible de corréler les mesures ellipsométriques avec des mesures effectuées à l'aide d'un pyromètre infrarouge.

Les résultats de l'étalonnage sont donnés figure (I-11).

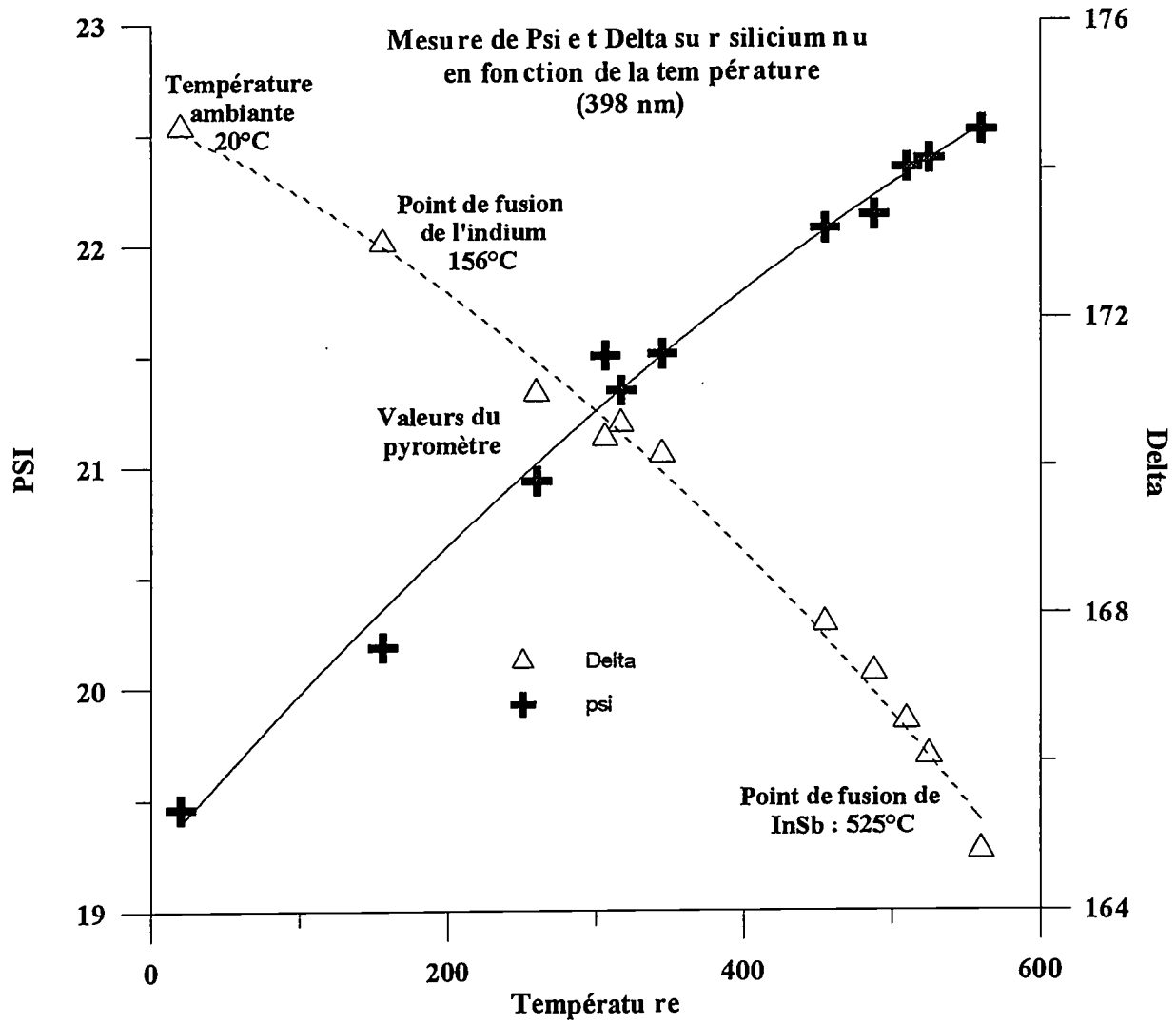


Figure I-11 : Etalonnage des valeurs de Ψ et Δ sur un substrat de silicium nu en fonction de sa température. Les mesures sont faites à 398 nm.

A 340 nm, les valeurs de Ψ et Δ restent pratiquement inchangées avec une augmentation de température (Ψ varie de 0.1° et Δ de 0.3° à 200°C) (figure I-10). Cette longueur d'onde est particulièrement indiquée pour faire des mesures ellipsométriques *in situ* lors de dépôt sur silicium en température. Si on néglige les effets de la température sur l'indice du film déposé (c'est généralement le cas pour les diélectriques comme la silice ou le nitrure de silicium), la mesure ellipsométrique à 340 nm ne sera pas perturbée par la température du substrat.

I.1.3. Ellipsomètre à modulation de phase

I.1.3.1. Introduction

Les ellipsomètres photométriques automatiques forment deux ensembles: les ellipsomètres à analyseur (ou polariseur) tournant (RAE : rotating analyseur ellipsometer) et les ellipsomètres à modulation de phase (PME).

L'ellipsomètre à analyseur tournant [19 ,20 ,21] est plus facile à mettre en oeuvre. Il est particulièrement bien adapté aux études spectroscopiques car la réponse de ses éléments optiques, hormis celle de la surface à étudier, est indépendante de la longueur d'onde. Nous disposons d'un RAE pour effectuer des mesures spectroscopiques *ex situ*. Sa description complète se trouve dans la thèse d'Alain Gagnaire [22]. L'inconvénient de ces ellipsomètres est leur manque de précision lorsque la polarisation à analyser est rectiligne (Δ=180°). D'autre part, le traitement numérique du signal et la vitesse de rotation de l'analyseur limitent la vitesse d'acquisition des données.

L'ellipsomètre à modulation de phase [23 ,24 ,25] possède un modulateur biréfringent (lame piézobiréfringente) qui module la différence de phase entre l'axe lent et l'axe rapide de la lame. Nous verrons que les informations concernant le système étudié sont obtenues par analyse harmonique du courant détecté. La précision de cet ellipsomètre est indépendante du type de la polarisation à analyser. Etant donnée la grande fréquence de modulation (50 kHz), la vitesse d'acquisition peut être très élevée (quelques microsecondes). La mise en oeuvre de ce type d'ellipsomètre reste cependant assez compliquée étant donné le caractère chromatique du modulateur.

L'ellipsomètre à modulation de phase que nous présentons a été mis au point par Bernard Drévillon au LPICM de l'Ecole Polytechnique [26] et commercialisé par la société Jobin-Yvon.

I.1.3.2. Description

Le schéma de l'ellipsomètre à modulation de phase est représenté figure (I-12) :

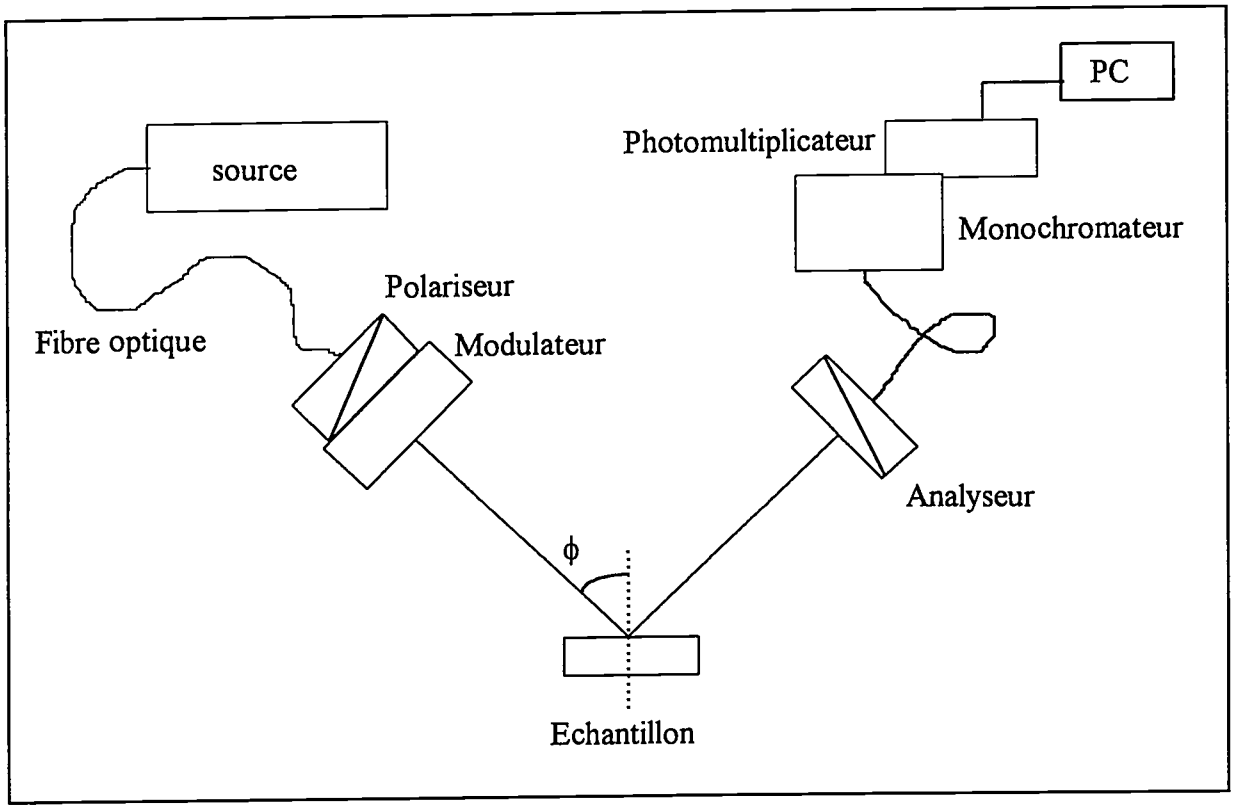


Figure I-12 : Schéma d'un ellipsomètre à modulation de phase

Les différents éléments qui constituent l'ellipsomètre sont :

a) La source de lumière :

C'est une lampe à arc Xénon qui émet un spectre continu de l'UV à l'infrarouge (248 nm-900 nm). La puissance de la lampe est de 75 W. La lumière est focalisée à l'entrée d'une fibre optique qui amène le faisceau à l'entrée de l'ensemble polariseur/modulateur.

b) Le polariseur et le modulateur :

Ils sont solidaires et montés sur une platine tournante motorisée (précise au centième de degrés). Le polariseur polarise rectilignement la lumière qui entre à l'intérieur du modulateur.

Le modulateur est un barreau de silice parallépipédique isotrope d'indice N_0. Sous l'action d'une contrainte uniaxe, le barreau devient biréfringent : la contrainte définit un axe propre d'indice N_1. La différence d'indice N_0-N_1 dépend de la contrainte exercée sur le barreau. Dans le modulateur, la contrainte varie avec une fréquence $\omega = 2\pi N$ (N=50kHz). Le déphasage introduit par le barreau de silice entre la composante du champ parallèle et la composante du champ perpendiculaire à l'axe propre est égal à :

$$\delta(t) = \frac{2\pi d(N_1 - N_0)}{\lambda} \sin\omega t = A \sin\omega t \qquad \textbf{Eq I-20}$$

λ est la longueur d'onde de mesure et d la longueur du modulateur. La contrainte périodique est appliquée par l'intermédiaire d'un transducteur piézoélectrique (figure (I-13)). En ellipsométrie à modulation de phase, la contrainte, c'est à dire la tension d'excitation des piézo (V_{mod}), est asservie à la longueur d'onde de mesure de telle sorte que A soit une constante. Pour un modulateur idéal, la tension V_{mod} est proportionnelle à λA.

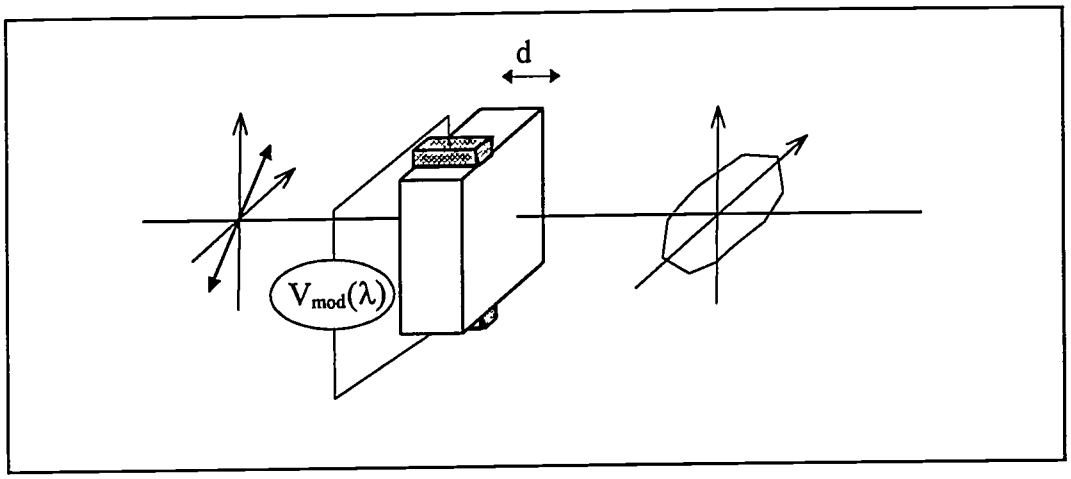


Figure I-13 : Schéma du modulateur

Le faisceau initialement polarisé rectilignement traverse le barreau au niveau d'un noeud de déplacement. La modulation produit un déphasage dépendant du temps entre les composantes p et s.

c) L'échantillon :

Il définit le plan d'incidence. Après réflexion, la lumière est renvoyée à l'entrée de l'analyseur.

d) L'analyseur :

L'analyseur est lui aussi fixé sur une platine tournante motorisée. La lumière est ensuite transmise à travers une fibre optique jusqu'au monochromateur.

e. Le monochromateur

Le monochromateur possède un moteur pas à pas qui sélectionne la longueur d'onde: il est commandé comme les autres moteurs par un module électronique .

f) Le détecteur :

A la sortie du monochromateur se trouve un photomultiplicateur à gain ajustable. Il limite la gamme spectrale des grandes longueurs d'onde à 850 nm.

Le domaine de longueur d'onde permis par l'ellipsomètre est situé entre 248 nm et 850 nm (5 et 1.5 eV). La description complète de l'ellipsomètre est fournie dans la thèse de Michel Stchakovsky [27].

I.1.3.3. Principe de la mesure

Les orientations du polariseur, du modulateur et de l'analyseur sont respectivement repérées par les angles P, M, et A. Ces angles sont mesurés par rapport au plan d'incidence.
Lors d'une mesure, le signal recueilli par le détecteur dépend des angles P, M, A et du déphasage introduit par la modulation. L'expression de l'intensité lumineuse délivrée au photomultiplicateur est donnée par [25] :

$$I(t) = I\left(I_0 + I_s \sin\delta(t) + I_c \cos\delta(t)\right) \qquad \textbf{Eq I-21}$$

où :

* I rend compte de la transmission de l'ensemble des composants.
* $I_0 = 1 - \cos2\Psi\cos2A + \cos2(P-M)\cos2M(\cos2A-\cos2\Psi)$
  $+ \cos2(P-M)\sin2A\sin2M\sin2\Psi\cos\Delta$
* $Is=\sin2(P-M)\sin2A\sin2\Psi\cos\Delta$
* $Ic= \sin2(P-M)[\sin2M(\cos2\Psi-\cos2A) + \sin2A\cos2M\sin2\Psi\cos\Delta]$

Ces expressions se simplifient pour des valeurs particulières de P, M et A. Il existe 3 configurations particulières :

- Configuration I
  * P-M=45°[90]
  * M=0°
  * A=0°

  Dans ce cas :
  * $I_0=1-\cos2\Psi$
  * $I_s=0$
  * $I_c=0$

  Cette configuration n'est pas une configuration de mesure puisque l'effet de la modulation est annulé. On l'utilise au moment de calibrer les angles A et M par rapport au plan d'incidence.

- Configuration II

* P-M= 45° [90]

* M = 0° [90]

* A= 45° [90]

Dans ce cas , les expressions de I_o, I_s et I_c deviennent:

* $I_0 = 1$

* $I_s = (\pm)_{(P-M)} (\pm)_A \sin 2\Psi \sin\Delta$

* $I_c = (\pm)_{(P-M)} (\pm)_m (\pm)_A \sin 2\Psi \cos\Delta$

avec $(\pm)_x = \pm 1$ entre X et $X \pm 90°$

- Configuration III

* P-M= 45° [90]

* M = 45° [90]

* A= 45° [90]

Dans ce cas on a :

* $I_0 = 1$

* $I_s = (\pm)_{(P-M)} (\pm)_A \sin 2\Psi \sin\Delta$

* $I_c = (\pm)_{(P-M)} (\pm)_m \cos 2\Psi$

avec $(\pm)_x = \pm 1$ entre X et $X \pm 90°$

Dans le cas de notre ellipsomètre, le polariseur et le modulateur sont fixes l'un par rapport à l'autre et l'angle P-M est égal à 45°.

A partir de la détermination des intensités I_s et I_c, il est possible de mesurer Ψ et Δ.

On remarque que les configurations II et III ne sont pas tout à fait équivalentes. En effet, dans le cas de la configuration II, on obtient $\sin 2\Psi$, $\cos\Delta$ et $\sin\Delta$. Par conséquent, il existe une indétermination entre Ψ et $90°-\Psi$. Dans la configuration III, on détermine $\cos 2\Psi$, $\sin 2\Psi$ et $\sin\Delta$. Cette fois, l'indétermination porte sur Δ et $180°-\Delta$. Il est possible de lever l'indétermination en faisant une mesure dans chaque configuration. Cette alternative n'est pas envisageable dans le cas du suivi *in situ* d'un dépôt. En mode cinétique, on observe des singularités dans les mesures lorsque Ψ passe par 45° (configuration II) et Δ par 180° (configuration III). Il est cependant possible de corriger les indéterminations en effectuant des opérations simples de translations sur les données de Ψ ou de Δ. On note aussi

expérimentalement que la mesure Δ est plus précise et moins bruité en configuration II, de même que pour la mesure de Ψ en configuration III.

Pour calculer des intensités I_s et I_c, on décompose I(t) donné par l'équation (I-21) en séries où apparaissent les fonctions de Bessel du premier type. Le signal expérimental issu du PM est décomposé en série de Fourier. Les deux séries sont alors identifiées pour trouver les valeurs de I_s et I_c [23],[25].

I.1.4. Conclusion

L'ellipsométrie est une méthode qui permet de contrôler et de caractériser les dépôts de couches minces.

En mode cinétique, la mesure est effectuée sur un système en évolution à une longueur d'onde choisie. Nous avons vu que les paramètres accessibles par l'analyse ellipsométrique pouvaient être l'indice de réfraction, l'épaisseur et la température d'un système. Le choix de la longueur d'onde de mesure est un facteur important : selon le paramètre que l'on cherche à connaître, il est possible de déterminer une longueur d'onde adaptée. L'importance du choix de la longueur d'onde a été examinée dans le cas où l'on veut connaître la température d'un substrat de silicium. Nous avons aussi montré que si la température n'était pas le paramètre recherché, une autre longueur d'onde de mesure était plus appropriée pour déterminer l'indice et l'épaisseur. Au deuxième chapitre, nous verrons qu'il existe un moyen simple de contrôler l'épaisseur de la couche déposée en choisissant avantageusement la longueur d'onde de contrôle.

En mode spectroscopique, l'ellipsométrie nous fournit des informations précises sur l'épaisseur et l'indice des couches minces. Jusqu'alors, l'analyse des couches minces homogènes était la principale utilité de l'ellipsométrie. Au chapitre IV, nous verrons qu'il est aussi possible de l'appliquer à la caractérisation de films minces à gradient d'indice.

I.2. Plasma ECR

I.2.1. Introduction

Un plasma est un ensemble globalement neutre de particules chargées positivement et négativement qui coexistent dans un même volume. On appelle plasma « froid » une décharge électrique de type luminescente dans un gaz à faible pression. Ces plasmas sont le résultat de chocs inélastiques entre des électrons et des particules. Ces chocs conduisent à l'excitation des niveaux électroniques de la molécule qui peut se désexciter suivant trois mécanismes :

- relaxation : production d'un photon hν.
- dissociation : production de radicaux ou d'atomes.
- ionisation : production d'ions.

Un plasma peut être caractérisé par son taux d'ionisation (rapport du nombre d'ions sur le nombre d'espèces neutres), par sa densité N (Nombre d'ions positifs/ cm^3), par la température des espèces chargées. En supposant que la distribution des vitesses des particules est Maxwellienne, cette température peut s'exprimer à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules par $Ec = \frac{3}{2} k_B T$ où k_B est la constante de Boltzman. Selon le type d'excitation de la décharge : continue, haute fréquence (HF<400Hz), radiofréquence (RF=13.56 Mhz) ou micro-onde (2.45 Ghz), la température des espèces chargées varie. En l'absence d'excitation, un plasma oscille naturellement [28]. La fréquence plasma des ions est de l'ordre de 1MHz et celle des électrons d'environ 1GHz. Par conséquent, pour une excitation HF, les ions et les électrons vont suivre la fréquence d'excitation : leurs énergies cinétiques, donc leurs températures, seront élevées. Pour une excitation RF, seuls les électrons suivent la fréquence d'excitation : les ions sont gelés et leur température reste faible. Dans le cas d'une décharge micro-onde, la fréquence d'excitation est trop élevée pour que les espèces puissent osciller à cette vitesse : les ions et les électrons sont gelés et leurs températures restent faibles (quelques électronvolts pour les électrons).

Les plasmas micro-onde ECR font parti des plasmas « froids ». Ils fonctionnent à basse pression (quelques mTorr) et à basse température [29]. Ces plasmas utilisent la résonance cyclotronique des électrons en présence d'un champ magnétique. A la résonance, l'énergie micro-onde est fortement absorbée par le plasma ce qui produit une forte ionisation, même à basse pression.

I.2.2. Principe des décharges micro-onde ECR

Dans la décharge ECR, le champ magnétique remplit plusieurs fonctions : il crée la résonance, permet le confinement des électrons dans le plasma et assure l'extraction des ions vers l'échantillon.

I.2.2.1. La résonance

Lorsqu'un électron se déplace dans un champ **B**, il décrit un mouvement circulaire périodique sous l'action de la force de Lorentz créée par le champ. La fréquence de rotation de l'électron est appelée fréquence cyclotronique et notée ω_c. L'expression de ω_c est donnée par l'équation (I-22) :

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \qquad \text{Eq I-22}$$

avec e la charge de l'électron, m sa masse et B, la valeur du champ magnétique. Le travail de la force de Lorentz du champ magnétique est nul et l'électron ne peut pas gagner d'énergie grâce à **B**. Cependant, si on applique un champ électrique **E** polarisé circulairement de fréquence ω_c, se propageant parallèlement à **B**, les électrons en rotation à la fréquence ω_c vont être accélérés de manière synchrone avec **E** (figure I-14).

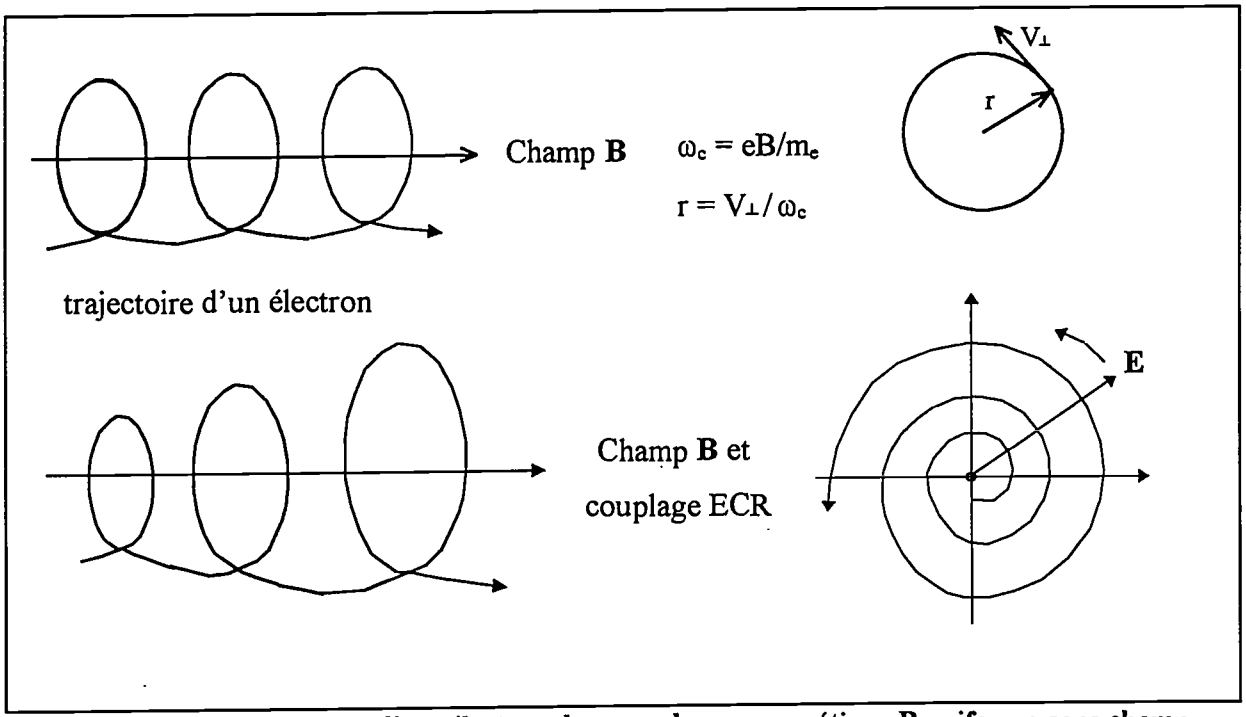


Figure I-14 : Mouvement d'un électron dans un champ magnétique B uniforme sans champ électrique (en haut) et avec un champ électrique $E=E_0\cos(\omega_c t)$ polarisé circulairement se propageant parallèlement à B (en bas).

La vitesse tangentielle des électrons va augmenter mais leur fréquence de rotation reste constante : les électrons restent en phase avec le champ électrique et ils gagnent continûment de l'énergie. Les électrons deviennent finalement assez énergétiques pour ioniser ou dissocier des molécules lors de collisions. C'est le mécanisme mis en jeu dans un plasma ECR. La fréquence du champ électrique fourni par la source micro-onde est de 2.45 GHz. Pour cette fréquence, la condition de résonance est satisfaite lorsque le champ magnétique est égal à 875 Gauss.

La description détaillée du mécanisme de résonance est décrite par ailleurs [28]. Cette méthode de couplage de l'énergie est d'autant plus efficace que la pression du gaz est faible. En effet, si le gaz a une faible densité (faible pression), le libre parcours moyen d'un électron devient grand. Or plus la trajectoire de l'électron est longue entre deux chocs, plus il devient énergétique : ses chances d'ioniser une molécule sont alors très grandes.

De plus, en s'enroulant autour des lignes de champ, les électrons ne se recombinent pas sur les parois de l'enceinte du plasma : c'est l'effet de confinement.

I.2.2.2. Zone ECR

Dans les systèmes ECR, le champ magnétique statique appliqué au plasma n'est pas uniforme. Si une onde micro-onde polarisée circulairement est présente dans le champ non-uniforme, le phénomène de résonance aura lieu uniquement dans la zone où $B=m\omega/e$. C'est une région très localisée appelée surface ECR. Des électrons très énergétiques (~10 eV) sont produits dans cette zone : ce sont eux qui permettent d'entretenir la décharge. En dehors de la zone ECR les seuls déplacements des ions et des électrons sont de types diffusionnels [30]. Cette surface ECR joue le même rôle que la cathode pour une décharge traditionnelle.

I.2.2.3. Extraction des ions

La présence d'un gradient de champ magnétique divergent va permettre d'entraîner les espèces chargées hors de la zone du plasma vers l'échantillon (voir figure I-15) [31 ,32]. L'intensité du champ magnétique décroît depuis l'enceinte du plasma jusqu'à l'échantillon, électriquement isolé. Du fait de l'interaction du moment magnétique des électrons avec le champ magnétique, les électrons se déplacent en spirale de rayon croissant le long des lignes de champ décroissant : lors de ce déplacement, leur vitesse tangentielle diminue au profit de la vitesse parallèle aux lignes de champ. Les électrons étant plus mobiles que les ions, l'échantillon va d'abord se charger négativement sous le flux d'électrons. Un champ électrique

va s'établir entre le volume du plasma dense et l'échantillon. Ce champ va s'opposer à l'arrivée des électrons et attirer les ions positifs de manière à respecter la condition de neutralité du plasma. Rappelons que le potentiel plasma, V_p, est le potentiel électrostatique moyen pris par le plasma afin d'équilibrer son bilan de charge (entre charges entrantes et charges sortantes). D'autre part, le potentiel flottant, V_f, est le potentiel auquel se trouve porté un objet isolé électriquement (l'échantillon) pour équilibrer le nombre de charges positives et négatives qu'il reçoit. Le champ électrique créé va dépendre de la différence de ces deux potentiels. Puisque l'énergie cinétique des ions dans le plasma est négligeable, la vitesse d'extraction des ions ne va dépendre que du gradient de champ magnétique.

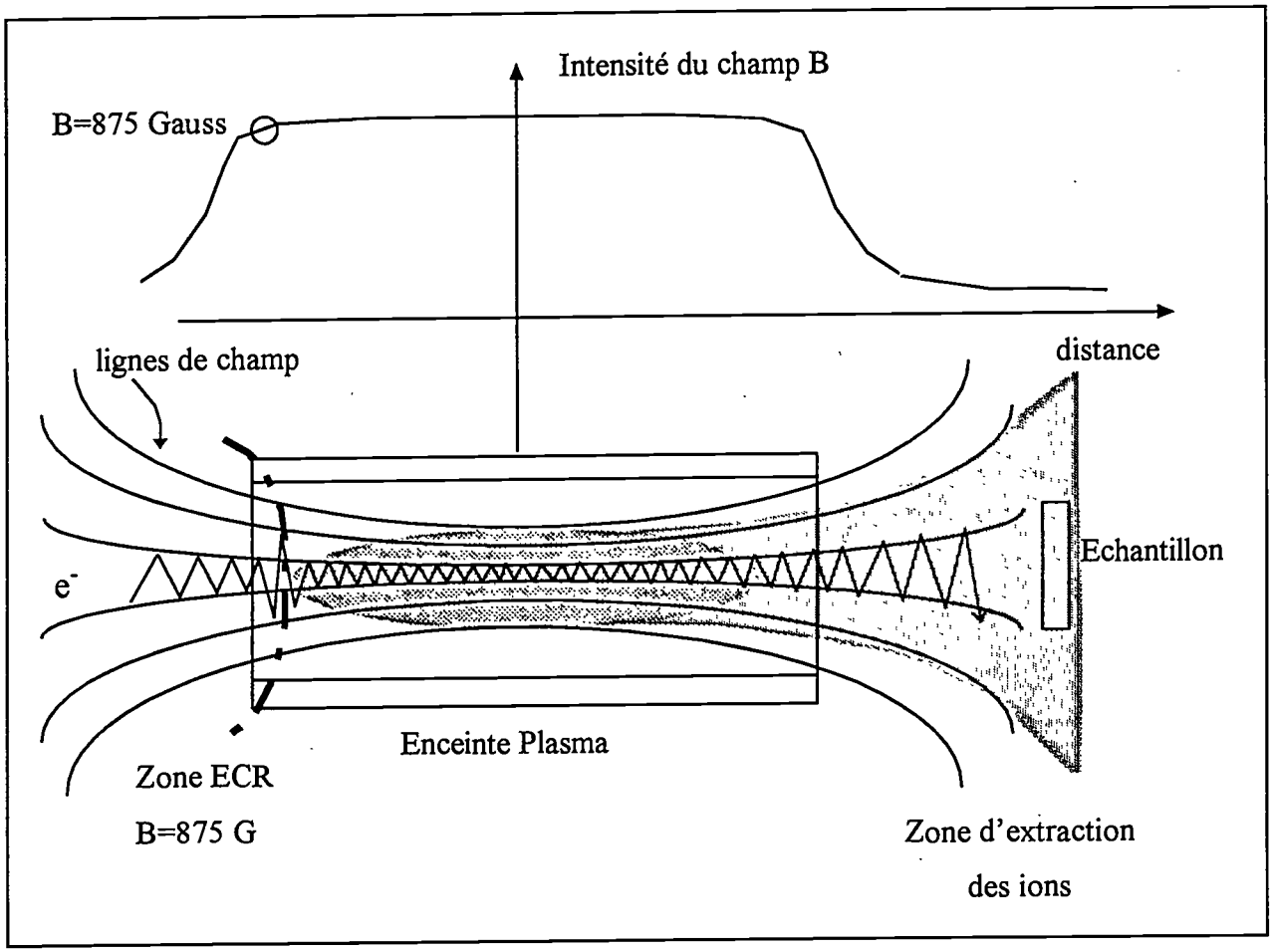


Figure I-15 : Allure des lignes de champ magnétique dans l'enceinte du plasma. Lorsque le champ diverge, son intensité diminue.

Matsuo [33] montre que l'énergie des ions arrivant sur l'échantillon est approximativement égale au produit de l'énergie des électrons dans le plasma avec le rapport de l'intensité de **B** au niveau de l'échantillon sur l'intensité de **B** dans l'enceinte du plasma.

Les ions sont accélérés vers l'échantillon pendant que les électrons perdent leur énergie de rotation. Les réactions de dépôt alimentées par des ions sont favorisées et l'échauffement produit par le bombardement électronique est réduit. Il est aussi possible de modifier la vitesse d'arrivée des ions en polarisant l'échantillon.

La possibilité de pouvoir séparer l'échantillon de la zone de plasma dense en extrayant les espèces chimiquement réactives présente de nombreux avantages. Le substrat n'est pas en contact avec les espèces chargées et énergétiques de la zone ECR. Il est donc moins susceptible de se faire endommager par les espèces du plasma.

Si l'échantillon est proche de la source du plasma, les espèces sont plus énergétiques et plus denses : la cinétique de la réaction peut être avantagée. Loin de la source, la densité des espèces réactives diminue mais l'homogénéité du flux est obtenue sur une plus large échelle. Selon le type de dépôt, un compromis doit être trouvé entre la vitesse de réaction du dépôt et son homogénéité.

I.2.3. Description du dispositif expérimental

Le réacteur plasma PECVD utilisé a été conçu par Guy Hollinger et son équipe à l'Ecole Centrale de Lyon. Ce réacteur a été réalisé pour le dépôt de couche de silice et de nitrure. Sa conception le rend compatible avec un environnement ultravide (UHV). Le dispositif expérimental (réacteur + ellipsomètre) est représenté figure (I-16)

Le réacteur est constitué des éléments suivants:

I.2.3.1. Source Plasma :

Le plasma est généré dans une enceinte cylindrique dont les parois sont en nitrure de Bore (pBN). Le gradient de champ magnétique est créé par un bobinage entourant l'enceinte. L'alimentation de la bobine peut varier (0 à 25 A). La résonance est obtenue à l'endroit où B=875 Gauss (zone ECR). A l'intérieur de l'enceinte, le champ est pratiquement constant. A l'extérieur de l'enceinte, le champ diverge permettant l'extraction des espèces chargées vers l'échantillon. Une circulation d'eau assure le refroidissement de l'ensemble. La puissance micro-onde maximale fournie est égale à 250W. La source génère des ions ayant une énergie de 10 à 40 eV et d'une densité de 100$\mu A/cm^2$ au voisinage d'une cible située à 15 cm de la source.

I.2.3.2. Chambre de dépôt :

L'enceinte de dépôt est en acier inoxydable. Un manipulateur permet de recevoir le porte-échantillon (en molybdène ou en inox de 2 pouces de diamètres) sur lequel est fixé le substrat. Le manipulateur possède un degré de liberté en rotation et trois degrés en translation. Un anneau de distribution de gaz (silane) est solidaire du manipulateur à 5 cm de celui-ci. Cette configuration permet d'avoir un flux de silane homogène et reproductible dans le plan de l'échantillon. Le manipulateur peut être chauffé jusqu'à 600°C et polarisé.

Le pompage est assuré par une pompe turbomoléculaire « chimique » assurant une vitesse de pompage de 450 l/s. La pression au cours des dépôts est de quelques mTorr . Elle est mesurée par une jauge MKS Baratron. Le vide de base est de 10^{-8} Torr : il est mesuré par une jauge MKS à cathode froide. L'ensemble est installé sur un châssis, conçu pour minimiser les vibrations provenant des pompes et de l'environnement, afin de ne pas perturber les mesures optiques *in situ*.

I.2.3.3. Distribution des gaz :

Le réacteur dispose de quatre lignes de gaz: SiH_4, O_2, N_2, H_2. Trois lignes (O_2,N_2, H_2) alimentent directement la source et la quatrième injecte SiH_4 au niveau de l'anneau. Le système permet de contrôler automatiquement les débits et les vannes grâce à un automate (lab-box Omicron).

Pour les dépôts de couches homogènes, l'ouverture des vannes se fait manuellement. Le débit des gaz se porte automatiquement à la valeur de la consigne fixée.
La présence d'une liaison RS232C permet de commander les débits et les ouvertures des vannes par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur. Cela permet en particulier de programmer un débit de gaz variant continûment dans le cas du dépôt de couches inhomogènes (couche à gradient d'indice).

I.2.3.4. Paramètres de dépôt :

Le dispositif permet de faire varier indépendamment les paramètres suivants :

- la puissance micro-onde, entre 50W et 250W;
- le courant d'alimentation des bobines créant le champ magnétique;
- le débit d'azote N_2 (de 0 à 40 sccm) et d'oxygène O_2 (0 à 20 sccm);
- le débit de silane SiH4 (de 0 à 10 sccm);

-le rapport des flux des gaz: $R = N_2/SiH_4$ ou $R = O_2/ SiH_4$ ou $R = N_2/ O_2$ (oxynitrure);

- la distance source substrat (7 22 cm);
- la température du substrat (T_s);
- la pression totale.

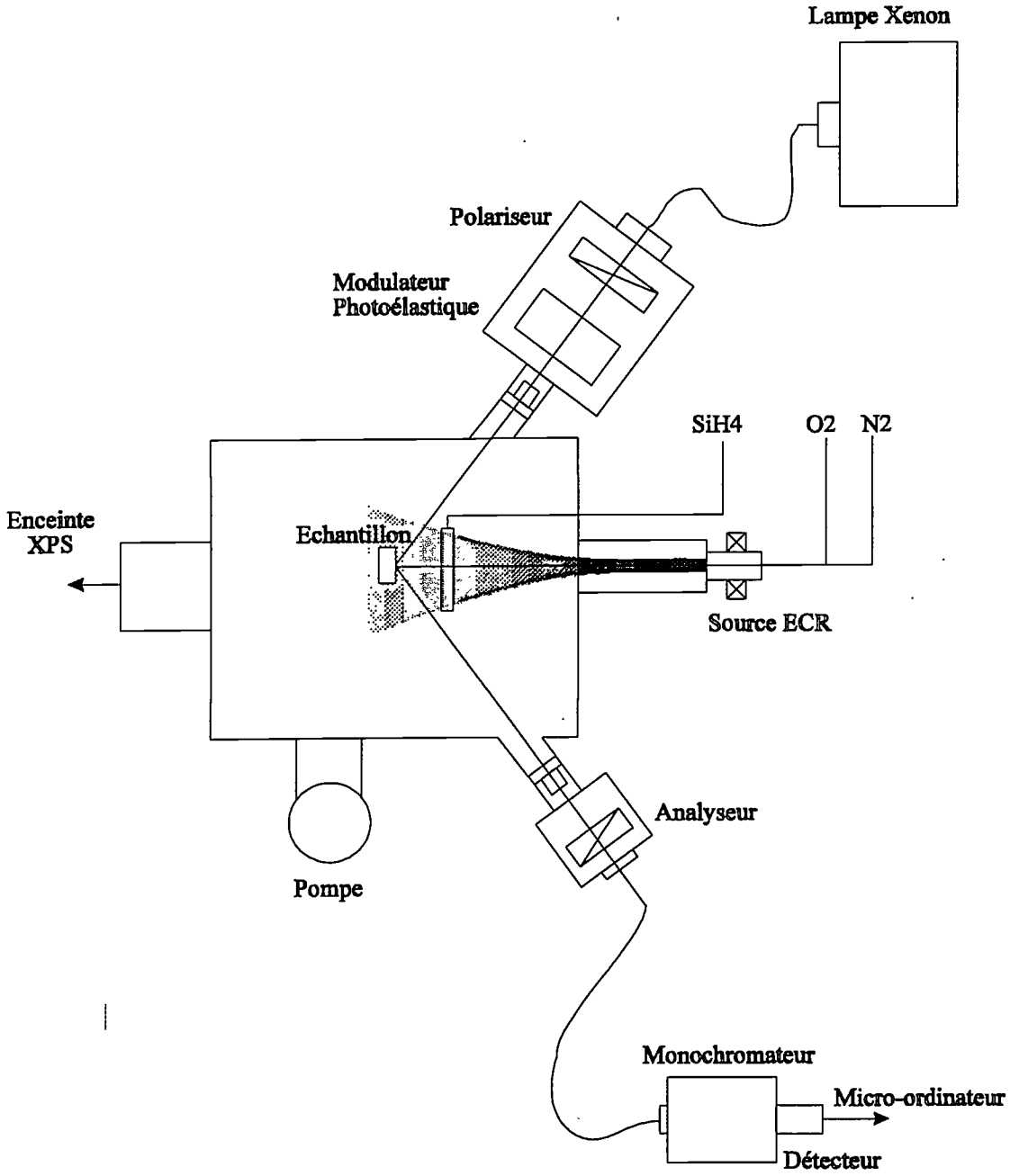


Figure I-16 : Dispositif expérimental

I.2.3.5. Ellipsomètre à modulation de phase

L'appareil est un ellipsomètre commercial spectroscopique Jobin-Yvon UVISEL à modulation de phase. Il est monté sur le réacteur pour permettre des mesures *in situ* au cours des dépôts. Le faisceau lumineux peut atteindre l'échantillon en passant à travers deux hublots BOMCO conçus pour éviter tout phénomène de biréfringence qui pourrait perturber les mesures [34]. La géométrie du montage assure la perpendicularité du faisceau par rapport à la surface des fenêtres. Les hublots sont dessinés de manière à minimiser les risques de pollution dus aux dépôts successifs dans le réacteur. L'angle d'incidence est de 70.5° par rapport à la normale à la surface de l' échantillon. L'alignement se fait à partir du manipulateur.

Lors d'un dépôt, la mesure ellipsométrique est effectuée à une longueur d'onde. Les possibilités spectroscopiques de l'appareil sont utilisées pour caractériser l'état de surface du substrat et la structure obtenue en fin de dépôt.

I.2.4. Conclusion

La méthode de dépôt utilisée dans cette étude a été décrite. C'est une méthode CVD assistée par plasma micro-onde ECR. Le réacteur a été conçu pour les dépôts de silice et de nitrure de silicium grâce aux trois lignes de gaz (N_2, O_2 et SiH_4). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à ces matériaux pour le dépôt de structures multicouches particulières (miroirs de Bragg). Cette étude fait l'objet du chapitre II.

Le réacteur permet aussi de faire des plasmas formés d'un mélange d'azote et d'oxygène servant à la réalisation d'oxynitrures de silicium. La commande des débits de gaz par un micro-ordinateur permet de faire varier continûment la composition des couches d'oxynitrure et de fabriquer ainsi des films à gradient d'indice.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R.M.A AZZAM and N.M. BASHARA, *Ellipsometry and polarized light,* North-Holland Amsterdam, 1977.

[2] D.E. ASPNES, « Spectroscopic ellipsometry of solids », *Optical properties of solids - New developments* , éd. B.O. Seraphin, North Holland Publishing Company, 1976, p. 800-846.

[3] F. ABELES, *Optical properties of solids*, éd. Abelès, North-Holland Amsterdam, 1972, p. 93.

[4] M. BORN and E. WOLF, *Principles of Optics,* Pergamon Press, 1970.

[5] D.E. ASPNES and R.P.H. CHANG, « Spectroscopic Ellipsometry in Plasma Processing », *Plasma Diagnostic*, vol. 2, éd. O. AUCELLIO and D. L. FLANN, Academic Press Inc.

[6] D.E. ASPNES, « Optical properties of thin films », *Thin Solid Film*, vol. 89, p. 249-262, 1982.

[7] D.E. ASPNES, « Recent progress in the nondestructive analysis of surfaces, thin films, and interfaces by spectroellipsometry », *Application of Surface Science*, vol. 22/23, p. 792-803, North-Holland Amsterdam, 1985.

[8] *Handbook of Optical constants of Solids*, éd. E.D. PALIK, Academic Press Handbook Series, Orlando, 1985.

[9] R. LANDAUER, *Proceedings of the first conference on the electrical transport and optical properties of inhomogeneous media*, éd. J.C Garland and D.B. Tanner, A.I.P Conference,. vol. 40, New York, 1978.

[10] D.E. ASPNES, « Local-field effects and effective-medium theory : a microscopic perspective », *Am. J. Phys*, vol. 50(8), 1982.

[11] D.E ASPNES, J.B. THEETEN, F. HOTTIER, « Investigation of effective-medium models of microscopic surfaces roughness by spectroscopic ellipsometry », *Phys. Rev.* B, vol. 20(8), 1979.

[12] F.L. McCRAKIN, E. PASSAGLIA, R.R. STROMBERG, H.L. STEINBERG, « Measurement of the thickness and refractive index of very thin films and optical properties of surfaces by ellipsometry », *Journal of Research of the National Bureau of standards - A Physics and Chemistry*, vol. 67A(4), juillet-aout 1963.

[13] E. ELIZALDE, J-M FRIGERIO, J. RIVORY, « Determination of thickness and optical constants of thin film from photometric and ellipsometric measurement », *Appl. Opt.*, vol. 25(24), 1986.

[14] W.PRESS, B.P. FLANERY, S.A TEUKOLSKY, W.T. VETTERING, *Numerical recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

[15] J.B.THEETEN, D.E ASPNES, « Ellipsometry in Thin Film Analysis », *Ann. Rev. Mater. Sc.*, vol. 11, p. 97-122, 1981.

[16] A.GAGNAIRE, J. JOSEPH and A. ETCHEBERRY, « Spectroellipsometry study of the electrochemical modification of InP », *J. Eletrochem. Soc.* , vol. 134, N°10, p 2475, 1987

[17] G.E.JELLISON, Jr. and F.A. MODINE, « Optical functions of silicon between 1.7 and 4.7 eV at elevated temperatures », *Phys. Rev.* B, vol. 27(12), p. 7466-7469, 1983.

[18] J.JOSEPH, Y.Z. HU, and E.A.IRENE, « Applications of insitu ellipsometry to microwave electron-cyclotron resonance plasma processes », *J. Vac. Sci. Technol.* A, vol. 11 (4), p. 611, 1993.

[19] P.S. HAUGE and F.H DILL, « Design and operation of ETA, an automated ellipsometer », *IBM J. Res. Develop.*, november 1973.

[20] D.E. ASPNES and A.A. STUDNA, « High precision scanning ellipsometer », *Applied Optics*, vol. 14(1), 1975.

[21] R.W. COLLINS, « Automatic rotating element ellipsometer: calibration, operation and real-time applications », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61(8), 1990.

[22] A. GAGNAIRE, « Etude ellipsométrique de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Application à l'InP », *thèse,* Université Claude-Bernard Lyon 1, juillet 1986.

[23] S.S.N. JASPERSON, D.K.BURGE, R.C. O'HANDLEY, « A modulated ellipsometer for studying thin film optical properties and surfaces dynamics », *Surf. Sci.*, vol. 37, p. 548-558, 1973.

[24] B.D. CAHAN, J. HORKANS and E. YEAGER, « modulation ellipsometry and its application to the study of the electrode-electrolyte interface », *Surf. Sci.*, vol. 37, p. 559-567, 1973.

[25] B. DREVILLON, J.PERRIN, A.VIOLET, J.L. DALBY, « Fast polarization modulated ellipsometer using microprocessor system for digital Fourier analysis », *Rev. Sc. Instrum.*, 53(7), 1982.

[26] B. DREVILLON, « Phase modulated ellipsometry from the ultraviolet to the infrared : in situ application to the growth of semiconductor », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 27(1), p. 1-87, 1993.

[27] M.STCHAKOVSKY, « Conception et réalisation d'un ellipsomètre à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces », *Thèse,* Université de Paris-sud - centre d'Orsay, 1991.

[28] J.L. CECCHI, « Introduction to plasma concepts and discharge configurations », *Handbook of plasma processing technology,* éd. S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood, Noyes Publications, p. 14-69, 1990.

[29] J. ASMUSSEN, « Electron cyclotron resonnance microwave discharges for etching and thin film deposition », *Handbook of plasma processing technology*, éd. S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood, Noyes Publications, p. 285-307, 1990.

[30] Y. WENG and M.J. KUSHNER, « Electron energy distributions in electron cyclotron resonnance discharges for materials processing », *J. Appl. Phys.*, vol. 72(1), p. 33-42, 1992.

[31] P.K. SHUFFLEBOTHAM, D.J. THOMSON and H.C. CARD, « Behavior of downstream plasmas generated in a microwave plasma chemical-vapor deposition reactor », *J. Appl. Phys.*, vol. 64(9), p. 4398-4403, 1988.

[32] M.A. HUSSEIN and G.A. EMMERT, « Modeling of plasma flow downstream of an electron cyclotron resonance plasma source », *J. Vac. Sci. Technol.* A, vol 8(3), p. 2913-2918, 1990.

[33] S. MATSUO, « Microwave electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition », *Handbook of thin-film deposition processes and techniques,* éd. K.K. Schuegraf, Noyes Publications, p. 147-168, 1988.

[34] A.A STUDNA, D.E. ASPNES, L.T. FLOREZ, B.J. WILKENS, J.P. HARBISON, R.E. RYAN, « Low-retardance fused-quartz window for real-time optical applications in ultahigh vacuum », *J. Vac. Sci. Technol.* A, vol. 7(6), 1989.

II. STRUCTURES A PROFIL D'INDICE DISCRET

La méthode traditionnelle pour obtenir des fonctions optiques particulières consiste à empiler des couches d'indices différents avec des épaisseurs adaptées. Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'une de ces structures : les miroirs de Bragg.

II.1. Systèmes optiques multicouches

Les systèmes multicouches peuvent présenter des propriétés optiques très différentes selon le type d'empilement [1],[2]. L'importance de ces structures est considérable car elles permettent de réaliser des fonctions optiques très variées : revêtement antireflet, miroir, filtre, polariseur... L'étude des systèmes multicouches consiste, d'une part, à calculer les propriétés optiques d'une structure donnée et, d'autre part, à résoudre le problème inverse qui est de concevoir une structure ayant des propriétés optiques déterminées.

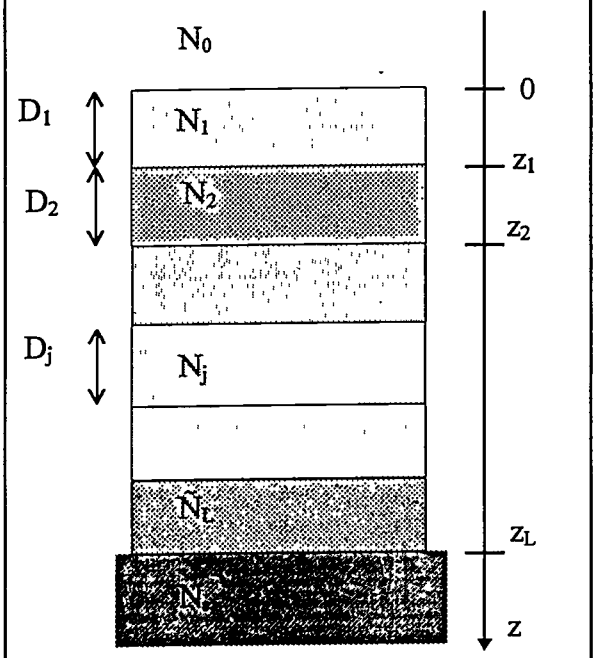
Nous allons, dans une première étape, décrire le formalisme permettant de calculer les propriétés optiques d'un système. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la détermination, en incidence normale, du facteur de réflexion de la structure en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour ces calculs, nous avons choisi de présenter une méthode différente de la méthode ellipsométrique décrite au chapitre I (§ I.1.3). Pour les distinguer, cette méthode sera appelée « méthodes des matrices caractéristiques » [3]. Ces deux méthodes sont fondées sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre d'un formalisme matriciel. Leur différence se situe dans la description des champs :

- La méthode ellipsométrique exprime l'amplitude du champ réfléchi en fonction du champ incident, en distinguant la propagation à travers les interfaces et la propagation dans les couches (cf. § I.1.3: matrice interface et matrice propagation).
- La méthode des matrices caractéristiques considère d'abord l'évolution des champs électromagnétiques **E** et **H** en fonction de leur position dans la structure. La propagation est appréhendée globalement dans chaque couche : elle est représentée par une seule matrice appelée matrice caractéristique. Le champ réfléchi est ensuite calculé à partir du champ global.

La raison principale justifiant le choix de la méthode des matrices caractéristiques est la simplicité des formules qu'elle propose dans le cas des structures périodiques. En outre, cette méthode est classique et fréquemment utilisée dans la littérature [4],[5],[6]. Un paragraphe est consacré à la comparaison des deux méthodes dans des cas simples.

II.1.1. Définition du modèle

Figure II-1



Empilement de L couches sur un substrat d'indice $\tilde{N}_s$.

Nous allons nous intéresser à des empilements de couches homogènes, isotropes à faces planes et parallèles (figure II-1). Par la suite on indiquera par j, la $j^{ième}$ couche à partir de la surface. Le substrat est considéré comme un milieu semi-infini dont l'indice est connu et noté $\tilde{N}_s$.

Dans ces conditions, trois paramètres suffisent à définir les propriétés optiques d'une couche: son indice de réfraction n_j, son indice d'extinction k_j, et son épaisseur D_j. Rappelons que l'indice complexe de réfraction $\tilde{N}_j$ s'écrit :

$$\tilde{N}_j = n_j - i\,k_j \qquad \text{Eq II-1}$$

Quand les matériaux sont dispersifs et absorbants $\tilde{N}_j$ dépend de la longueur d'onde λ. Cette dépendance devra être prise en compte dans le calcul des propriétés optiques de la structure multicouches.

De tels systèmes sont caractérisés par leur facteur de réflexion $R(\lambda)$, leur facteur de transmission $T(\lambda)$ et leur facteur d'absorption $A(\lambda)$. Ces facteurs font intervenir des rapports d'énergie et vont dépendre de la longueur d'onde de la lumière incidente sur la structure.

Ces quantités vont être calculées dans le cadre du modèle suivant :

- la lumière incidente est représentée par une onde plane caractérisée par un champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ avec $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\tilde{N}_0 \vec{e}_z$ où :

  - ω est la pulsation de l'onde ;
  - λ est la longueur d'onde dans le vide ;
  - $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans le milieu ambiant ;
  - $\vec{e}_z$ est le vecteur unitaire dans la direction de propagation (ici l'axe z) ;
  - $\vec{E}_0$ est un vecteur perpendiculaire à la direction de propagation ;
  - $\tilde{N}_0$ est l'indice du milieu ambiant.

L'axe de la propagation est défini par l'axe z. L'origine des coordonnées, z = 0, est à la surface de la structure et chaque interface (entre la couche j et j+1) est repérée par l'abscisse z_j.

Dans notre cas, l'objectif est de calculer le **facteur de réflexion** de la structure en incidence normale en fonction de la longueur d'onde incidente.

II.1.2. Calculs des propriétés optiques des milieux stratifiés

Lorsqu'une onde se réfléchit à la surface d'une structure stratifiée, un phénomène d'interférence a lieu entre l'onde réfléchie à la surface et les ondes réfléchies aux interfaces. En interférant, ces ondes vont contribuer à la formation d'une onde réfléchie. Dans les calculs que nous présentons, *l'incidence est normale*.

La méthode est fondée sur la théorie de la propagation de la lumière dans les milieux stratifiés [3]. Dans un premier temps, les champs électrique **E** et magnétique **H** à la surface de la structure (z = 0) sont exprimés en fonction des champs **E** et **H** à l'interface structure/substrat ($z = z_L$).

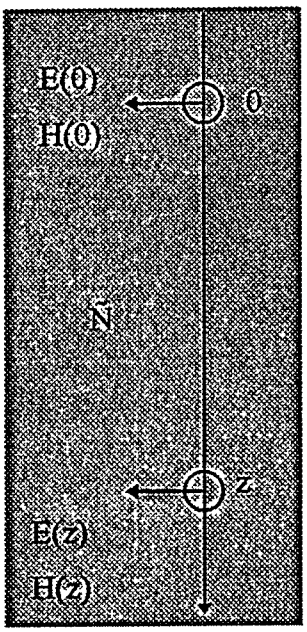
II.1.2.1. Propagation dans les milieux stratifiés

Etudions le cas simple d'une onde se propageant dans un milieu diélectrique homogène d'indice $\tilde{N}$.

La résolution des équations de Maxwell montre que les relations entre les champs à la cote z=0 et les champs à la cote z (figure II-2) s'expriment sous une forme linéaire qui peut être représentée matriciellement par :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\tilde{N}} \\ i\tilde{N}\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z) \\ Z_0 H(z) \end{pmatrix} \quad \textbf{Eq II-2}$$

Figure II-2



Z_0 représente l'impédance du vide :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad . \qquad \textbf{Eq II-3}$$

β est le déphasage de l'onde introduit par la propagation dans le milieu :

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda}\tilde{N}z \qquad \textbf{Eq II-4}$$

(Ce terme de déphasage a déjà été défini au chapitre I pour une incidence quelconque (eq.I-7).

La matrice (2x2) de l'équation II-2 est appelée matrice caractéristique du milieu, M(z) :

$$M(z) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\tilde{N}} \\ i\tilde{N}\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-5}$$

Cette matrice est remarquable car elle ne dépend que des caractéristiques du milieu et de l'abscisse z.

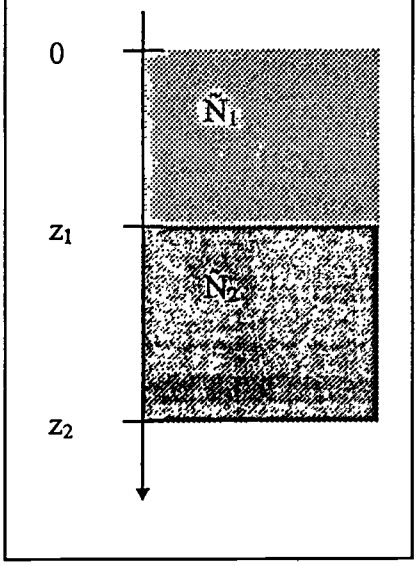
Dans le cas de deux milieux diélectriques adjacents s'étendant respectivement de z = 0 à $z = z_1$ et de $z = z_1$ à $z = z_2$, d'indice $\tilde{N}_1$ et $\tilde{N}_2$ (figure II-3), les relations entre les champs sont données par :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = M_1(z_1)\begin{pmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{pmatrix} = M_2(z_2 - z_1)\begin{pmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z2) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-6}$$

En incidence normale[1] les champs **E** et **H** sont tangents aux interfaces, et donc continus lors de la traversée des interfaces. Il est alors possible d'écrire la relation entre les champs sous la forme :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = M(z_1)M(z_2 - z_1)\begin{pmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-7}$$

Figure II-3



Revenons à la structure définie par la figure II-1. Cette fois, chaque couche peut être représentée par une matrice $M_j(D_j)$ et la relation entre les champs à la surface de la structure ($z = 0$) et les champs à l'interface structure / substrat ($z = z_L$) est la suivante :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^{L} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta_j}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta_j}{2}}{\tilde{N}_j} \\ i\tilde{N}_j \sin\frac{\beta_j}{2} & \cos\frac{\beta_j}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_L) \\ Z_0 H(z_L) \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \beta_j = \frac{4\pi}{\lambda}\tilde{N}_j D_j \qquad \textbf{Eq II-8}$$

Cas particuliers de matrice M :

- Si $\beta = 2\pi$, l'épaisseur optique ($D\tilde{N}$) de la couche vaut $\lambda/2$. La couche est dite demi-onde à la longueur d'onde λ et l'expression de M se résume à :

$$M_{\lambda/2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-9}$$

C'est la matrice identité à un facteur (-1) près.

- Si $\beta = \pi$, l'épaisseur optique de la couche est égale à $\lambda / 4$. La couche est dite quart d'onde et la matrice M devient :

$$M_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{\tilde{N}} \\ i\tilde{N} & 0 \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-10}$$

Nous reviendrons sur cette configuration pour l'étude des miroirs de Bragg.

[1] Pour une incidence quelconque, la relations de l'eq II-2 est différente pour l'onde s et l'onde p.

II.1.2.2. Calcul du facteur de réflexion

A partir de la relation de l'équation II-8, il est possible de calculer le facteur de réflexion de l'empilement. Le calcul fait intervenir le rapport des amplitudes du champ incident sur le champ réfléchi. Chaque champ $E(z_j)$ et $H(z_j)$ peut être interprété comme la superposition dans le $j^{ième}$ milieu d'un champ incident noté E^+_j et d'un champ réfléchi noté E^-_j. En rappelant que, d'après les équations de Maxwell :

$$\mathbf{H} = \frac{\tilde{N}}{Z_0}\vec{e}_z \wedge \mathbf{E} \qquad \textbf{Eq II-11}$$

et en appliquant les conditions de continuités des champs tangents aux interfaces, on obtient :

$$\begin{cases} E_j^+ + E_j^- = E(z_j) \\ E_j^+ - E_j^- = \dfrac{Z_0}{\tilde{N}_j} H(z_j) \end{cases} \qquad \textbf{Eq II-12}$$

La formulation matricielle de l'équation II-12 peut s'écrire:

$$\begin{pmatrix} E_j^- \\ E_j^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -\dfrac{1}{\tilde{N}_j} \\ 1 & \dfrac{1}{\tilde{N}_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_j) \\ Z_0 H(z_j) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-13}$$

En particulier, le champ incident et le champ réfléchi à la surface ($z=0$) vérifient la relation II-14 :

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -\dfrac{1}{\tilde{N}_0} \\ 1 & \dfrac{1}{\tilde{N}_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-14}$$

On rappelle que le coefficient r de réflexion en amplitude est égal au rapport du champ réfléchi sur le champ incident :

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} \qquad \textbf{Eq II-15}$$

Ce rapport peut être calculé en combinant les équations II-8 et II-14 :

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{\tilde{N}_0} \\ 1 & \frac{1}{\tilde{N}_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^{L} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta_j}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta_j}{2}}{\tilde{N}_j} \\ i\tilde{N}_j \sin\frac{\beta_j}{2} & \cos\frac{\beta_j}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E(z_L) \\ Z_0 H(z_L) \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-16}$$

Or, d'après l'équation II-11, H est relié à E dans le substrat par :

$$Z_0 H(z_L) = \tilde{N}_s E(z_L)$$

Puisque nous ne nous intéressons qu'à des rapports nous pouvons choisir de normaliser le champ transmis dans le substrat E^+_{L+1} à un. L'équation II-16 devient alors:

$$\begin{pmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{\tilde{N}_0} \\ 1 & \frac{1}{\tilde{N}_0} \end{pmatrix} \prod_{j=1}^{L} \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta_j}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta_j}{2}}{\tilde{N}_j} \\ i\tilde{N}_j \sin\frac{\beta_j}{2} & \cos\frac{\beta_j}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{N}_s \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{\tilde{N}_0} \\ 1 & \frac{1}{\tilde{N}_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-17}$$

Les champs E_0^+ et E_0^- sont déduits de l'équation II-17 et le coefficient de réflexion en amplitude peut être exprimé en fonction de A et B :

$$r = \frac{\tilde{N}_0 - \frac{B}{A}}{\tilde{N}_0 + \frac{B}{A}} \qquad \textbf{Eq II-18}$$

Le facteur de réflexion se calcule directement par la relation :

$$R = r\, r^* \qquad \textbf{Eq II-19}$$

Si les matériaux ne sont pas absorbants, le facteur de transmission est alors déduit de la formule :

$$T = 1 - R \qquad \textbf{Eq II-20}$$

II.1.2.3. Discussion

Les équations de l'ellipsométrie utilisent une autre formulation qui utilise les coefficients de Fresnels de réflexion et de transmission aux interfaces des couches [7] ($r_{j,j+1}$ et $t_{j,j+1}$ définis au premier chapitre). Cette formulation matricielle fait intervenir les déphasages β_j. Le principe

est de calculer les matrices S_p et S_s de diffusion pour les deux polarisations p et s (chapitre I). Dans le cas d'une incidence normale, $r_p = -r_s$ et $t_s=t_p$ La matrice S s'écrit :

$$S = \frac{1}{\prod_{j=0}^{j=L} t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{pmatrix} \prod_{j=1}^{j=L} \left[\begin{pmatrix} e^{i\frac{\beta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\beta_j}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix} \right] \qquad \textbf{Eq II-21}$$

Les coefficients de réflexion et de transmission s'écrivent :

$$r = \frac{S_{21}}{S_{11}}$$
$$t = \frac{1}{S_{21}} \qquad \textbf{Eq II-22}$$

Comparons les deux méthodes dans le cas simple d'un empilement pair de couches demi-onde ($\lambda_0/2$). Avec la méthode des matrices caractéristiques développée dans ce chapitre, le coefficient de réflexion r est donné, à la longueur d'onde λ_0, par :

$$r = \frac{\tilde{N}_0 - \tilde{N}_s}{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_s} \qquad \textbf{Eq II-23}$$

Par la méthode ellipsométrique, en remplaçant les $r_{i,i+1}$ et les $t_{i,i+1}$ par leurs valeurs, on trouve :

$$S = \prod_{j=0}^{j=L} \begin{pmatrix} \frac{N_j + N_{j+1}}{2N_j} & \frac{N_j - N_{j+1}}{2N_j} \\ \frac{N_j - N_{j+1}}{2N_j} & \frac{N_j + N_{j+1}}{2N_j} \end{pmatrix} = \prod_{j=0}^{j=L} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \frac{N_{j+1}}{N_j} & 1 - \frac{N_{j+1}}{N_j} \\ 1 - \frac{N_{j+1}}{N_j} & 1 + \frac{N_{j+1}}{N_j} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Eq II-24}$$

En effectuant le calcul, les expressions se simplifient et on retrouve le résultat de l'équation II-23. La forme de la matrice de l'équation II-24 ne permet cependant pas de prévoir la simplicité du résultat.

Sur cet exemple, on montre que la méthode des matrices caractéristiques pour le calcul des propriétés optiques de certains empilements en incidence normale est plus directe que le formalisme ellipsométrique. Le facteur de réflexion peut être obtenu très simplement dans des cas particuliers: couches quart d'onde, couche demi-onde.

Considérons le cas où le modèle précédent (L couches) est modifié par l'addition d'une couche supplémentaire à la surface de l'empilement (L+1 couches). Essayons de comparer le nombre d'opérations supplémentaires à effectuer pour passer du cas à L couches au cas à L+1 couches.

Dans le cas de la méthode des matrices, A et B sont remplacés par A' et B' dans l'expression du coefficient de réflexion. Les derniers sont calculés à partir des premiers et de la matrice caractéristique de la couche ajoutée :

$$\begin{pmatrix} A' \\ B' \end{pmatrix} = M(D)\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

Au total, il faut compter une multiplication (matrice x vecteur) supplémentaire. Pour le formalisme ellipsométrique, l'équation I-15 montre qu'il faut faire intervenir deux nouvelles matrices interfaces (limitant la couche L+1) et la matrice propagation dans la couche. Dans ce cas, il faut 3 multiplications de matrices (2x2) supplémentaires. Les temps de calculs seront plus importants dans le cas d'un formalisme ellipsométrique.

La méthode des matrices caractéristiques est donc plus adaptée au calcul des facteurs de réflexion et de transmission. Pour cette raison, nous avons développé ici ce formalisme.

II.2. Cas particulier de systèmes multicouches : les miroirs de Bragg.

Les miroirs de Bragg sont des structures multicouches particulières. Leur principale propriété est de présenter un facteur de réflexion élevé, pouvant atteindre 100%, sans absorption (ou peu) dans un certain domaine de longueur d'onde. Cette zone de grande réflexion est centrée sur la longueur d'onde du miroir appelée λ_B. Cette propriété est une conséquence de la géométrie de la structure : ce système multicouches est un empilement périodique de couches alternées de deux matériaux, transparents dans la gamme spectrale d'intérêt, d'indices différents. Le motif périodique est constitué de deux couches consécutives. L'empilement est appelé miroir de Bragg lorsque l'épaisseur optique du motif est demi-onde [2].

Ces miroirs peuvent être utilisés pour la fabrication des lasers à émission verticale. Ces nouveaux types de lasers ont de nombreux avantages: leur faisceau est peu divergent, leur intégration sur des dispositifs électroniques est plus facile, leur compacité permet de les utiliser dans des microsystèmes [8],[9]. La structure verticale permet de fabriquer plusieurs cavités collectivement sur le même substrat.

Plus récemment, il a été proposé d'utiliser ces miroirs pour des diodes à cavité électroluminescente émettant dans le visible: ces diodes devraient permettre de réaliser des afficheurs couleurs [10].

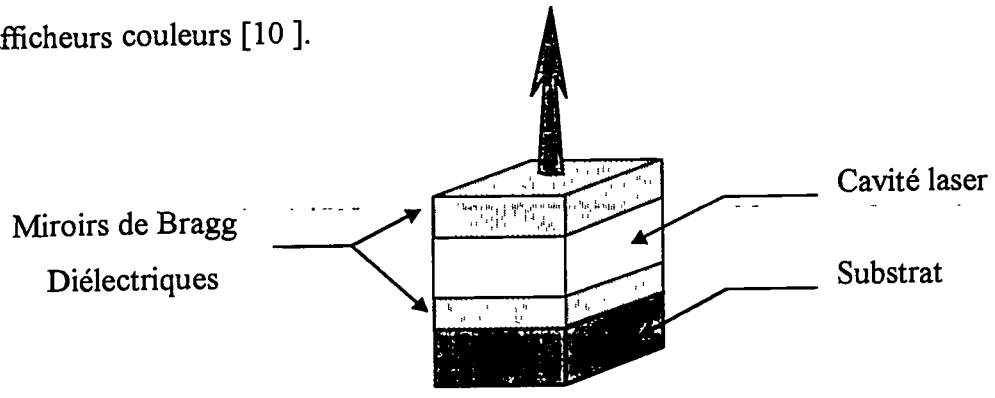


Figure II-4: Représentation schématique d'une cavité laser à émission verticale limitée par deux miroirs de Bragg

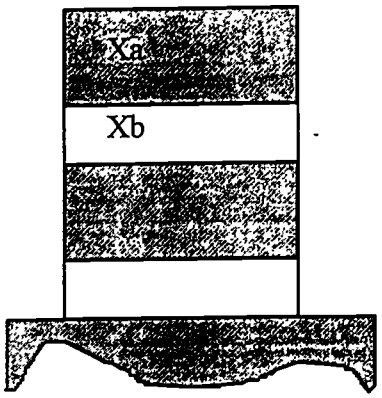
II.2.1.Miroir de bragg idéal

Cette partie rappelle certains résultats utiles concernant les miroirs de Bragg en général.

II.2.1.1.Définition

Soit un empilement périodique de couches alternées de deux matériaux X_a et X_b. Chaque couche de matériau X_a (respectivement X_b) est caractérisée par son épaisseur D_a (D_b) et son indice $\tilde{N}_a$ ($\tilde{N}_b$). Cet empilement est appelé miroir de Bragg si à la longueur d'onde du miroir λ_B, l'épaisseur optique de deux couches consécutives est demi-onde :

Figure II-5



$$D_a * \tilde{N}_a + D_b * \tilde{N}_b = \frac{\lambda_B}{2} \qquad \text{Eq II-25}$$

La configuration la plus classique est celle pour laquelle les épaisseurs optiques de chaque couche sont quart d'onde. Les épaisseurs et les indices des couches doivent vérifier :

$$D_a * \tilde{N}_a = D_b * \tilde{N}_b = \frac{\lambda_B}{4} \qquad \text{Eq II-26}$$

Pour cette configuration et à la longueur d'onde λ_B, les matrices caractéristiques de chaque couche prennent une forme simple (eq.II-10) et le calcul du coefficient de réflexion à la longueur d'onde λ_B, $r(\lambda_B)$, s'effectue aisément. Pour un empilement de 2L couches l'expression de $r(\lambda_B)$ est :

$$r(\lambda_B) = \frac{\tilde{N}_0 - \tilde{N}_s\left(\frac{N_a}{N_b}\right)^{2L}}{\tilde{N}_0 + \tilde{N}_s\left(\frac{N_a}{N_b}\right)^{2L}} \qquad \text{Eq II-27}$$

Le facteur de réflexion $R(\lambda_B)$ se déduit facilement de l'expression de r par la formule II-19. Par la suite, les empilements étudiés seront quart d'onde sauf si le contraire est spécifié. Pour une longueur d'onde quelconque λ, la forme littérale de R n'est pas simple. Il n'est pas utile de la donner ici. Le calcul montre que le facteur de réflexion est maximum à $\lambda=\lambda_B$. L'équation II-27 permet d'obtenir quelques informations quant au maximum du facteur de réflexion, moyennant des hypothèses sur les indices et le nombre de couches.

Si $\tilde{N}_a$ et $\tilde{N}_b$ sont très différents et que le nombre de couches est grand alors, l'expression de R tend vers 1 (i.e. 100% de réflexion):

$$\tilde{N}_a << \tilde{N}_b \qquad \lim_{L\to\infty}\left(\frac{\tilde{N}_a}{\tilde{N}_b}\right)^{2L} = 0 \qquad \Rightarrow \quad \lim_{L\to\infty} R(\lambda_B) = 1$$

$$\tilde{N}_a >> \tilde{N}_b \quad \lim_{L\to\infty}(\tilde{N}_0 - \tilde{N}_s\left(\frac{\tilde{N}_a}{\tilde{N}_b}\right)^{2L}) = -\tilde{N}_s\left(\frac{\tilde{N}_a}{\tilde{N}_b}\right)^{2L} \Rightarrow \quad \lim_{L\to\infty} R(\lambda_B) = 1$$

Eq II-28

D'après ces équations, le facteur de réflexion sera d'autant plus proche de 100% que les indices $\tilde{N}_a$ et $\tilde{N}_b$ sont différents et que le nombre de couches est élevé (L grand). Les propriétés d'un miroir idéal vont donc dépendre fortement de la différence des indices des deux matériaux et du nombre de couche de l'empilement.

II.2.1.2. Propriétés

Les équations II-10 et II-17 permettent de calculer le facteur de réflexion d'un miroir de Bragg théorique en fonction de la longueur d'onde. La figure II-6 illustre ce résultat:

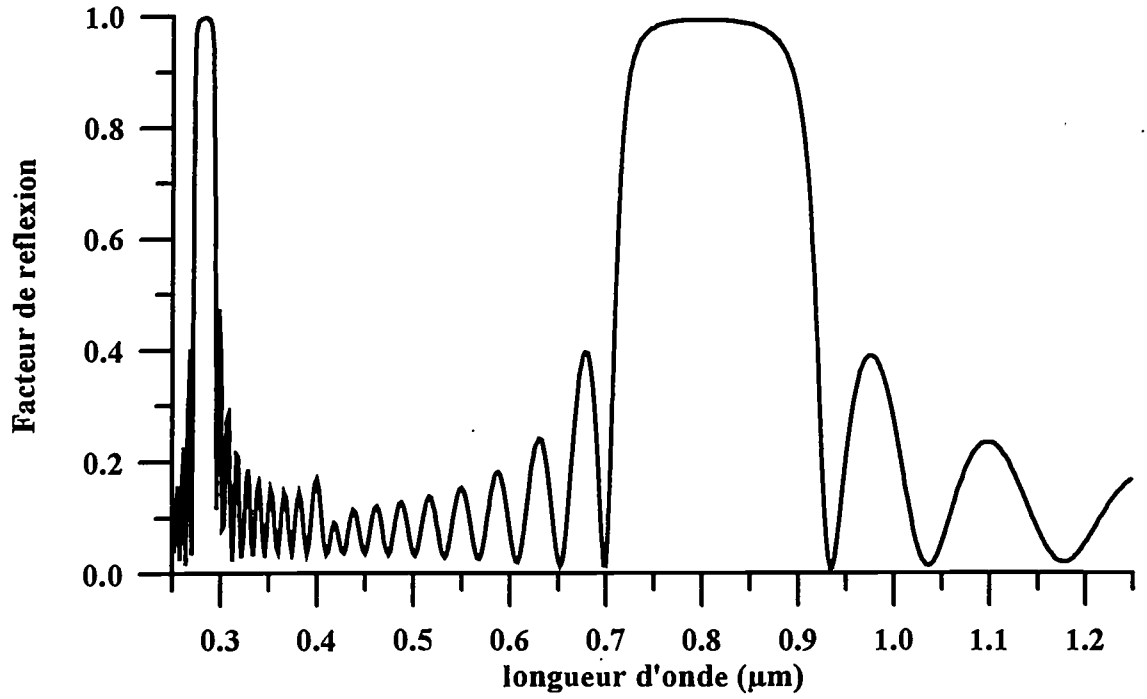


Figure II-6: Facteur de réflexion d'un miroir de Bragg diélectrique centré à 800 nm en fonction de λ. Le miroir est constitué de 10 périodes SiO_2/Si_3N_4 déposées sur SiO_2.

La figure II-6 représente le résultat du calcul théorique du facteur de réflexion d'un miroir idéal constitué de 20 couches alternées de silice et de nitrure de silicium déposées sur un substrat de silice. Les épaisseurs du miroir sont calculées pour une longueur d'onde $\lambda_B = 800$ nm.

Dans les équations, la longueur d'onde λ intervient au dénominateur du coefficient de phase β. Il est plus intéressant de tracer le facteur de réflexion en fonction du nombre d'onde k qui, lui, est proportionnel à β. En général, le spectre de réflexion est tracé en fonction du nombre d'onde *normalisé*:

$$k = \frac{\lambda_B}{\lambda} \qquad \text{Eq II-29}$$

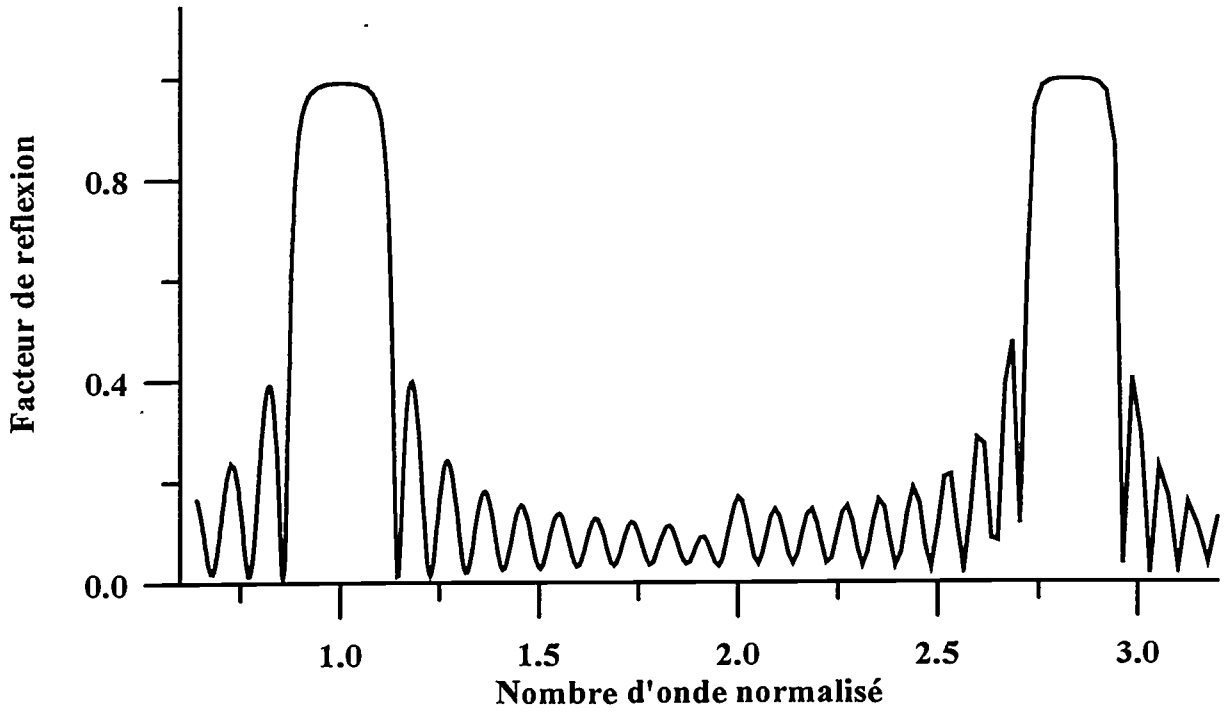


Figure II-7: Facteur de réflexion d'un miroir de Bragg SiO_2/SiN_4 centré à 800 nm en fonction du nombre d'onde normalisé. L'empilement compte 20 couches quart d'onde.

La figure II-7 représente le facteur de réflexion de la structure précédente, tracé en fonction du nombre d'onde normalisé. Dans tous les calculs, la dispersion de l'indice des matériaux est prise en compte. Considérons le spectre de la figure II-7. Un premier pic de réflexion est observé en k=1 : c'est le pic principal de réflexion prévu par la géométrie de la structure. Ce pic peut être caractérisé par sa hauteur, c'est à dire la valeur maximum du facteur de réflexion et par sa largeur à mi-hauteur, qui représente la zone de réflexion du miroir.

En k=2.9, c'est à dire λ= 291nm, un deuxième pic de réflexion est observé. Nous verrons que l'existence de ce pic est expliquée par la périodicité des équations.

II.2.1.2.1. Périodicité

Si les matériaux considérés n'étaient ni dispersifs, ni absorbants, alors le spectre R(k) serait périodique et l'étude du miroir pourrait se réduire à k $\in$[0 ; 2]. En effet, dans les équations des matrices caractéristiques, $\frac{\beta}{2}$ apparaît dans un sinus et dans un cosinus:

$$M(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & i\frac{\sin\frac{\beta}{2}}{\tilde{N}} \\ i\tilde{N}\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}$$

Or d'après les équations II-4, II-26 et la relation II-29

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda}\frac{\lambda_B}{4} = k\pi \qquad \textbf{Eq II-30}$$

La matrice caractéristique de chaque couche vérifie:

$$\begin{aligned} &\forall\, n \in N \\ &M(k+4n) = M(k) \\ &M(k+2(2n+1)) = -M(k) \end{aligned} \qquad \textbf{Eq II-31}$$

Puisque le nombre de couches est paire, le facteur de réflexion ne dépend pas ici de la parité de n. Il vérifie donc:

$$R(k+2n)=R(k) \qquad \textbf{Eq II-32}$$

Comme le pic principal est centré en k=1, la périodicité de R explique la présence de pics secondaires de même intensité en k=3, k=5 ,...k=1+2n. Dans le cas général, les matériaux sont dispersifs et le spectre n'est pas rigoureusement périodique. Par exemple, dans le spectre de la figure II-5, le pic secondaire est centré en k $\approx$2.9 au lieu de k=3.

Remarque : la théorie prévoit qu'on doit observer des pics de réflexion, de même intensité que le pic principal, aux longueurs d'onde λ_q qui vérifient : $N_aD_a+N_bD_b= q\,\lambda_q/2$ (q = 1, 2, 3...) (cf. Eq II-25) à condition que les couches ne soient pas demi-onde pour λ_q : N_aD_a, $N_bD_b \neq p\,\lambda_q/2$ (p =1, 2, 3...). En effet, si les couches sont demi-onde, la matrice M est égale à la matrice identité, au facteur (-1) près : à cette longueur d'onde la couche n'a donc pas d'effet sur le facteur de réflexion. Ici $N_aD_a=N_bD_b= \lambda_B/4$, cela implique, en raisonnant sur k, que l'on

devrait observer des pics de réflexion en k = q (q=1, 2, 3...) à condition que q soit impair (k≠2p avec p=1, 2, 3...). On retrouve bien le résultat de l'équation II-32 qui prévoit des pics de réflexion secondaires pour les valeurs de k impaires.

II.2.1.2.2. Rapport des indices $G_{\tilde{N}}$

$G_{\tilde{N}}$ est le rapport de l'indice fort sur l'indice faible des matériaux. La valeur de ce rapport a pour limite inférieure 1. Les caractéristiques du pic de réflexion (hauteur, largeur) sont très dépendantes de ce paramètre.

** hauteur*

Les équations II-28 montrent que, à nombre de couches égal, plus $G_{\tilde{N}}$ est grand, plus le facteur de réflexion est proche de 100%. Si par contre $G_{\tilde{N}}$ est proche de 1, la réflexion de 100% ne sera atteinte que si le nombre de couches est très grand.

** Largeur*

La largeur du pic principal ($\Delta\lambda$) peut être exprimée approximativement en fonction de la longueur d'onde du miroir (λ_B) [11] par :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_B} = \frac{4}{\pi}\sin^{-1}\left|\frac{1-G_{\tilde{N}}}{1+G_{\tilde{N}}}\right| \qquad \textbf{Eq II-33}$$

Cette expression peut être trouvée à partir des équations du facteur de réflexion (Eq II-17). La figure II-8 montre l'évolution de la largeur relative du pic central en fonction de GÑ.

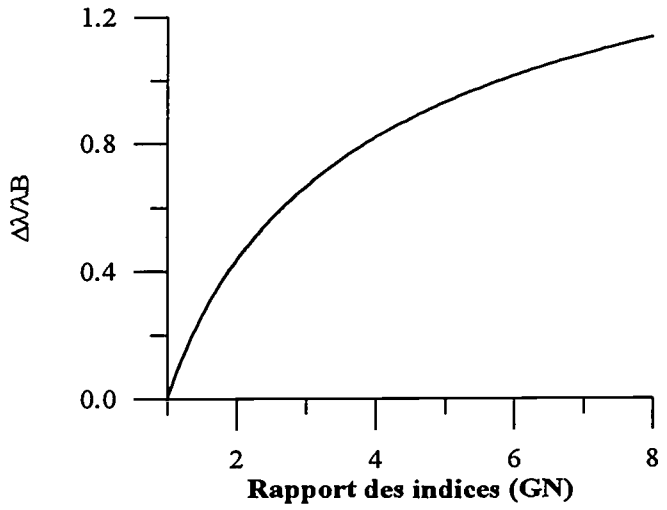


Figure II-8: Largeur du pic central rapporté à la longueur d'onde du filtre ($\Delta\lambda/\lambda B$) en fonction du rapport des indices des deux matériaux (GÑ).

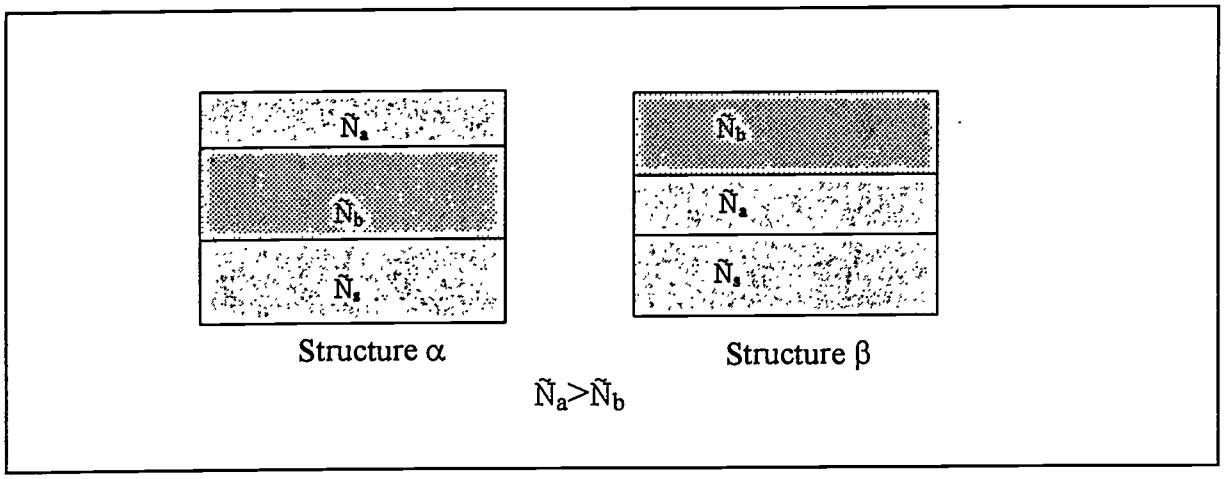
La largeur du pic est une fonction croissante de $G_{\tilde{N}}$. Cette figure permet de prévoir la largeur du pic central d'un miroir pour un couple de matériaux et une longueur d'onde λ_B donnée. Par exemple pour l'empilement de la figure II-6, $G_{\tilde{N}}$ est proche de 1.45 ($\tilde{N}_{si3n4} \approx 2.1$, $\tilde{N}_{sio2} \approx 1.45$) la largeur du pic prévue est égale à 0.23 fois la longueur d'onde du miroir, c'est à dire ici à 190 nm. Sur la figure II-5, la largeur du pic est effectivement d'environ 200 nm. La largeur du pic central détermine la sélectivité du miroir : plus le pic est étroit, plus le miroir est sélectif. Compte tenu de l'équation II-33, le miroir sera d'autant plus sélectif que $G\tilde{N}$ est proche de 1.

En conclusion, la valeur de $G_{\tilde{N}}$ influence la hauteur et la largeur du pic central. A nombre de couche égal, un miroir possédant un facteur $G_{\tilde{N}}$ proche de 1 sera sélectif mais peu réfléchissant, à l'inverse, un miroir ayant un facteur $G_{\tilde{N}}$ très supérieur à 1 sera très réfléchissant mais peu sélectif : la zone de grande réflexion sera large. Lors du choix d'un couple de matériaux, $G_{\tilde{N}}$ est un facteur déterminant.

II.2.1.2.3. Nombre de couches

Quel que soit $G_{\tilde{N}}$, le nombre de couches joue surtout sur l'intensité du pic principal: plus le nombre de couches est élevé meilleur est le facteur de réflexion.

Il est cependant intéressant de distinguer le cas particulier d'un empilement de deux couches (L=1). Cette configuration est la base des revêtements antiréfléchissants.
Considérons les deux structures suivantes:



Ces deux structures sont deux miroirs de Bragg centrés sur la même longueur d'onde λ_B. Plaçons nous dans le cas où le substrat est en verre (d'indice $\tilde{N}_s$ égal à1.5). Le milieu ambiant

est l'air ($\tilde{N}_0$=1). Le calcul du facteur de réflexion, à la longueur d'onde λ_B, donne des résultats différents pour les deux structures.

Pour la structure α:

$$R_\alpha = \left(\frac{1 - \tilde{N}_s G_{\tilde{N}}^{\ 2}}{1 + \tilde{N}_s G_{\tilde{N}}^{\ 2}} \right)^2$$

Pour la structure β:

$$R_\beta = \left(\frac{1 - \frac{\tilde{N}_s}{G_{\tilde{N}}^{\ 2}}}{1 + \frac{\tilde{N}_s}{G_{\tilde{N}}^{\ 2}}} \right)^2$$

Les facteurs de réflexion des deux structures sont tracés en fonction du coefficient $G_{\tilde{N}}$ des matériaux:

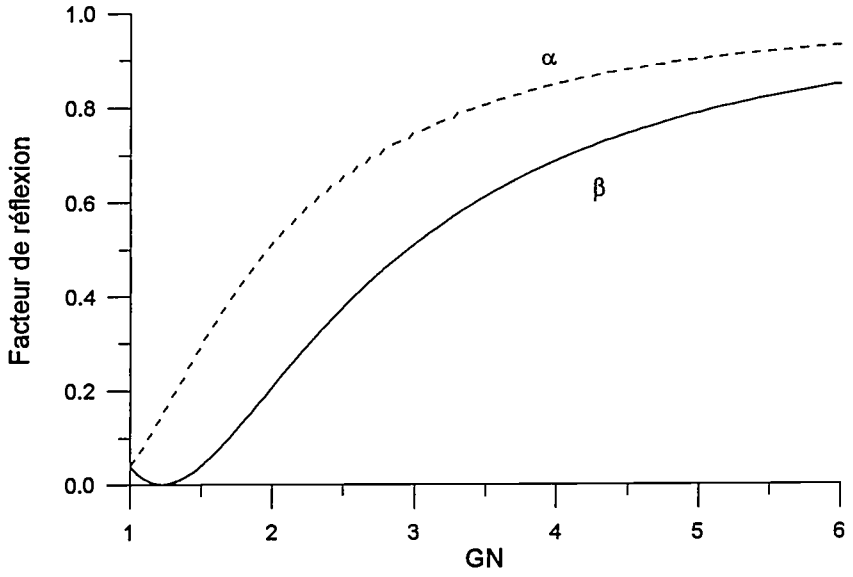


Figure II-9: Facteurs de réflexion calculés en λ_B pour la structure α (pointillés) et β (traits pleins) en fonction de $G_{\tilde{N}}$ pour des miroirs de Bragg à deux couches quart d'onde.

Les courbes de la figure II-9 montrent que le facteur de réflexion R_β est systématiquement inférieur à R_α (R_α-$R_\beta \approx 0.3$). De plus, R_β passe par un minimum en $G_{\tilde{N}}$=1.224 ($G^2_{\tilde{N}}$= $\tilde{N}_s$) et reste globalement très faible pour $G_{\tilde{N}}$ <2.

Dans le cas de la structure β, le facteur de réflexion peut être très faible à la longueur d'onde du miroir λ_B. Cette propriété est très utilisée pour fabriquer des couches

antiréfléchissantes. Ici, l'empilement sera antiréfléchissant si le matériau d'indice faible est en surface. L'antiréflexion est optimale lorsque le facteur $G_{\tilde{N}}$ est proche de l'indice du substrat.

Pour un nombre de couches supérieur à 2, la réflexion sera meilleure si la couche de surface de la structure est une couche d'indice fort. Lorsque le nombre de couches augmente, le facteur de réflexion cesse d'être sensible au sens de l'alternance des couches d'indice fort et d'indice faible.

II.2.1.2.4.Conclusion

Le nombre de couches L et le rapport des deux indices des matériaux $G_{\tilde{N}}$ sont deux facteurs qui vont déterminer le facteur de réflexion d'un miroir.

II.2.2. Matériaux

II.2.2.1. Choix des matériaux

Les matériaux choisis pour la fabrication d'un miroir dépendent de la fonctionnalité de ce dernier. La fonction d'un miroir indique le domaine spectral utile (λ_B) et définit les performances attendues ($R(\lambda_B)$). Elle impose aussi des conditions sur la tenue mécanique des matériaux et sur leur propriété thermique. Dans cette partie, nous illustrons l'importance de certains paramètres dans le choix des matériaux.

II.2.2.1.1.Influence du substrat

L'indice du substrat intervient dans l'expression du facteur de réflexion d'un miroir (Eq II-16). Ses propriétés vont affecter dans une certaine mesure les propriétés optiques du miroir. D'après l'équation II-26, son influence sur le maximum de réflexion diminue avec l'augmentation du nombre de couches. Le rôle du substrat va se limiter aux zones de faible réflexion. Le spectre du facteur de réflexion peut être perturbé par le substrat si ce dernier à un indice qui varie fortement avec la longueur d'onde et, en particulier, s'il est absorbant.
Habituellement, l'application impose le substrat (cavité laser, couche antireflet..). Il est de préférence transparent dans le domaine spectral utile du dispositif auquel il appartient. L'absorption est en général un phénomène indésirable sauf dans les cas particuliers où elle joue un rôle dans la fonction optique (comme facteur antiréflechissant par exemple).

Les types de substrats rencontrés sont :

- Les verres
- les semi-conducteurs
- Les matériaux organiques
- Les métaux.

Les domaines de transparence de quelques matériaux sont donnés dans le tableau II-1:

Matériaux	Zone de transparence
SiO_2	de 0.12 µ m à 4.5 µm
Al_2O_3	de 0.14 µm à 6.5 µm
Si	de 1.2 µm à 15 µm

Tableau II-1

Les verres sont souvent utilisés dans les domaines de l'optique classique (miroirs, lentilles, traitement de surface). Les substrats en semi-conducteurs sont réservés aux applications micro-électronique et optoélectronique.

II.2.2.1.2. Couches alternées

Ce qui a été dit pour le substrat s'applique aussi aux couches qui constituent l'empilement. Les performances du miroir seront d'autant meilleures que les matériaux ne sont pas absorbants dans le domaine spectral de fonctionnement [12].

Le facteur de choix supplémentaire va être le facteur $G_{\tilde{N}}$ des matériaux. Dans ce que précède, l'influence de $G_{\tilde{N}}$ sur la sélectivité du miroir a été abordée: un couple de matériaux possédant un coefficient $G_{\tilde{N}}$ proche de 1 (cf.II.2.1.2.) donnera un miroir sélectif. L'empilement devra cependant comporter un nombre élevé de couches pour être suffisamment réfléchissant. Si par contre, le miroir doit être très réfléchissant sur un large domaine de longueurs d'onde, le couple de matériaux devra avoir de préférence un coefficient $G_{\tilde{N}}$ élevé, mais cette fois peu de couches seront nécessaires pour atteindre 100% de réflexion.

Pour illustrer l'influence de $G_{\tilde{N}}$ dans des cas pratiques nous avons représenté le facteur de réflexion de quelques structures théoriques utilisant différents matériaux. La figure II-10 représente les spectres des facteurs de réflexion, entre 1µm et 2µm, de deux miroirs déposés sur InP (zone de transparence de L'InP). Ils sont centrés sur 1.55µm et sont constitués de 20 couches. Les couples de matériaux utilisés sont: InP/ As Ga ($G_{\tilde{N}1}$= 1.063) et InP/air ($G_{\tilde{N}2}$=3.17).

InP et AsGa sont deux semi-conducteurs appartenant à la famille des III-V employés en micro-électronique. AsGa est utilisé pour les miroirs des lasers à cavité verticale ([13],[14]). Le miroir constitué par le couple InP/air représente un cas réel : il peut être en effet utilisé pour faire des filtres accordables. Les matériaux semi-conducteurs ont des indices élevés (>3) mais ils sont souvent absorbants dans le visible c'est pourquoi ils sont réservés à la micro-électronique.

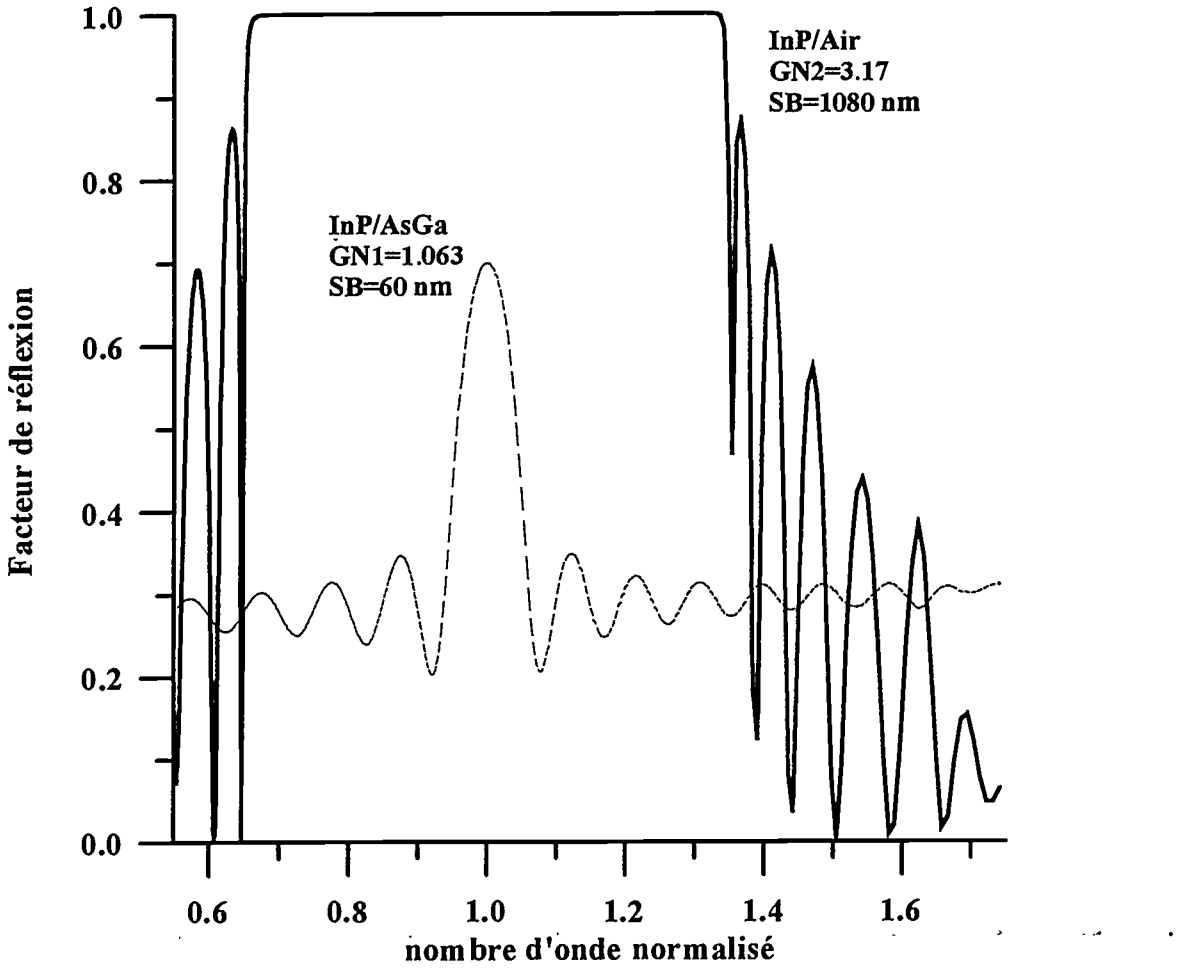


Figure II-10: Comparaison entre deux couples de matériaux pour lesquels $G_N \approx 1$ (pointillés) et $G_N \approx 3$ (traits pleins). Les miroirs sont centrés à 1.55µm et leur nombre de couches est égal à 20.

Le calcul des largeurs des pics de réflexion donne 60 nm pour InP/AsGa et 1083 nm pour InP/air. Pour le couple InP/ air, le facteur de réflexion maximal est largement atteint au bout de 20 couches (4 couches suffisent). Par contre pour le couple InP/ AsGa, le pic de réflexion est plus fin mais il faut beaucoup plus de 20 couches pour atteindre 100% de réflexion.

Pour un même couple de matériaux, le nombre de couches va surtout améliorer le facteur de réflexion à la longueur d'onde du miroir. Sur la figure II-11, sont représentés les facteurs de

réflexion de miroirs diélectriques constitués de couches de silice et de nitrure de silicium (G_N=1.45) pour des miroirs de 10 et 30 couches. Les matériaux diélectriques sont généralement transparents dans le visible et peuvent être utilisés pour des applications optique ou optoélectronique pour faire des cavités optiques résonantes.

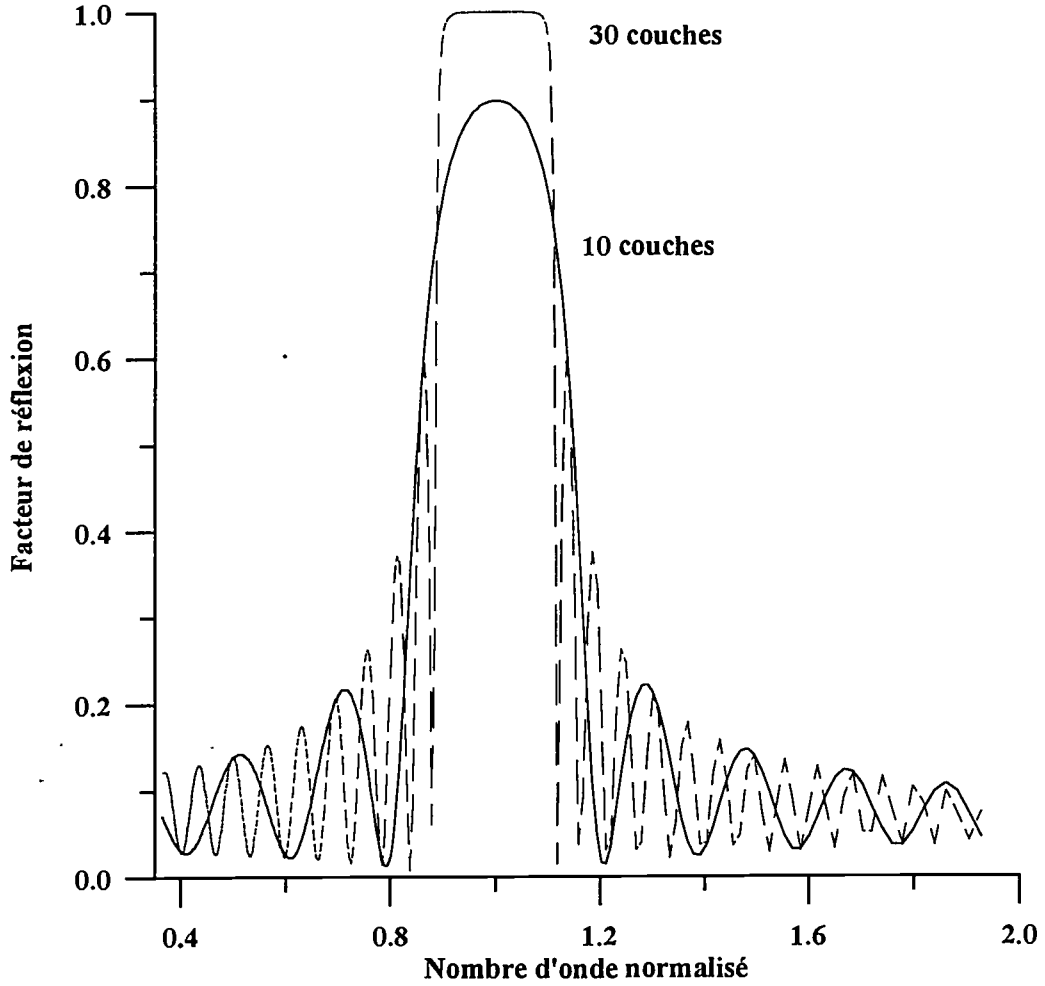


Figure II-11: Comparaison de deux miroirs centrés à 800 nm SiO_2/Si_3N_4 sur verre avec des nombres de couches différents (10 et 30 couches).

Plus le nombre de couches est élevé, plus le maximum du facteur de réflexion est proche de 100% et plus le nombre d'oscillations en dehors de la zone de grande réflexion est important. Le nombre de couches n'a pas une grande influence sur la largeur du pic de réflexion, ni sur l'enveloppe des oscillations. Cependant, si le nombre de couches L ne permet pas d'atteindre une réflexion maximale de 100%, le pic de réflexion aura tendance à s'élargir.

Remarque: Le nombre d'oscillations entre chaque pic de réflexion est égal au nombre de couches dans la structure. Plus exactement, on observe un maximun local du facteur de réflexion pour les valeurs de k_q, non paires, qui vérifient [11]: $k_q = \frac{2q}{L}$ avec $q = 1,2,3$

II.2.2.2.Tolérance sur les épaisseurs

Si la composition des couches déposées est stable, c'est à dire si les indices $\tilde{N}_a$ et $\tilde{N}_b$ n'évoluent pas entre la $j^{ème}$ et la $j^{ème}+2$ couche alors la condition pour que chaque couche soit quart d'onde est directement liée à la précision obtenue sur l'épaisseur des couches. Les faibles erreurs sur les épaisseurs n'affectent pas le facteur de réflexion dans les zones de grande réflexion [2]. En revanche, dans les régions de faible réflexion, le spectre du facteur de réflexion et surtout, l'intensité des pics secondaires peut être perturbée [15],[16],[17].

Etudions l'influence des erreurs qui peuvent être commises lors de l'élaboration d'un miroir de 10 couches de SiO_2/Si_3N_4 déposé sur SiO_2. Le miroir est centré à 600 nm. Le calcul indique que les épaisseurs des couches doivent être de 102.9 nm et 74.2 nm respectivement pour SiO_2 et Si_3N_4 d'indice 1.45 et 2.06. Sur la figure II-12, sont représentés le spectre nominal, correspondant aux épaisseurs calculées, et les spectres correspondants à des miroirs n'ayant pas des couches exactement quart d'onde. Les erreurs sont d'abord simulées à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires: dans un premier cas elles ne représentent pas plus de 6% de l'épaisseur des couches (+/- 5 nm), dans un deuxième cas, elles peuvent aller jusqu'à 12% de l'épaisseur des couches (+/- 10 nm). Les comparaisons entre les différents spectres montrent que dans le premier cas, la zone du pic principal n'est pas affectée par des variations de 6% des épaisseurs nominales. Par contre, les intensités des pics secondaires (maxima locaux) varient de façon significative. Dans le deuxième cas, la position du pic principal est décalée. Les pics secondaires sont très décalés et leur intensité trés différentes de celles du spectre nominal.

Si l'épaisseur des couches varie régulièrement, par exemple si l'épaisseur s'accroît d'un nanomètre à chaque couche, l'erreur est dite systématique. Il suffit alors d'une faible erreur, moins de 5%, pour s'écarter du spectre nominal. Sur la figure II-13, le spectre nominal est représenté avec les spectres de miroirs pour lesquels les épaisseurs de silice et de nitrure augmentent (respectivement diminuent) d'un nanomètre à chaque empilement. L'erreur maximale commise sur une couche n'excède pas 7% pour le nitrure et 5% pour la silice. Dans ce cas d'erreur, les intensités sont légèrement modifiées et les spectres sont globalement décalés vers la gauche (+ 1nm/ empilement) ou vers la droite (-1 nm/empilement).

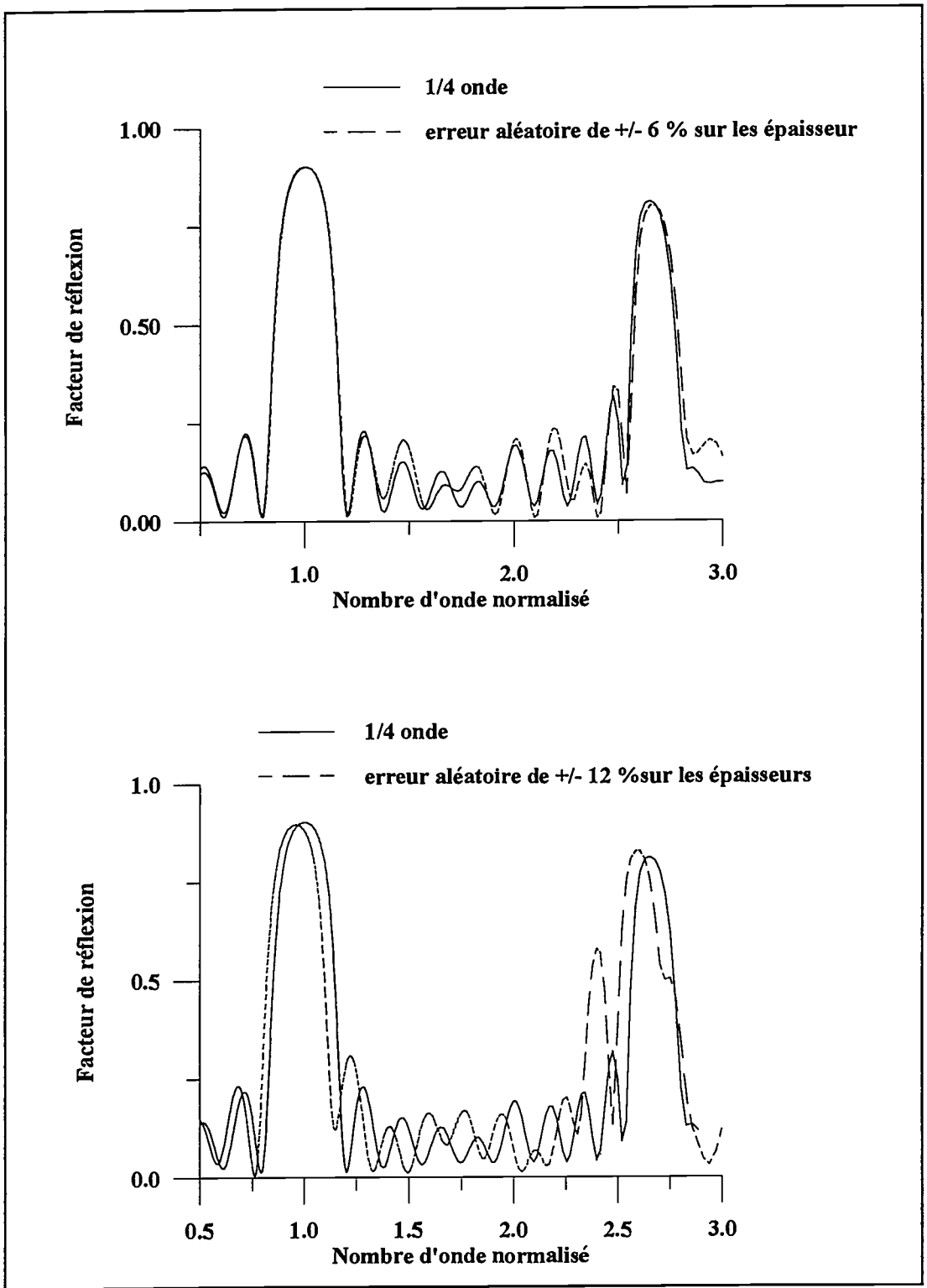


Figure II-12: Comparaison entre le spectre nominal (103 et 75 nm) et les spectres de miroirs où la condition quart d'onde n'est plus vérifiée (+- 5nm (haut) et +-10nm (bas))

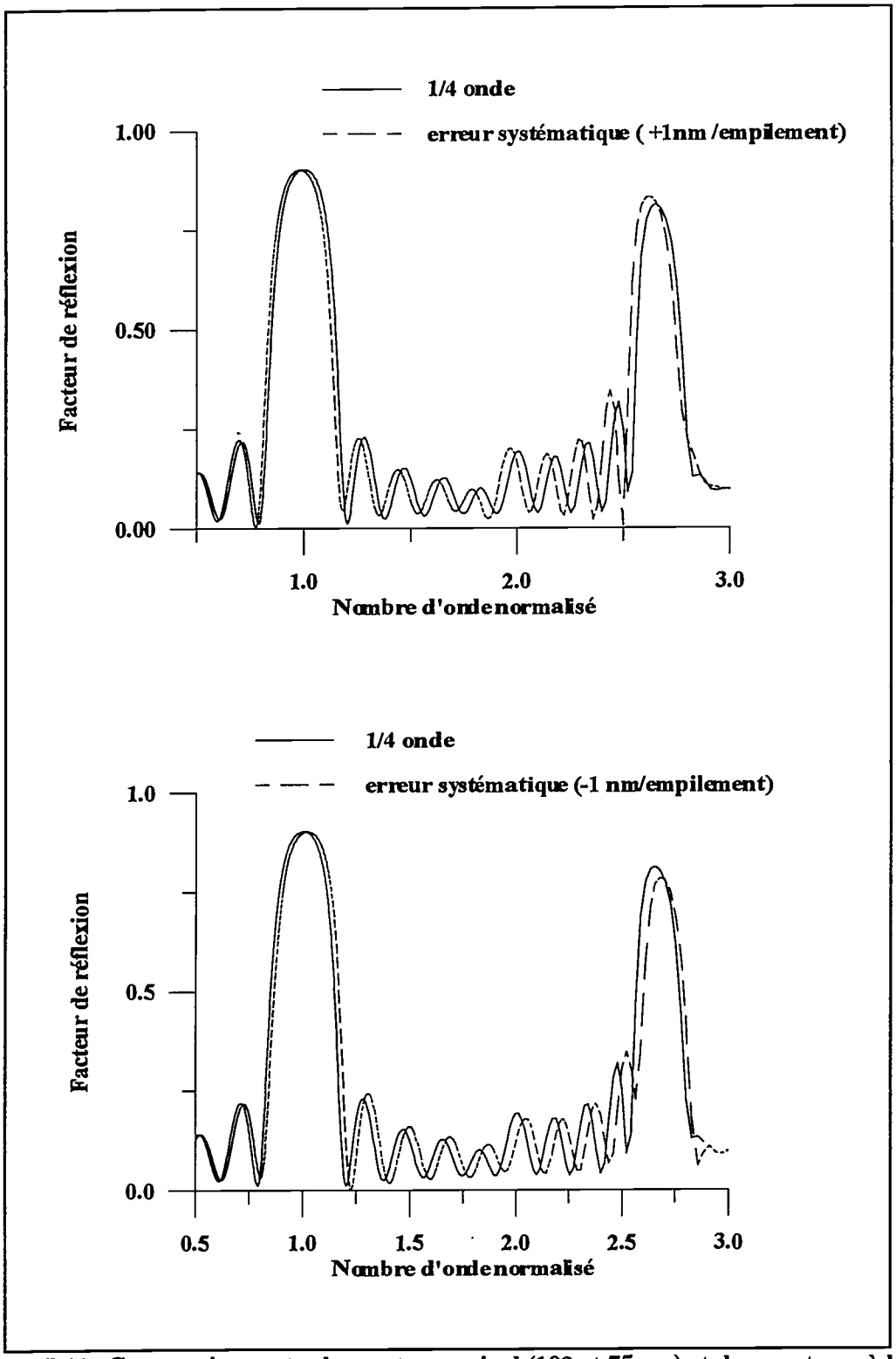


Figure II-13: Comparaison entre le spectre nominal (103 et 75 nm) et des spectres où les épaisseurs des couches varient de +-1nm/ empilement: (73 à 68 nm, 103 à 98 nm (bas), 73 à 78 nm, 103 à 108 nm (haut))

Remarque: Dans ce qui précède, nous nous sommes concentrés sur les empilements de couches quart d'onde. Quelles sont les propriétés d'un miroir qui vérifie l'équation II-25 mais dont les épaisseurs optiques des couches ne sont pas quart d'onde ?

Ces miroirs présentent un pic principal de réflexion en λ_B, mais plus étroit et d'intensité plus faible que celui d'un empilement quart d'onde, toutes conditions égales par ailleurs (G_N et L) [11]. D'autre part, des pics secondaires, de même intensité que le pic principal, seront présents aux longueurs d'onde λ_q, ou aux nombres d'onde normalisés, vérifiant :

$$N_a D_a + N_b D_b = \frac{\lambda_B}{2} = q\,\frac{\lambda_q}{2} \quad \text{c'est à dire } k = q \text{ avec } q = 1,2,3\cdots$$

à condition que, comme nous l'avons remarqué précédemment, les couches ne soient pas demi-onde à la longueur d'onde λ_q considérée. Pour un empilement de couches quart d'onde, on observe ainsi des pics secondaires pour les valeurs de k impaires. Pour un empilement de couches d'épaisseurs optiques égales à $\lambda_B/3$ et $\lambda_B/6$, on observera des pics secondaires pour toutes les valeurs de k qui ne sont pas multiples de 3. Il est ainsi possible, en jouant sur les épaisseurs optiques des couches, de placer, ou de supprimer, des pics de réflexion dans certaines gammes spectrales.

II.3. Elaboration de miroirs de Bragg diélectriques: SiO_2/SiN_x.

Etant donné le rôle important des miroirs de Bragg dans le domaine des cavités verticales (laser, diode, filtre accordable..), il nous a paru intéressant d'élaborer de telles structures. Outre l'intérêt technologique de la fabrication de miroirs performants, cette étude nous a permis d'étudier de manière approfondie le couple de matériaux choisi pour nos miroirs: SiO_2/SiN_x. Le choix de ces matériaux tient compte de toutes les remarques précédentes. La silice et le nitrure de silicium sont transparents dans une gamme de longueurs d'onde couvrant le visible et le proche infrarouge (de 0.1µm à 4.5 µm) et leur facteur G_N est en moyenne égal à 1.45. Ces matériaux présentent les qualités requises pour faire des miroirs de Bragg. Ce sont des matériaux très utilisés dans les domaines de l'optique et de la micro-électronique [18],[19],[20]: ils sont reconnus pour leurs excellentes propriétés électriques, mécaniques et thermiques [21]. Ils sont aussi les constituants de base des oxynitrures: SiO_xN_y. Les oxynitrures sont considérés comme des solutions solides de silice et de nitrure dont la composition peut varier continûment de SiO_2 à Si_3N_4. Nous reviendrons en détail sur les oxynitrures lorsqu'il sera question des films à gradient d'indice.

Dans cette partie, la méthode de fabrication des couches est d'abord décrite. La silice comme le nitrure sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur dans un réacteur plasma micro-onde ECR. Cette méthode fait partie des technologies de dépôts à basse température : elle permet de fabriquer des couches de diélectriques de grande qualité sans endommager le substrat. L'élaboration de ces couches est contrôlée *in situ* par ellipsométrie. Nous avons aussi étudié les effets de l'alternance des dépôts SiO_2/ SiN_x dans le réacteur sur la qualité et la reproductibilité des couches.

Dans un deuxième temps, la méthode de contrôle *in situ* des miroirs est expliquée. Il s'agit d'une méthode ellipsométrique que nous avons mis au point permettant de contrôler avec précision les épaisseurs des couches déposées.

Finalement, nous présentons les résultats de la caractérisation des structures par spectroréflectométrie

II.3.1. Couple SiO_2/Si_3N_4

II.3.1.1. Mode opératoire

Les couches ont été déposées sur silicium faiblement dopé pour permettre le cas échéant

une analyse du dépôt par FTIR. Avant chaque dépôt, le substrat est nettoyé suivant la même procédure:

-Dégraissage à l'éthanol absolu

- Désoxydation à l'acide fluorhydrique concentré à 10% pendant 1 minute.

-Rinçage à l'eau désionisée

-Dégazage sous vide à 260°C pendant 5 minutes.

Pour les dépôts sur verre, l'étape de désoxydation est supprimée. Les surfaces obtenues peuvent être caractérisées par ellipsométrie et XPS : par ellipsométrie, on observe un oxyde résiduel de 1 à 2 Å. Les conditions de dépôt des couches ont été déterminées suite à une étude préliminaire sur la silice et le nitrure en couches minces. L'objectif était de trouver des conditions de dépôt permettant d'obtenir des couches reproductibles, d'indice et de stoechiométrie maîtrisés.

Le nitrure et la silice sont déposés par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde ECR dans le réacteur décrit au chapitre I. Les gaz du plasma sont l'azote (N_2) ou l'oxygène (O_2). Le silane ne fait pas partie des gaz du plasma : il est injecté grâce à un anneau qui permet de répartir le gaz uniformément au voisinage de l'échantillon. Les ions provenant du plasma dissocient le silane et activent la réaction. Cette configuration (appelée 'Down stream') évite au substrat d'être en contact direct avec le plasma et diminue son risque d'endommagement. Pour ces dépôts, l'échantillon est laissé au potentiel flottant et l'ensemble est à température ambiante. Nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôts suivant le rapport des gaz, la température, la distance source-porte-échantillon et la puissance micro-onde délivrée au plasma.

II.3.1.2. Couches de Nitrure de Silicium

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur peut présenter des caractéristiques différentes dépendantes des conditions expérimentales [22]. Ces caractéristiques pouvant varier sont: la stoechiométrie, l'incorporation d'hydrogène et d'oxygène, l'indice optique (la densité), les contraintes dans la couche, la résistivité électrique et les propriétés diélectriques. Le but de l'étude est de définir des conditions qui permettent de faire des couches reproductibles avec un indice le plus élevé possible, c'est à dire, le plus proche de celui de Si_3N_4. Pour un film de nitrure thermique parfaitement dense et stoechiométrique l'indice est de 2.07 à 413.3 nm [2]. La diminution de l'indice est très

dépendante de l'incorporation d'hydrogène dans la couche [23]. Pour minimiser la présence d'hydrogène dans la couche, le gaz utilisé pour le plasma est l'azote (N_2) [24],[25],[26].

II.3.1.2.1. Paramètres de dépôts

-Rapport des gaz N_2/SiH_4

Notre objectif était principalement de fabriquer des couches pour l'optique, nous avons donc utilisé des rapports de gaz N_2 / SiH_4 relativement faibles qui favorisent un indice optique élevé [27], [28]. Il faut cependant noter qu'un rapport de gaz trop faible produit une couche riche en silicium : la sur stoechiométrie en silicium augmente l'indice de réfraction, mais elle accentue aussi l'absorption tout en diminuant la densité du film [29].

-Température

La température minimise l'incorporation d'hydrogène dans les couches et augmente leur densité. Comme l'indice optique est lié à la densité des couches, la présence d'hydrogène peut également diminuer l'indice de la couche. Un dépôt à température élevée produit effectivement des couches d'indice optique plus élevé [29] avec une vitesse de dépôt plus faible qu'à température ambiante (d'un facteur 2 ou 3). Cependant, il n'est pas facile d'obtenir une température stable pendant un temps de dépôt très long (de 3 à 8 heures pour les miroirs de Bragg). Dans les conditions de dépôts choisies et à température ambiante, la quantité d'hydrogène incorporée reste suffisamment faible pour ne pas détériorer les propriétés optiques des couches. Les dépôts ont donc été réalisés à température ambiante.

-Puissance micro-onde et distance source-échantillon:

A température ambiante, la puissance micro-onde et la distance source-échantillon influencent, au premier ordre, la densité et la vitesse du dépôt (une forte puissance et une distance plus faible accélèrent la vitesse du dépôt et densifient la couche).

Finalement, après cette étude de l'influence des différents paramètres sur l'indice optique des films déposés, les conditions de dépôts suivantes ont été retenues pour deux rapports de gaz N_2/SiH_4 :

- puissance de 220 W
- distance porte-échantillon de 15 cm
- température ambiante
- flux de silane de 4 sccm

et pour deux débits de N_2, 17 sccm (a) et 20 sccm (b) , soit des rapports de gaz N_2/SiH_4 de 4.25 et 5 respectivement. La pression lors du dépôt est de 1.3mT.

II.3.1.2.2. Caractérisation:

Spectroellipsométrie *in situ

Les échantillons sont caractérisés par spectroellipsométrie *in situ*. L'analyse ellipsométrique ne se fait pas directement : il faut disposer d'un modèle. Ici nous utilisons le modèle d'une couche homogène sur un substrat semi-infini. Les indices du milieu ambiant (air ou vide) et du substrat sont connus. Puisque que le film est transparent, deux inconnues sont à déterminer : l'indice et l'épaisseur du film. Pour calculer l'indice du film, on utilise l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (EMA : cf. chapitre I). Dans cette approximation, on suppose que l'on peut déterminer l'indice de la couche comme une combinaison des indices des matériaux qui la composent. La régression se fait sur les fractions volumiques des matériaux qui constituent la couche. Pour modéliser nos nitrures, un mélange de Si_3N_4 pur avec du vide a été choisi (l'air comme le vide ont un indice de 1 quelle que soit la longueur d'onde). Le pourcentage de vide peut être considéré comme le facteur de densité de la couche par rapport à un film de nitrure de silicium considéré comme référence. Les résultats obtenus sur les échantillons déposés avec les conditions de dépôt précédentes sont résumés dans le tableau II-2.

Echantillons	Rapport des gaz $N_2/SiH4$	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt
SiN_{x1}	4.25	802 Å	82% Si_3N_4 18% vide	56 Å/min
SiN_{x2}	5	2027 Å	81% Si_3N_4 19% vide	48 Å/min.
SiN_{x3}	5	430Å	82% Si_3N_4 18% vide	50 Å/min.
SiN_{x4}	5	88 Å	76% Si_3N_4 24% vide	58 Å/min.

Tableau II-2

Initialement, nous avions choisi les conditions de dépôts (a) avec lesquelles nous avons élaboré des bicouches (voir paragraphe II.3.1.3). Par la suite, nous avons opté pour le système (b) pour minimiser l'incorporation d'hydrogène révélée par infrarouge. Nous avons étudié la composition et la vitesse de dépôt en fonction de l'épaisseur déposée pour 3 dépôts : SiN_{x2},

SiN_{x3} et SiN_{x4} pour un rapport de gaz N_2/SiH_4=5. Les résultats obtenus sur l'échantillon SiN_{x4} montrent qu'en début de dépôt, la vitesse de dépôt est plus élevée (58 Å/min contre 50Å/ min) et le nitrure formé semble avoir un indice optique plus faible (24% de vide contre 18% de vide pour des dépôts plus épais) Comme SiN_{x4} est une couche très mince, l'indice et l'épaisseur sont très corrélés : il est difficile de conclure sur la valeur de l'indice du film en début de dépôt. Ce phénomène est observé seulement au début du dépôt car l'analyse de couches d'épaisseur moyenne (430 Å) et grande (2027Å) montre que la composition reste stable (18% de vide) avec l'épaisseur même si la vitesse de dépôt semble diminuer : de 50 Å/min elle passe à 48 Å/min.

Ceci nous permet de conclure que les couches de nitrures formées sont homogènes et que la vitesse de dépôt peut varier légèrement.

*** Analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS)**

A titre indicatif, nous avons effectué des analyses XPS sur l'échantillon SiN_{x1}. Les résultats indiquent que le nitrure formé est sur stoechiométrique et riche en azote : pour SiN_{x1}, le rapport atomique N/Si est égal à 1.57 au lieu de 1.33 pour le rapport théorique du nitrure stoechiométrique. D'autre part, l'analyse révèle un pourcentage atomique d'oxygène (O/N) de 1.2% ce qui est négligeable pour des applications optiques.

*** Analyse par spectroscopie infrarouge par transformée de fourier (FTIR)**

L'analyse infrarouge permet d'identifier les liaisons chimiques et particulièrement la présence d'hydrogène qui n'est pas décelable par XPS.

La présence d'hydrogène est nette dans SiN_{x1}: des liaisons N-H ont été détectées ainsi que la liaison Si-H ($(SiH)_2$). Par contre, la proportion d'oxygène est bien trop faible pour donner un oxynitrure, il s'agit donc bien d'un nitrure. Après l'analyse infrarouge, nous avons privilégié les dépôts pour lesquels $N_2 / SiH_4 = 5$ (conditions (b)). Ces dépôts contiennent logiquement moins d'hydrogène.

*** Suivi ellipsométrique *in situ* des dépôts**

Les dépôts des nitrures sur substrats de silicium ont été suivis par ellipsométrie monochromatique *in situ*. L'analyse des cinétiques donne des renseignements sur l'indice du film, sur le mécanisme de croissance (homogène ou non) et sur l'épaisseur. Pour obtenir des résultats significatifs, il faut que le dépôt soit suffisamment épais. Pour les couches très minces,

l'indice et l'épaisseur sont très corrélés et une mesure monochromatique ne permet pas de déterminer le degré de corrélation des deux paramètres.

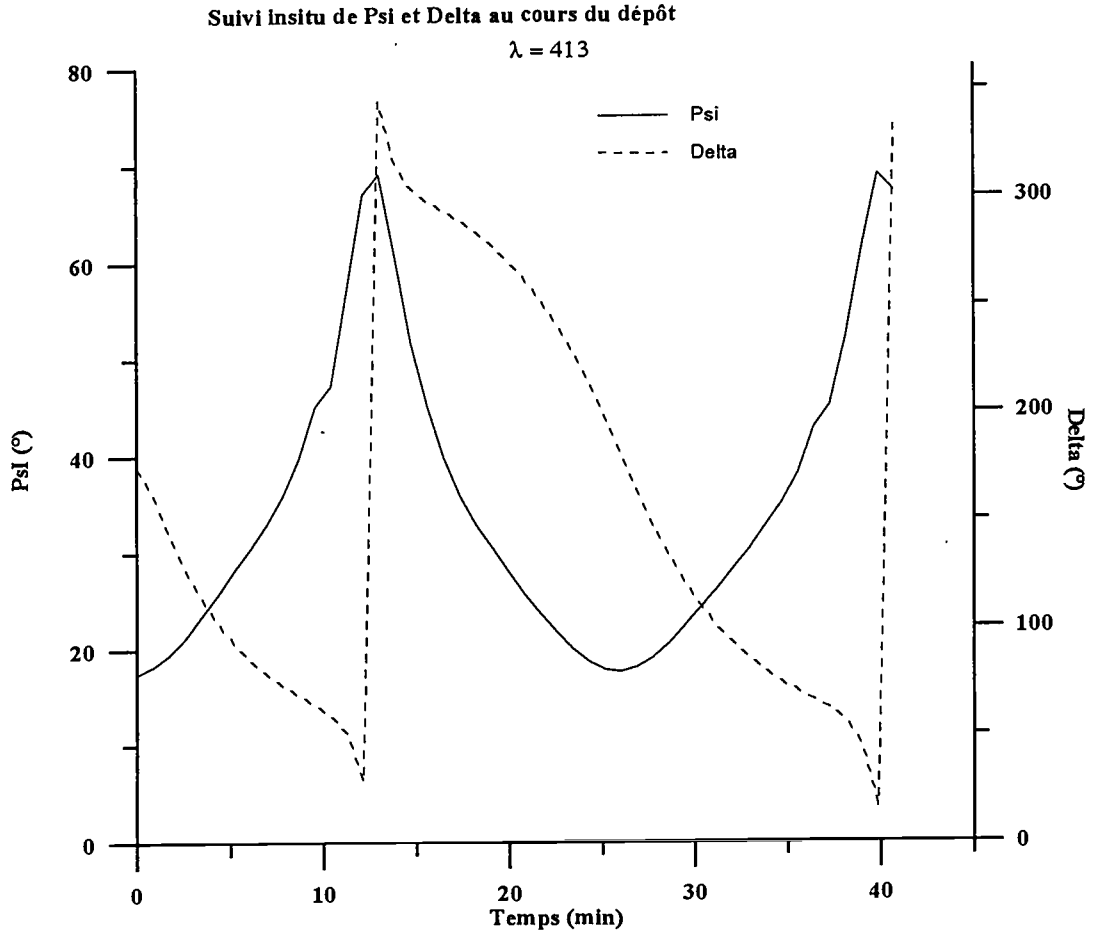


Figure II-14: Psi et Delta en fonction du temps au cours du dépôt de l'échantillon SiN_{x2}

Sur la figure II-14 est représentée l'évolution de Ψ et Δ au cours du dépôt de $SiN2_x$. Le dépôt a duré 42.6 min et la mesure ellipsométrique *in situ* s'est déroulée à λ = 413 nm.

L'analyse de la cinétique se fait par la méthode des trajectoires (cf. Chapitre I). La procédure de minimisation permet d'ajuster la trajectoire théorique de la croissance de la couche homogène qui suit la trajectoire expérimentale. D'après cette analyse, on déduit l'indice et l'épaisseur de la couche en fonction du temps. La figure II-15 représente dans le plan (Ψ, Δ) la même cinétique que la figure II-14. La courbe théorique en pointillé correspond au résultat de la procédure de minimisation. La couche théorique a un indice de 1.85 à 413 nm, ce qui correspond, dans l'approximation du milieu effectif, à un nitrure composé de 81% de Si_3N_4 et de 19 % de vide.

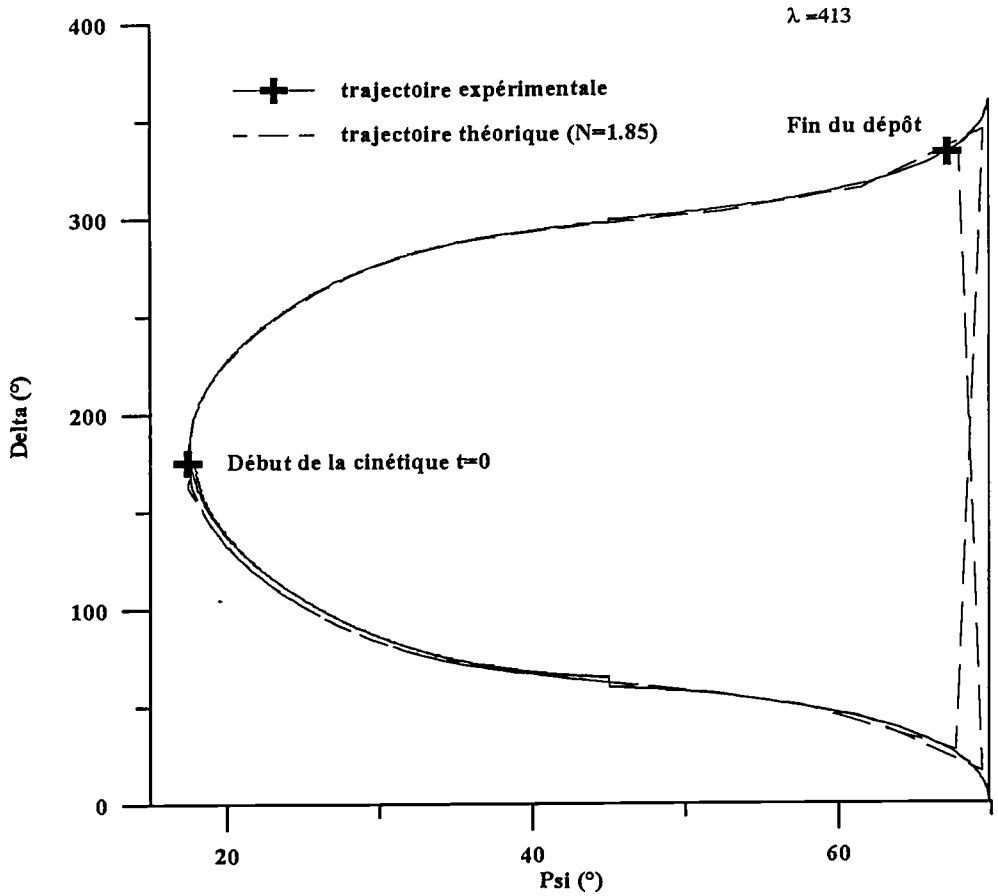


Figure II-15: Evolution de Δ en fonction de Ψ pendant le dépôt de SIN_{2x} à 413 nm . La courbe en trait plein représente la trajectoire expérimentale. La courbe en pointillé représente la trajectoire théorique du dépôt d'une couche homogène d'indice 1.85.

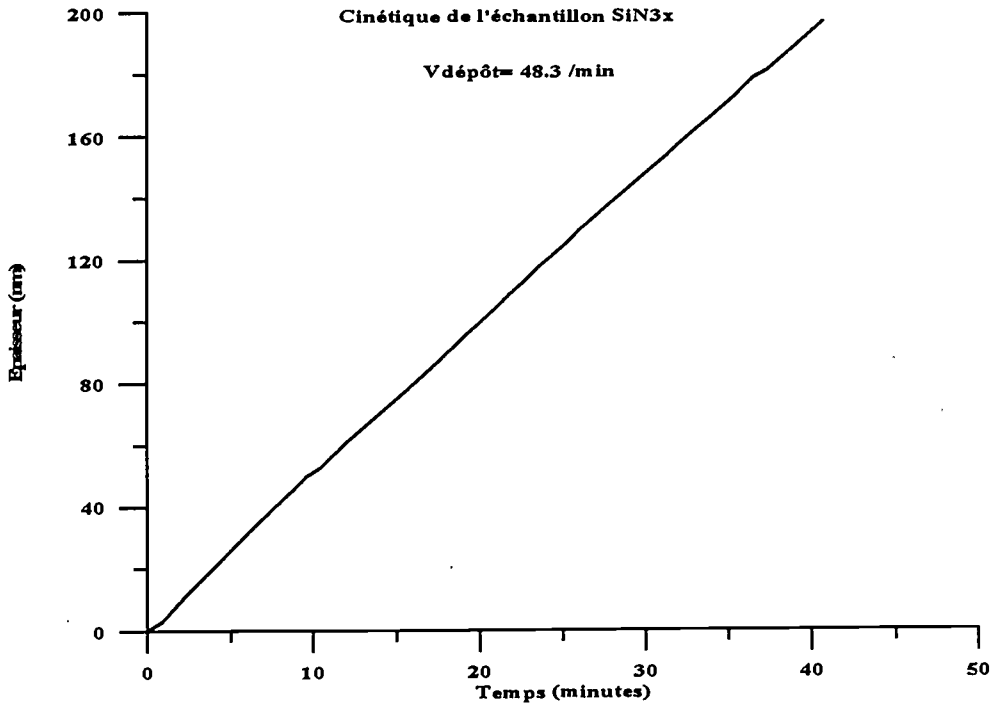


Figure II-16 : Cinétique du dépôt de SiN_{2x}.

La figure II-16 représente l'épaisseur en fonction du temps obtenue à partir de la trajectoire. On remarque que cette courbe est une droite, caractéristique d'une croissance homogène. L'analyse de la cinétique confirme les résultats spectroscopiques obtenus sur SiN_{2x}.

*** Conclusion**

Les couches homogènes de SiN_x:H ont été fabriquées par CVD plasma micro-onde de manière reproductible. Dans les conditions standards de dépôts : température ambiante, puissance micro-onde de 220 W, $N_2/SiH_4 = 5$, ces couches ont un indice optique de 1.85 à 413 nm. La vitesse de dépôt moyenne pour ces couches est de 5 nm/min. Dans notre réacteur, nous observons une variation de la vitesse de dépôt avec le temps de dépôt.

II.3.1.3.Couches de Silice

II.3.1.3.1. Paramètres de dépôts

La PECVD ECR est maintenant une technique reconnue pour la production de films de silice de grande qualité [30],[31],[32]. Sur la base des résultats d'une étude menée au laboratoire [31], nous avons choisi des conditions de dépôts de manière à rester le plus proche possible des conditions de dépôt du nitrure: cela permettra d'alterner les dépôts de nitrure et de silice avec un minimum de réglages intermédiaires :

- puissance de 220 W
- distance porte-échantillon de 15 cm
- température ambiante
- flux de silane de 2 sccm
- débit d'oxygène de 20 sccm

II.3.1.3.2. Caractérisation

L'échantillon a été caractérisé par spectroellipsométrie *in situ*. Comme pour le nitrure, on utilise un modèle de couche homogène en considérant l'indice d'un mélange de silice thermique et de vide. Les résultats sont résumés dans le tableau II-3.

	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt
SiO_2	1026 Å	92 % SiO_{2th} 8% vide	51.3 Å/min.

Tableau II-3

Une analyse XPS effectuée sur les échantillons montre que la silice obtenue est légèrement sur stoechiométrique. Par la suite, nous conserverons ces conditions de dépôt pour les couches de silice.

*** Conclusion**

Il est possible d'obtenir par PE CVD ECR et à température ambiante une silice ayant des indices proche de la silice thermique. Les couches sont reproductibles et leur vitesse de dépôt est de 5.13 nm/ min.

II.3.1.4.Couches alternées SiN_x/ SiO_2

Avant de réaliser des empilements multicouches, nous avons étudié la reproductibilité des dépôts en réalisant tout d'abord des bicouches Si/ SiO_2/ SiN_x(dépôts SBI_{1a}, SBI_{1b}, SBI_{1c}) et Si /SiN_x/SiO_2 (dépôts SBI_{2a}, SBI_{2b}, SBI_{2c}). Les dépôts (a) et (b) ont été faits avec des nitrures de type SiN_{x1} (N_2/SiH_4=4.5) et les dépôts de types (c) avec des nitrures de types SiN_{x2} (N_2/SiH_4=5). L'objectif était de déterminer si les caractéristiques du matériau déposé dépendaient ou non du substrat et si elles pouvaient être influencées par le dépôt précédent (gaz résiduel, formation d'une interface non négligeable..). Pour obtenir ces informations, l'ellipsomètre est utilisé *in situ* en mode monochromatique pendant les dépôts et en mode spectroscopique sur les structures finales. Pour comparer les dépôts nous avons mesuré les vitesses de dépôts ainsi que la composition des couches. Les bicouches sont déposées de deux façons. Pour les bicouches SBI_{1a} et SBI_{2a} un spectre ellipsométrique est effectué après chaque dépôt. Entre les deux dépôts, on intercale une étape de balayage par le gaz devant servir au second dépôt (figure II-17).

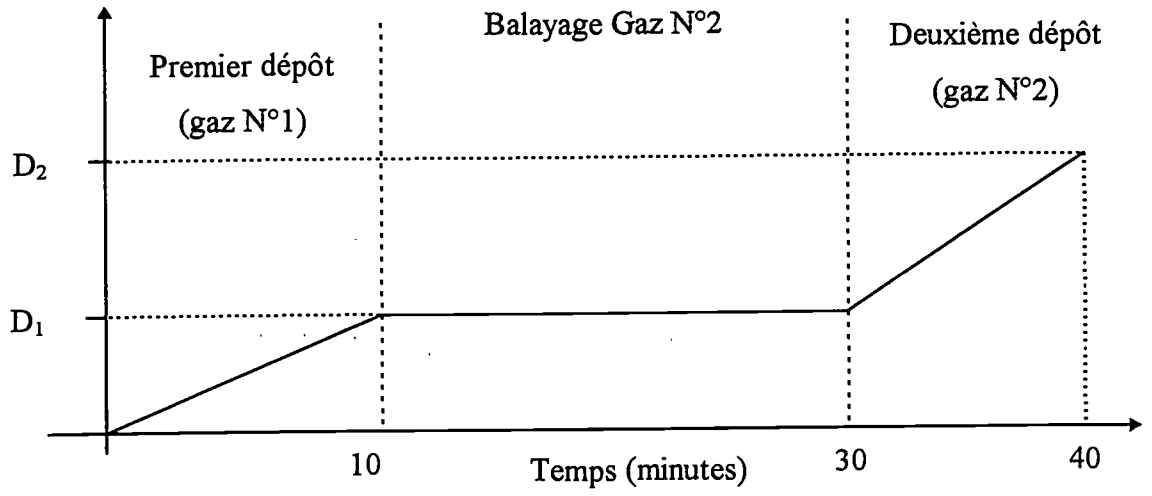


Figure II-17: Evolution qualitative de l'épaisseur des dépôts SBI_{1a} et SBI_{2a} en fonction du temps: entre chaque dépôt il y a 20 à 30 min de balayage.

Pour les autres bicouches un spectre est fait sur la structure finale et l'étape de balayage est supprimée(figure II-18).

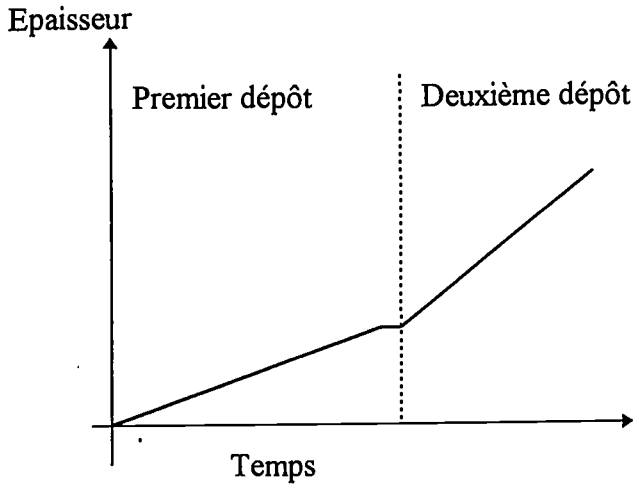


Figure II-18: Evolution qualitative des épaisseurs en fonction du temps sans étape de balayage.

L'objectif est de déterminer si l'alternance des dépôts nécessite une étape de balayage pour éliminer le risque de contamination du deuxième dépôt par le gaz du premier dépôt.

II.3.1.4.1. Résultats spectroellipsométriques

L'analyse des différents dépôts bicouches montre que quel que soit le mode opératoire (figures II-17 et II-18), les résultats sont identiques et que les couches obtenues conservent les propriétés trouvées précédemment pour la couche simple.

Echantillons	Premier dépôt (SiO_2)			Deuxième dépôt (Si_3N_4)		
	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt
SBI_{1a} (avec balayage)	517Å	92% SiO_2 8% vide	51.7 Å/ min.	574Å	82% Si_3N_4 18%vide	57.4 Å/min
SBI_{1b}	501Å	93% SiO_2 7% vide	50.1 Å/ min.	560Å	82% Si_3N_4 18% vide	56 Å/min
SBI_{1c} (N2/siH4=5)	430Å	91%SiO_2 9%vide	51.4 Å/min	480Å	81% Si_3N_4 19% vide	48.4 Å/min

Tableau II-4

Echantillons	Premier dépôt (Si_3N_4)			Deuxième dépôt (SiO_2)		
	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt	Epaisseur	Composition	Vitesse de dépôt
SBI_{2a} (avec balayage)	563 Å	83% Si_3N_4 17% vide	56.3 Å/min	442 Å	92% SiO_2 8%vide.	44.2Å/min
SBI_{2b}	428 Å	82.5% Si_3N_4 17.5% vide	54.6 Å/min	517 Å	91.8% SiO_2 8.2% vide	53 Å/min
SBI_{2c} (N_2/SiH_4=5)	437 Å	82.8% Si_3N_4 17.2 % vide	50 Å/min	459 Å	91%SiO_2 9%vide	54 Å/min

Tableau II-5

II.3.1.4.2. Analyse XPS

Des analyses XPS ont été réalisées sur les structures finales pour vérifier si la dernière couche déposée contenait de l'oxygène ou de l'azote provenant du premier dépôt. Pour le dépôt SBI_{1b}, on mesure, dans la couche supérieure de nitrure, un pourcentage atomique d'oxygène égal à 1.6%. On peut considérer cette quantité comme étant faible. Dans le cas de la couche SBI_{2b}, l'azote incorporé dans le couche supérieure de silice n'est pas mesurable.

II.3.1.4.3. Ellipsométrie *in situ*

Le suivi *insitu* du dépôt SBI_{1c} est représenté dans le plan (Ψ,Δ) figure II-19. La trajectoire expérimentale du dépôt est correctement modélisée par la simulation théorique du double dépôt d'une couche de silice sur silicium, suivi d'un dépôt de nitrure ($SiN2_x$) à 413 nm.

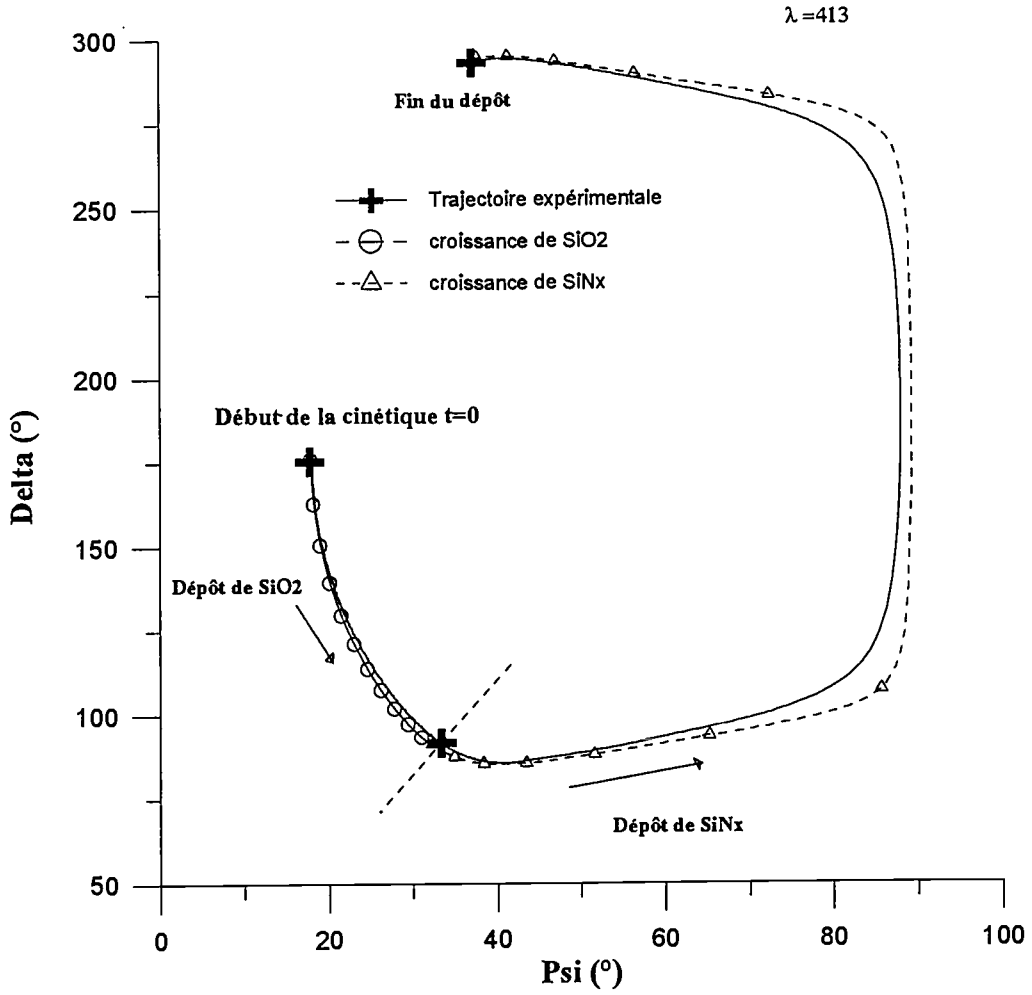


Figure II-19: Trajectoire expérimentale de l'échantillon SBI_{1c} (traits pleins) et simulation théorique à 413 nm du dépôt d'une couche de SiO2 (91% SiO_2+9%vide)sur silicium (430 nm), suivi d'un dépôt de SiN_x (81% Si_3N_4+19 % vide,480nm) (pointillés).

II.3.1.5. Conclusion sur l'alternance SiO_2 / SiN_x

Les résultats de spectroellipsométrie et d'XPS montrent que les dépôts de silice et de nitrure peuvent être alternés sans modifier les indices et la composition des matériaux déposés. L'analyse ellipsométrique spectroscopique permet de connaître l'épaisseur d'un film avec une bonne précision dans le cas du système ambiant/ film/ substrat (à 5 Å près). Cependant, lorsque le nombre de couches augmente, le nombre de paramètres augmente et l'analyse ellipsométrique devient plus délicate. Les épaisseurs et les indices sont souvent corrélés et la solution n'est pas unique et le résultat de la minimisation donne des fonctions d'erreur

importantes. La solution consiste à faire un spectre après chaque dépôt : dans ce cas, la minimisation se fait seulement sur les paramètres de la dernière couche (indice et épaisseur), en considérant que les indices et les épaisseurs des couches précédemment déposées sont connus et fixes. Ce n'est cependant pas facile à mettre en oeuvre car cela allonge le temps d'expérience.

II.3.2. Elaboration de la structure : contrôle *in situ*

II.3.2.1. Introduction

Nous présentons en détail la méthode de contrôle *in situ* pour des miroirs de Bragg centrés à 800. Cette longueur d'onde a été choisie pour pouvoir caractériser la structure par spectroréflectométrie (200nm -2000nm). De plus, la valeur de 800 nm est située au milieu de la zone de transparence de nos deux matériaux ce qui nous a paru approprié pour montrer la faisabilité de la méthode.

Le calcul des épaisseurs des couches se fait facilement à l'aide de l'équation II-26. L'indice de nos matériaux à été déterminé dans l'étude précédente ce qui nous a permis grâce au modèle de Bruggeman, d'extrapoler leur valeur à 800nm (figure II-20).

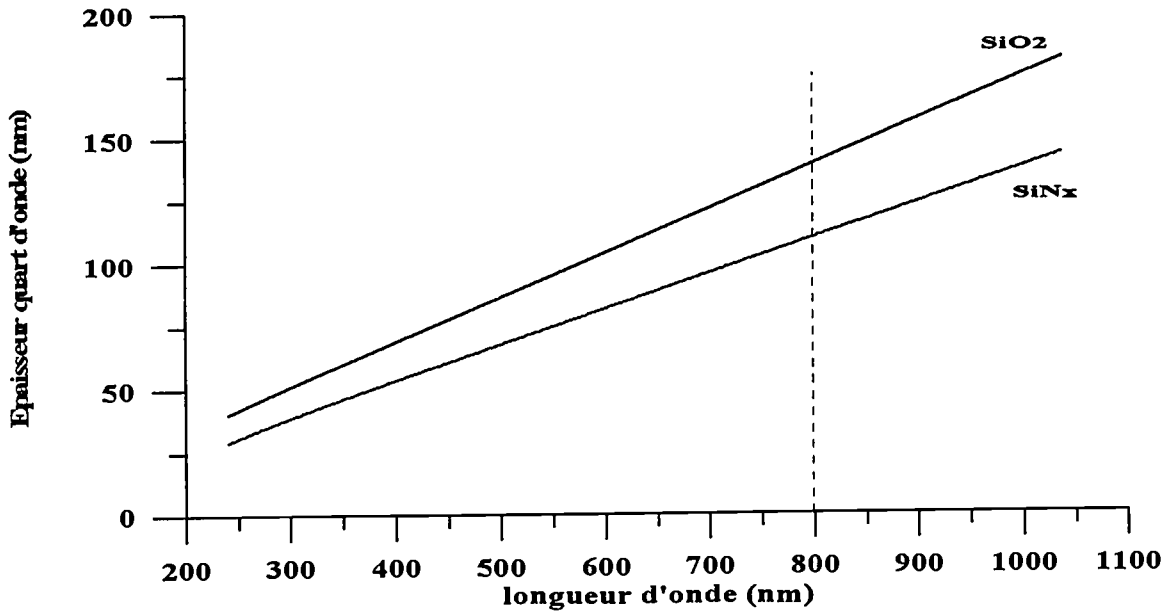


Figure II-20: Valeurs des épaisseurs quart d'onde en fonction de la longueur d'onde du filtre, en tenant compte de la dispersion des matériaux.

On trouve les épaisseurs nominales suivantes:

- 138.9 nm pour la couche de silice.

-109.6 nm pour la couche de nitrure.

Nous avons choisi d'élaborer des centrés à 800 nm de 10 et 20 couches sur du silicium.

II.3.2.2. Méthode AWE de contrôle in situ

Dans cette partie, nous décrivons la méthode de contrôle *insitu* des couches par ellipsométrie. Cette méthode est générale pour le contrôle de n'importe quelle couche de diélectrique transparent. Elle est fondée sur le choix judicieux de la longueur d'onde de contrôle ellipsométrique en fonction de la couche à déposer (Adjusted Wavelength Ellipsometry [33]).

II.3.2.2.1. Principe

Le coefficient complexe de réflexion ρ pour un système: [Ambiant/Film/Substrat], s'écrit sous la forme de l'équation:

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} = f(r_{01}, r_{12}, e^{-i\beta}) \qquad \textbf{Eq II-34}$$

avec β défini par (cf. eq I-7) :

$$\beta = 4\pi\left(\frac{D}{\lambda}\right)\tilde{N}\cos\phi = 4\pi\left(\frac{D}{\lambda}\right)\tilde{N}\sqrt{1-\frac{\tilde{N}_0^2}{\tilde{N}^2}\sin^2\phi_0} \qquad \textbf{Eq II-35}$$

$\tilde{N}_0$ est l'indice du milieu ambiant, et la relation entre sinϕ et sinϕ$_0$ est donnée par la loi de Snell-Descartes. Les coefficients de Fresnels ont été définis au chapitre I et ne dépendent que des indices du film, du substrat et de l'ambiant. L'épaisseur de film n'intervient que dans l'exponentielle complexe $e^{-i\beta}$. Si le film est transparent pour la longueur d'onde incidente, alors $\tilde{N}$ et cosϕ sont réels et par conséquent β est aussi réel.

Pour une longueur d'onde quelconque, la fonction β = g (D) passe par un multiple de 2π pour certaines valeurs de D. Lorsque β=2π, l'exponentielle complexe $e^{-i\beta}$ est égale à 1. Inversement, pour une épaisseur D quelconque, la fonction β = h (λ) passe par un multiple de 2π pour certaines valeurs de 1/λ.

Maintenant si l'épaisseur D_1 de la couche est connue, il est toujours possible de trouver λ_{D1} de façon à ce que $\beta = h(\lambda_{D1}) = 2\pi$ pour l'épaisseur D_1. Si cette valeur de λ_{D1} est reportée dans la fonction $\beta = g(D)$, cette fonction sera aussi égale à 2π lorsque D sera égal à D_1. Choisissons la longueur d'onde de contrôle *in situ* égale à λ_{D1}.

Lors d'une mesure ellipsométrique *in situ* pendant une croissance, l'évolution des paramètres Ψ et Δ est suivie dans le plan (Ψ,Δ) , chaque point de la trajectoire peut être paramétré par l'épaisseur de la couche (c.f.Chapitre I). Le point de départ (Ψ,Δ) correspond à $D = 0$ et représente la mesure ellipsométrique faite sur le substrat initial. D'après l'équation II-23, pour $D = 0$ et $D = D_1$, l'exponentielle complexe $e^{-i\beta}$ est égale à 1 et la mesure ne dépend plus de la couche déposée : pour cette longueur d'onde on mesure à nouveau les angles Ψ et Δ du substrat. Lors du dépôt d'un film, l'épaisseur D_1 désirée est atteinte lorsque Ψ et Δ repassent par leurs valeurs initiales (figure II-21).

Cette méthode est basée sur une propriété bien connue en ellipsométrie : pour un film homogène transparent d'indice $\tilde{N}$, la trajectoire (Ψ,Δ) est une boucle fermée périodiquement décrite au fur et à mesure que l'épaisseur augmente .

* *Cas d'un empilement multicouches*

Pour un empilement multicouches, le principe est le même. Pour chaque couche, la longueur d'onde choisie sera celle pour laquelle, à l'épaisseur voulue, les valeurs de Ψ et Δ repassent par leur valeur initiale. Aucune connaissance concernant le système sur lequel on dépose la couche n'est nécessaire, hormis la mesure des valeurs de départ de Ψ et Δ. C'est un des principaux avantages de cette méthode: par rapport à d'autres méthodes plus classiques [34], elle permet de contrôler simplement le dépôt de la dernière couche indépendamment des autres couches précédemment déposées.

Dans notre cas, deux matériaux sont déposés avec deux épaisseurs différentes. Il suffit donc de déterminer deux longueurs d'onde de contrôle pour chaque matériau. Le choix de la longueur d'onde de contrôle est expliqué dans la partie suivante. La méthode est décrite explicitement dans les cas pratiques des dépôts de SiO_2 et de SiN_x.

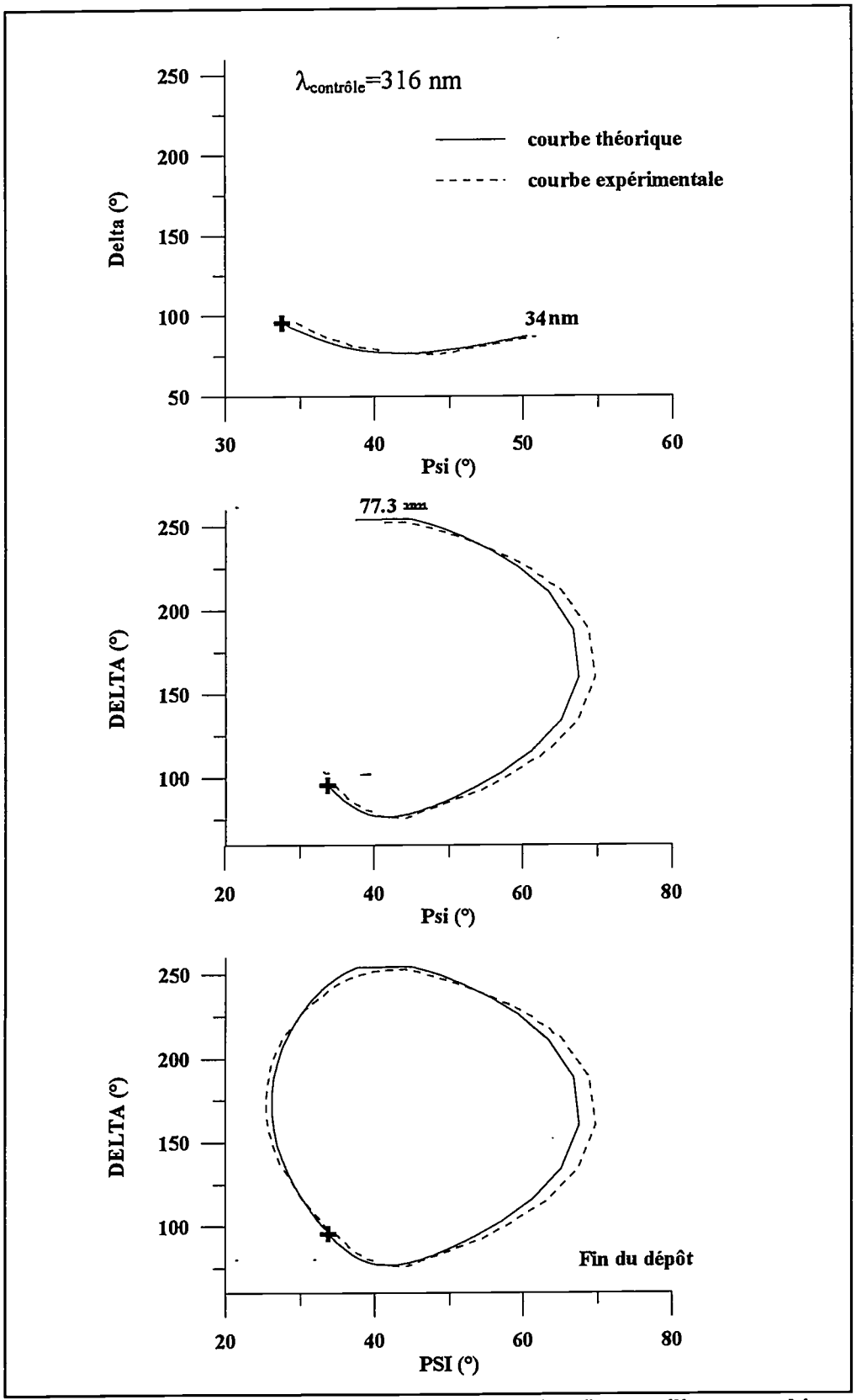


Figure II-21: Trajectoire théorique et expérimentale d'un film de silice sur un bicouche Si / SiO_2 / SiN_x à trois stades du dépôt : D = 34 nm, 77.3 nm et 138.9 nm (fin de dépôt). La longueur d'onde lors du dépôt est de 316 nm calculée pour que la trajectoire se reboucle pour 138.9 nm de silice.

II.3.2.2.2. Choix de la longueur d'onde de contrôle

Dans l'équation I–7 du déphasage β, il faut rappeler que l'indice du matériau $\tilde{N}$ est une fonction de la longueur d'onde. Bien que cette dépendance soit généralement faible pour les diélectriques comme la silice ou le nitrure, elle n'est pas négligeable. Le calcul de λ_{D1} n'est pas direct. La valeur de λ_{D1} est choisie en utilisant les valeurs de l'indice mesuré par ellipsométrie. Pour le nitrure de silicium et la silice, fabriqués dans les conditions décrites précédemment, la dépendance de $\tilde{N}$ avec λ est représentée figure II-22:

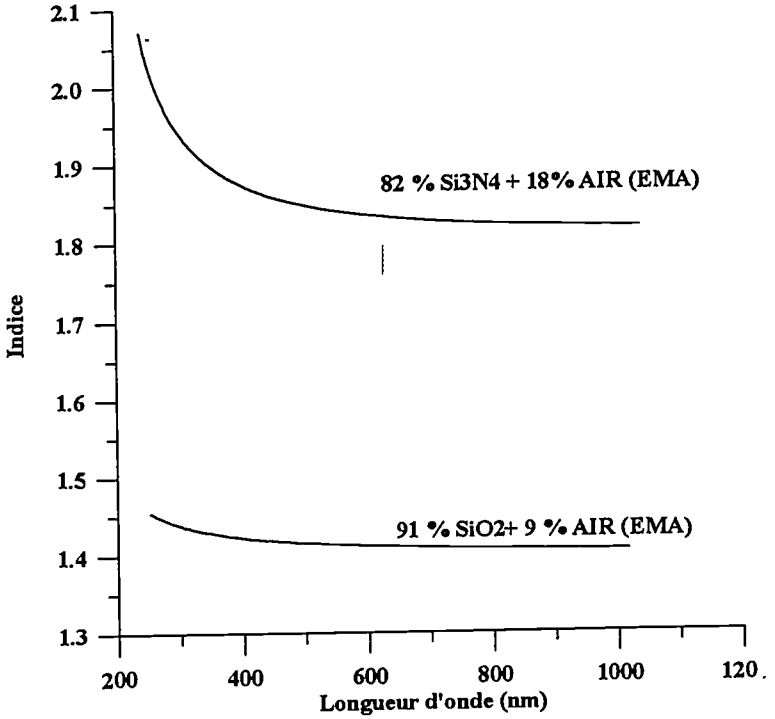


Figure II-22:Indices des SiO_2 et de SiN_x

Pour β=2 k π, l'équation I-7 devient :

$$D_1 = k\frac{\lambda_{D_1}}{2\tilde{N}(\lambda_{D_1})\sqrt{1-\frac{\tilde{N}_0^2}{\tilde{N}^2(\lambda_{D_1})}\sin^2\phi_0}} \Rightarrow \lambda_{D_1} = \frac{2D_1}{k}\sqrt{\tilde{N}^2(\lambda_{D_1}) - \tilde{N}_0^2\sin^2\phi_0} \qquad \textbf{Eq II-36}$$

D_1 est l'épaisseur de la couche désirée, λ_{D1} est la longueur d'onde de suivi *in situ*, k est un nombre entier. La faible variation de $\tilde{N}$ avec λ fait que la relation qui lie λ_{D1} et D_1 est pratiquement linéaire.

Dans notre cas les valeurs sont les suivantes: ϕ_0=70.5°, $\tilde{N}_0$=1, D_1 = 138.5 nm pour la silice, D_2 = 109.5 nm pour le nitrure. La figure II-23 représente la longueur d'onde de contrôle en fonction de l'épaisseur désirée pour le nitrure et la silice (k=1): dans notre cas, les longueurs d'onde de contrôle sont égales à 316nm et 364 nm pour la silice et le nitrure respectivement.

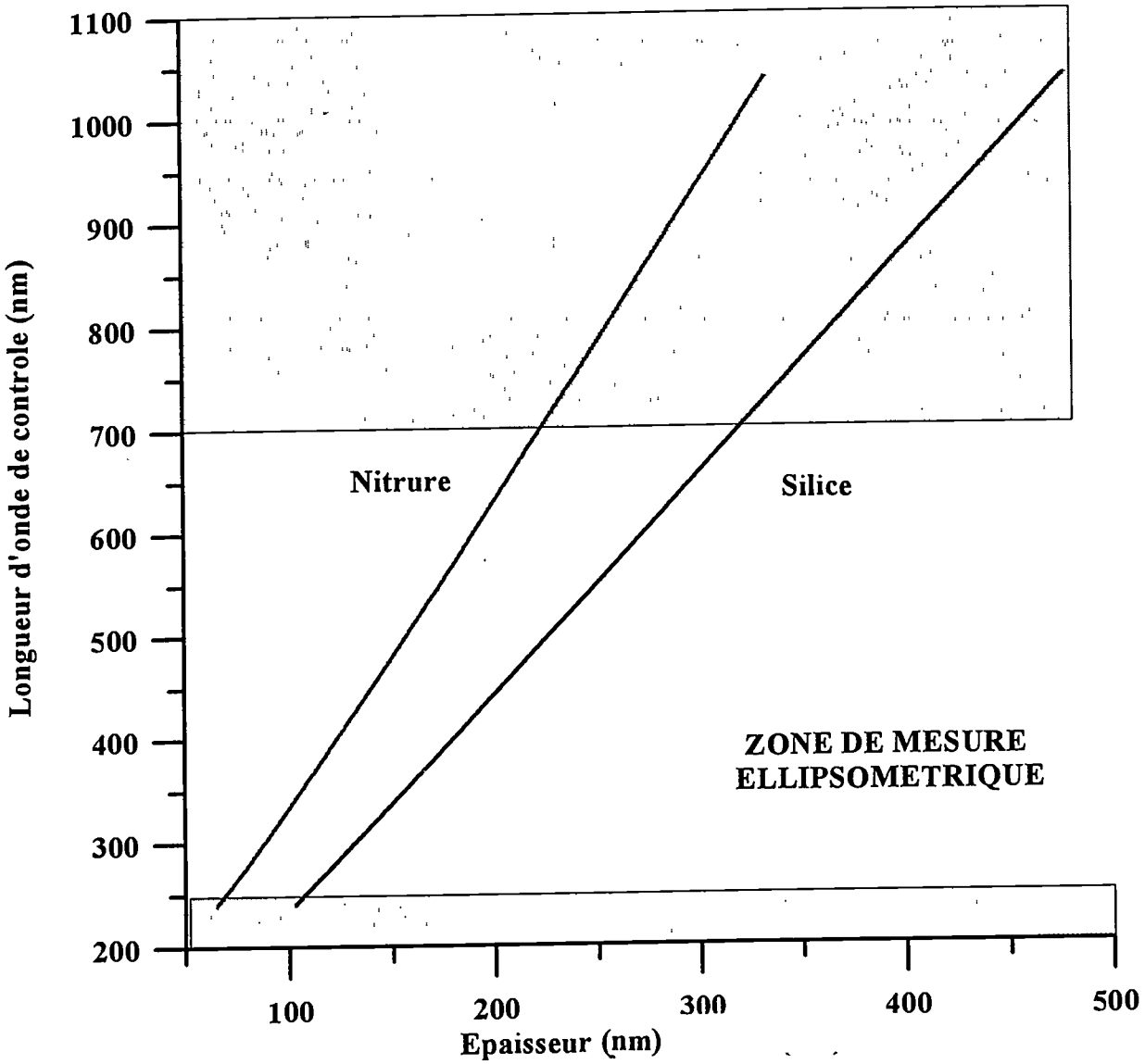


Figure II-23: Longueur d'onde de contrôle en fonction de l'épaisseur désirée pour SiO_2 et SiN_x. Les zones hachurées délimitent le domaine de fonctionnement de l'ellipsomètre.

La longueur d'onde de contrôle doit être comprise dans le domaine de fonctionnement de l'ellipsomètre ce qui va limiter les épaisseurs contrôlables. La limite inférieure de la longueur d'onde de mesure se situe autour de 240 nm. Les limites inférieures des épaisseurs contrôlables seront environ de 65 nm pour le nitrure et de 100 nm pour la silice. La limite supérieure de la longueur d'onde de mesure est égale à 700 nm Cela donne aussi des limites supérieures pour les épaisseurs contrôlables (223 nm pour le nitrure et 320 nm pour la silice).

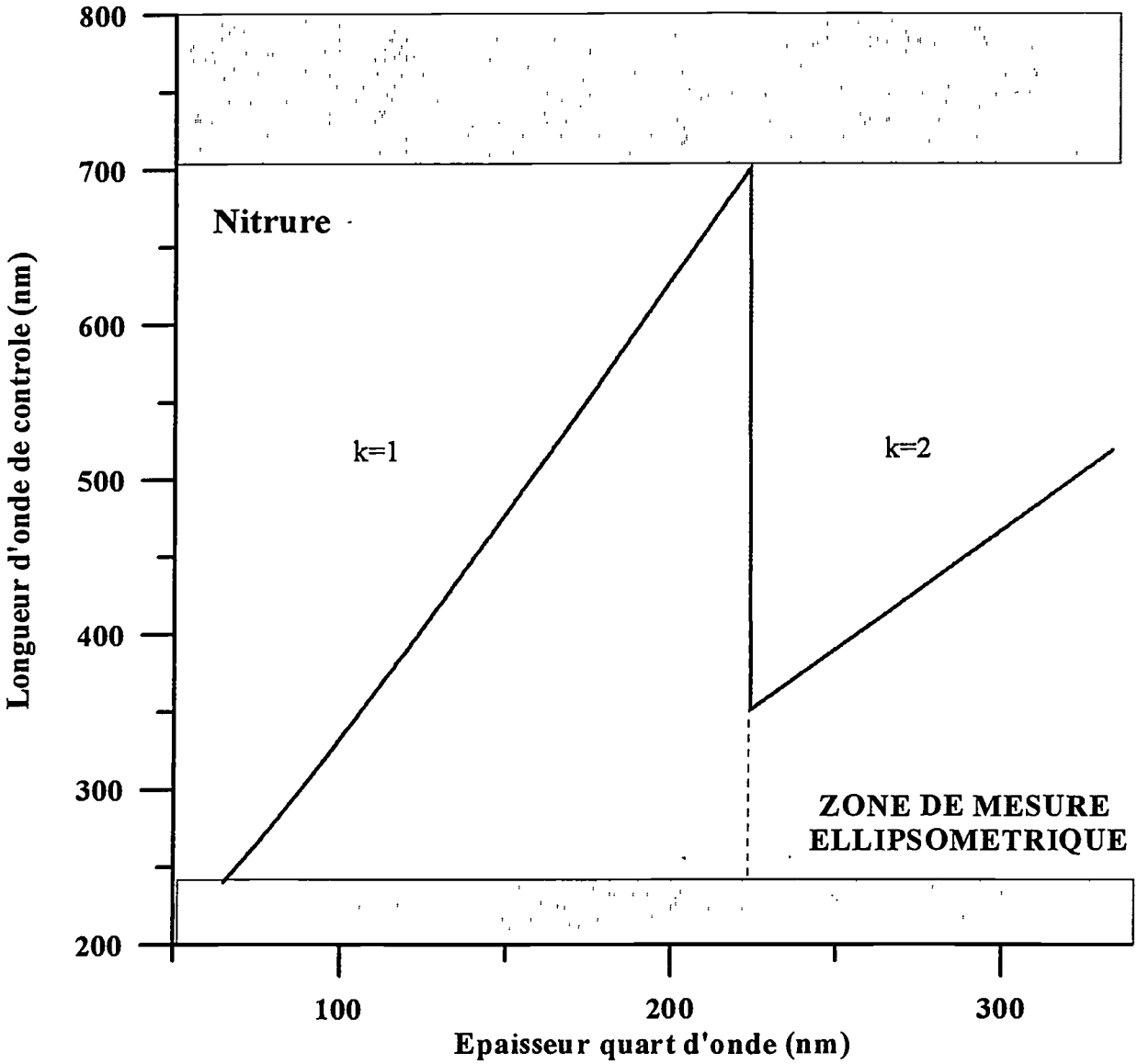


Figure II-24: Longueur d'onde de contrôle en fonction de l'épaisseur désirée de SiN_x(82% Si_3N_4, 18% vide). Pour une épaisseur inférieure à 223 nm, k=1. Pour une épaisseur supérieure à 223 nm k=2.

Cependant, la méthode peut s'appliquer pour k=1, k=2,... Quand la longueur d'onde de contrôle dépasse 700 nm, il est possible de choisir un ordre de k supérieur. Ainsi, *il n'y a pas de limite supérieure de l'épaisseur*. Pratiquement, le contrôle dans le plan (Ψ,Δ) est le même

sauf que la boucle doit être décrite k fois. Sur la figure II-24, la longueur d'onde de contrôle est tracée en fonction de l'épaisseur désirée pour le nitrure pour k= 1 et k=2.

II.3.2.3. Elaboration des miroirs de Bragg

Nous allons illustrer cette méthode sur quelques structures. Nous présentons deux structures élaborées sur silicium comportant dix et vingt couches et centrées à 800 nm. Sur la structure à 10 couches nous avons effectué parallèlement des mesures ellipsométriques spectroscopiques de l'empilement après chaque dépôt. Ces résultats seront discutés au paragraphe II.3.2.3.2. Pour finir, nous présenterons les résultats de la méthode pour un miroir déposé sur un substrat de verre. Ce miroir est différent des autres car il est centré à 600 nm et les épaisseurs des couches ne sont pas quart d'onde.

II.3.2.3.1. Mode opératoire: trajectoires

Le mode opératoire est le même pour tous les miroirs. Pour favoriser la valeur du facteur de réflexion, la première couche déposée est en silice (cf. II.2.1.3.3.). Pour chaque couche le déroulement du dépôt est le même: l'ellipsomètre est réglé à la longueur d'onde de contrôle et une mesure est faite toutes les deux secondes. Pour les miroirs centrés à 800 nm, les temps de dépôt sont de l'ordre de 20 et 25 min par couche. Le début du dépôt se traduit immédiatement par les variations de Ψ et Δ dans le plan (Ψ,Δ). La réaction est arrêtée quand la trajectoire reboucle sur le point de départ. A posteriori la durée du dépôt peut être retrouvée très précisément grâce aux valeurs de départs et de fin de Ψ et Δ.

Les trajectoires des premières couches et des deux dernières couches de l'empilement de 20 couches sont représentées figure II-25.

Quand le nombre de couches devient grand, les trajectoires présentent des irrégularités au point de passage Ψ=45°. Ces irrégularités proviennent de la configuration de mesure de l'ellipsomètre à modulation de phase. Il existe plusieurs configurations permettant de mesurer Ψ et Δ (cf. Chapitre I). Nous avons choisi celle pour laquelle Δ est mesuré sans ambiguïté et Psi est mesuré à $\pi/2$ près (configuration II). Dans cette configuration, l'imprécision sur la mesure de Ψ au voisinage de 45° est importante. Cette imprécision s'aggrave visiblement avec le nombre de couches déposées. Quand la valeur initiale de Ψ se situe dans la zone d'imprécision, la valeur de Δ permet de réaliser le contrôle malgré l'incertitude sur Ψ.

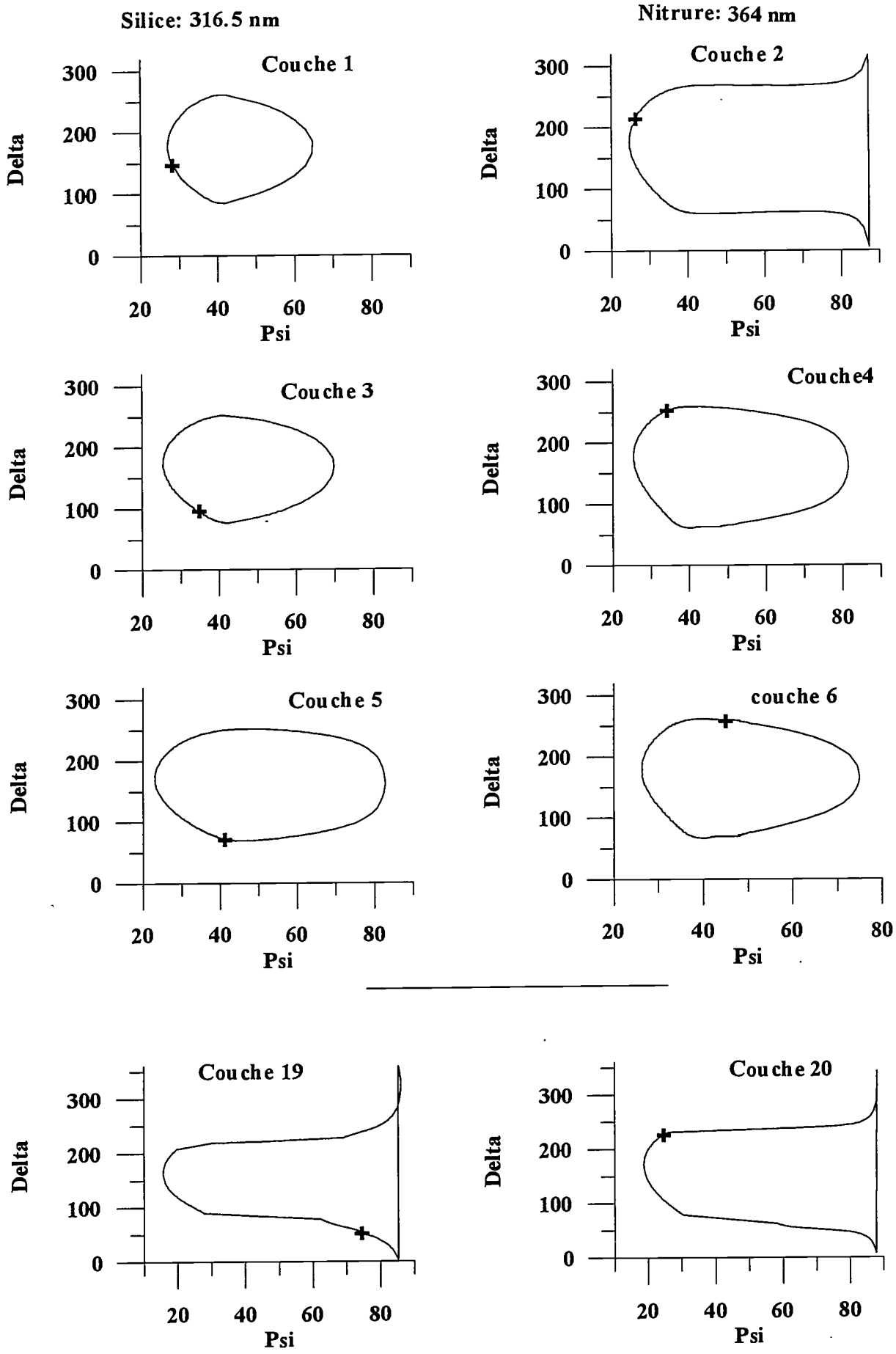


Figure II-25: Trajectoire de la 1ère à la 6ème couche et des 2 dernières couches du miroir à 20 couches. Les cinétiques de SiO_2 sont à gauche, celles de SiN_x à droite.

II.3.2.3.2. Spectroellipsométrie *insitu*

Pour le miroir à dix couches, nous avons tenté d'évaluer la précision que nous obtiendrions avec un contrôle ellipsométrique classique. Nous avons effectué un spectre sur la structure après chaque dépôt. L'analyse consiste à effectuer la minimisation sur les deux derniers paramètres (indice et épaisseur de la dernière couche déposée) en tenant pour acquis les paramètres des couches précédemment déposées. L'inconvénient de cette méthode est d'accumuler les incertitudes sur les épaisseurs. Au fur et à mesure que le nombre de couches augmente, la fonction d'erreur (χ^2) calculée par la procédure de minimisation augmente (au total d'un facteur 100). Les résultats obtenus sont néanmoins très proches de ce que l'on attendait.

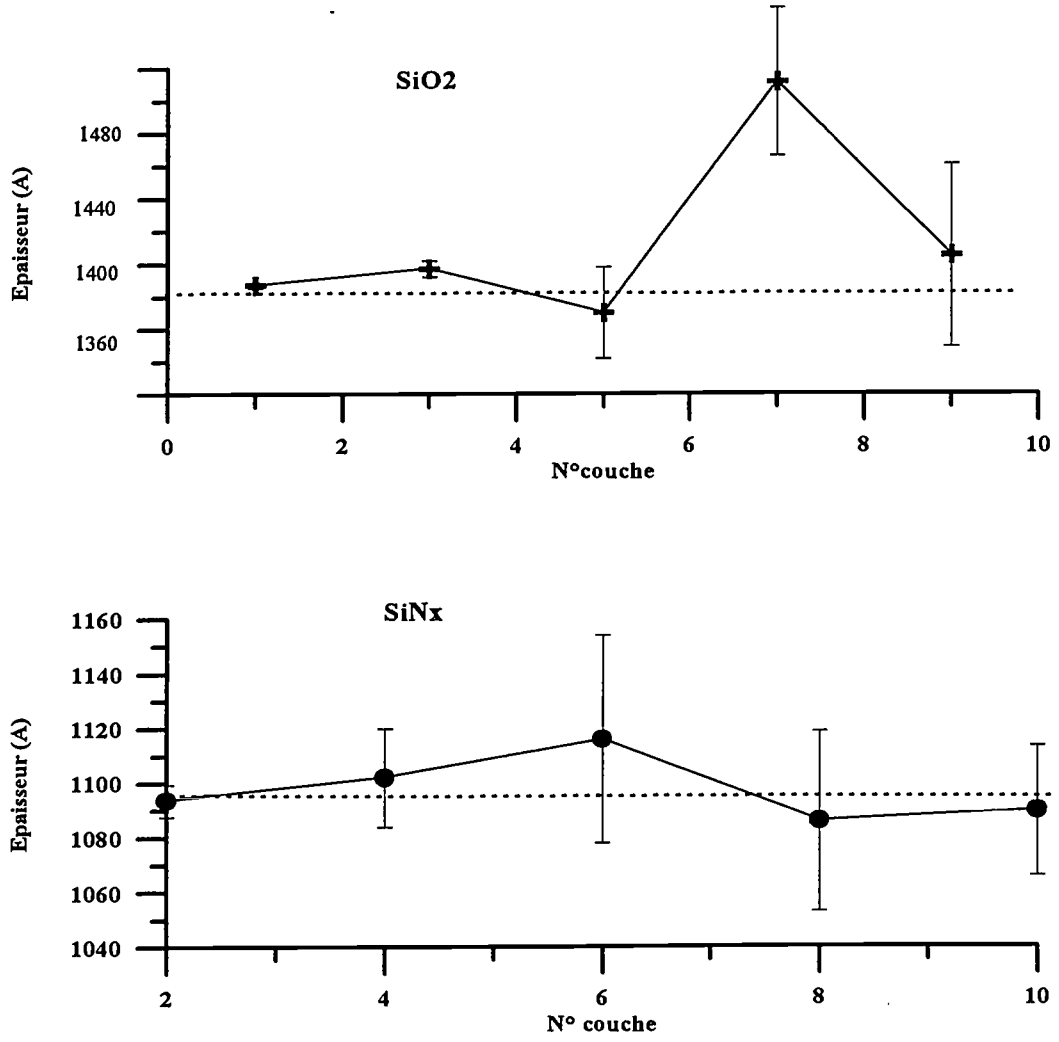


Figure II-26: Epaisseurs des couches de SiO_2 et SiN_x (épaisseurs nominales respectives 1389 et 1096 Å) en fonction du N° de la couche. Les barres d'erreur sont représentées pour chaque épaisseur.

Les figures II-26 représentent les valeurs des épaisseurs pour la silice et le nitrure en fonction du numéro de la couche. On constate que l'incertitude sur les épaisseurs augmente avec le nombre de couches.

La figure II-27 représente les évolutions des pourcentages de silice et de nitrure (dans l'approximation du milieu effectif) pour chaque couche.

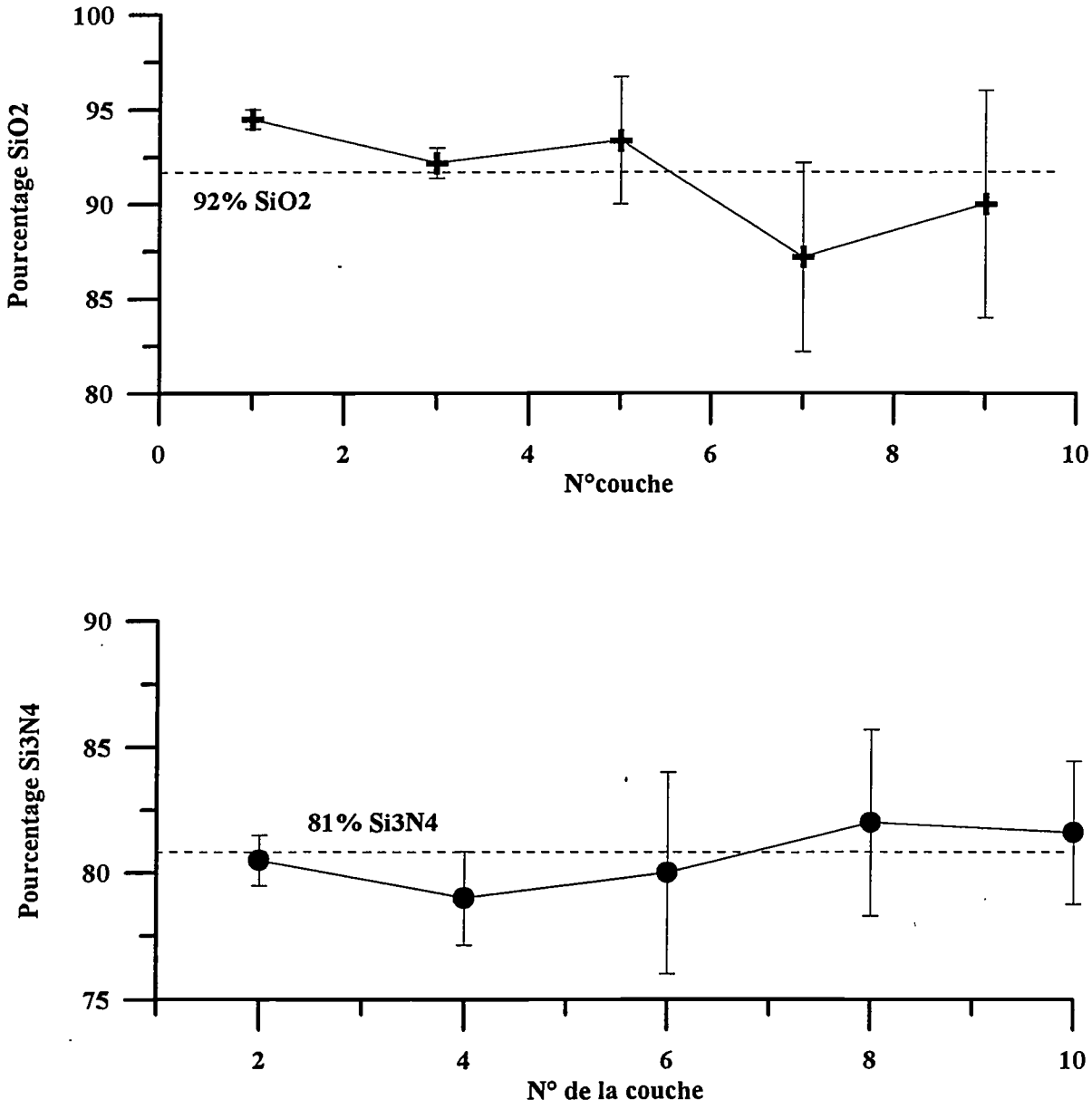


Figure II-27: % de SiO2 et Si3N4 en fonction du N° de la couche. Les barres d'erreur et les valeurs nominales (pointillés) sont représentées.

Il est donc possible de vérifier par spectroellipsométrie la valeur des épaisseurs et des indices des couches. Cela nécessite de faire un spectre après chaque dépôt. Ces résultats montrent que la méthode AWE fonctionne mais ne permettent pas de quantifier la précision du

contrôle *in situ*. En effet, les résultats obtenus par spectroellipsométrie sont précis à environ 20 nm pour 140 nm (14%). Cette précision est nettement insuffisante pour fabriquer des miroirs de Bragg de grande qualité.

II.3.2.3.3. Durées des dépôts

Lors des élaborations des différentes structures, nous avons noté les durées des dépôts. Elles peuvent varier de 1 à 4 min (ce qui correspond à des épaisseurs de 5 à 16 nm). A priori dans notre réacteur, les variations de temps de dépôts semblent erratiques, sans tendance déterminée. Cela met en doute la fiabilité d'un contrôle des épaisseurs uniquement basé sur la durée du dépôt pour l'estimation des épaisseurs.

II.4. Caractérisation des structures

Ces structures ont été caractérisées par réflectométrie.

Le facteur de réflexion est exprimé en fonction du nombre d'onde normalisé. Pour chaque miroir, une simulation théorique permet de comparer les résultats au spectre nominal. Dans les simulations, la dispersion des matériaux et l'absorption des matériaux sont prises en compte.

II.4.1. Résultats de réflectométrie

*** Miroirs déposés sur silicium**

- Miroir à dix couches :

Suite à des problèmes d'enregistrement, nous ne présentons pas ici la figure du spectre de réflexion du miroir à 10 couches. Nous avons observé cependant que ce spectre présentait un pic principal à 800 nm et que la position des minima secondaires concordait avec celle prévue par la théorie.

- Miroir à vingt couches

Les résultats des mesures par réflectométrie obtenus sur le miroir à 20 couches (figure II-28) montrent clairement l'accord entre la simulation et l'expérience.

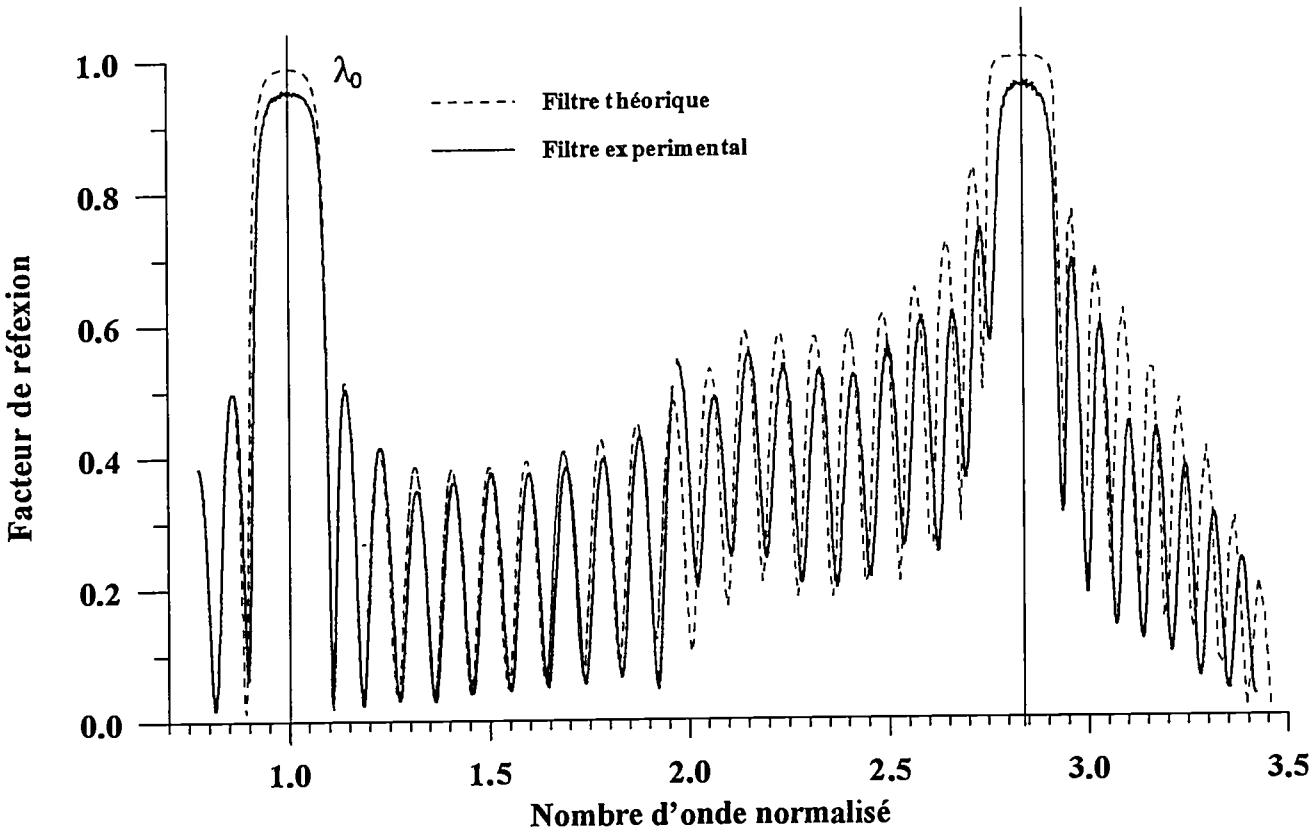


Figure II-28: Miroir de Bragg expérimental et théorique d'un empilement de 20 couches de SiO_2/SiN_x sur silicium centré à 800 nm

Les deux pics principaux et les pics secondaires sont en phase ainsi que les oscillations intermédiaires (20 minima). L'accord est excellent au voisinage du pic principal. Au niveau du pic secondaire, un décalage apparaît. En fait, la position du pic secondaire correspond à des nombres d'onde normalisés supérieurs à 3.1 (c'est à dire des longueurs d'onde inférieures à 250 nm). Dans cette zone, le nitrure peut être absorbant. En modifiant les indices pour simuler cette absorption, l'écart entre les spectres théoriques et expérimentaux diminue. Les limites de fonctionnement de l'ellipsomètre rendent difficile la mesure de l'absorption en dessous de 250 nm.

Le substrat de silicium est absorbant dans le visible : cela explique l'enveloppe compliquée des minima et des maxima du facteur de réflexion (cf. II. 2.2.1.2).

D'après le paragraphe II.2.2.2 concernant les tolérances sur les épaisseurs, les miroirs de Bragg sont élaborés avec une erreur bien inférieure à 6%. On estime la précision obtenue sur ces couches à ± 2 nm.

*** Miroir déposé sur substrat de verre**

Nous avons voulu appliquer notre méthode pour la fabrication d'un miroir centré à 600 nm destiné à une microcavité optique fonctionnant dans le visible. Pour réaliser ce miroir, nous avons choisi d'utiliser des couches qui n'étaient pas quart d'onde mais qui respectaient la condition II-25 (le chemin optique de deux couches consécutives est égal à 300nm). En effet, les épaisseurs quart d'onde de nos matériaux calculées à 600 nm sont respectivement 105.1 nm pour la silice et 81.5 pour le nitrure. Cela nécessite pour la silice une longueur d'onde de contrôle inférieure à 248 nm. Le contrôle du nitrure ne pose pas de problème car la limite inférieure de l'épaisseur contrôlable du nitrure est 65 nm. Nous avons donc ajusté les chemins optiques afin de pouvoir profiter de la marge de contrôle sur l'épaisseur du nitrure. Nous avons élaboré des couches $\lambda/4.5$ (4.5=9/2) et $\lambda/3.6$ (3.6=18/5) respectivement pour le nitrure et la silice. Dans ce cas, les longueurs d'onde de contrôle sont 258.4 nm et 258.9 nm pour des épaisseurs de 72.8 nm et 117 nm respectivement pour le nitrure et la silice.

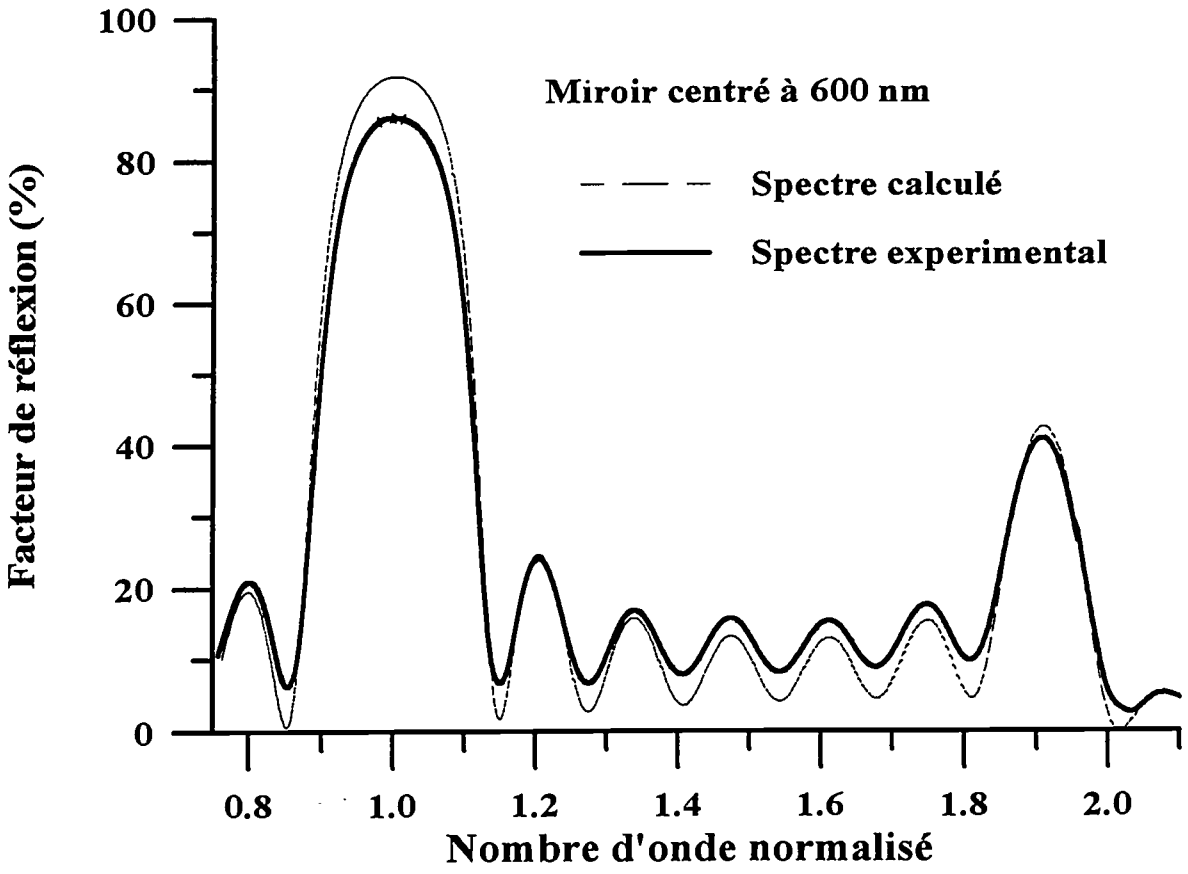


Figure II-29: Miroir de Bragg expérimental et théorique d'un empilement de 14 couches de SiO_2/SiN_x sur verre centré à 600 nm

La figure II-29 représente les facteurs de réflexion expérimental et théorique du miroir de 14 couches SiO_2/SiN_x déposé sur un substrat de verre. Pour cette structure, on doit observer des pics de réflexion en k=1,2,3...(cf. II.2.2.2) sauf lorsque k est multiple de 9. La faible intensité du deuxième pic s'explique par la dispersion des indices optiques des matériaux dans le domaine des petites longueurs d'onde (k élevé).

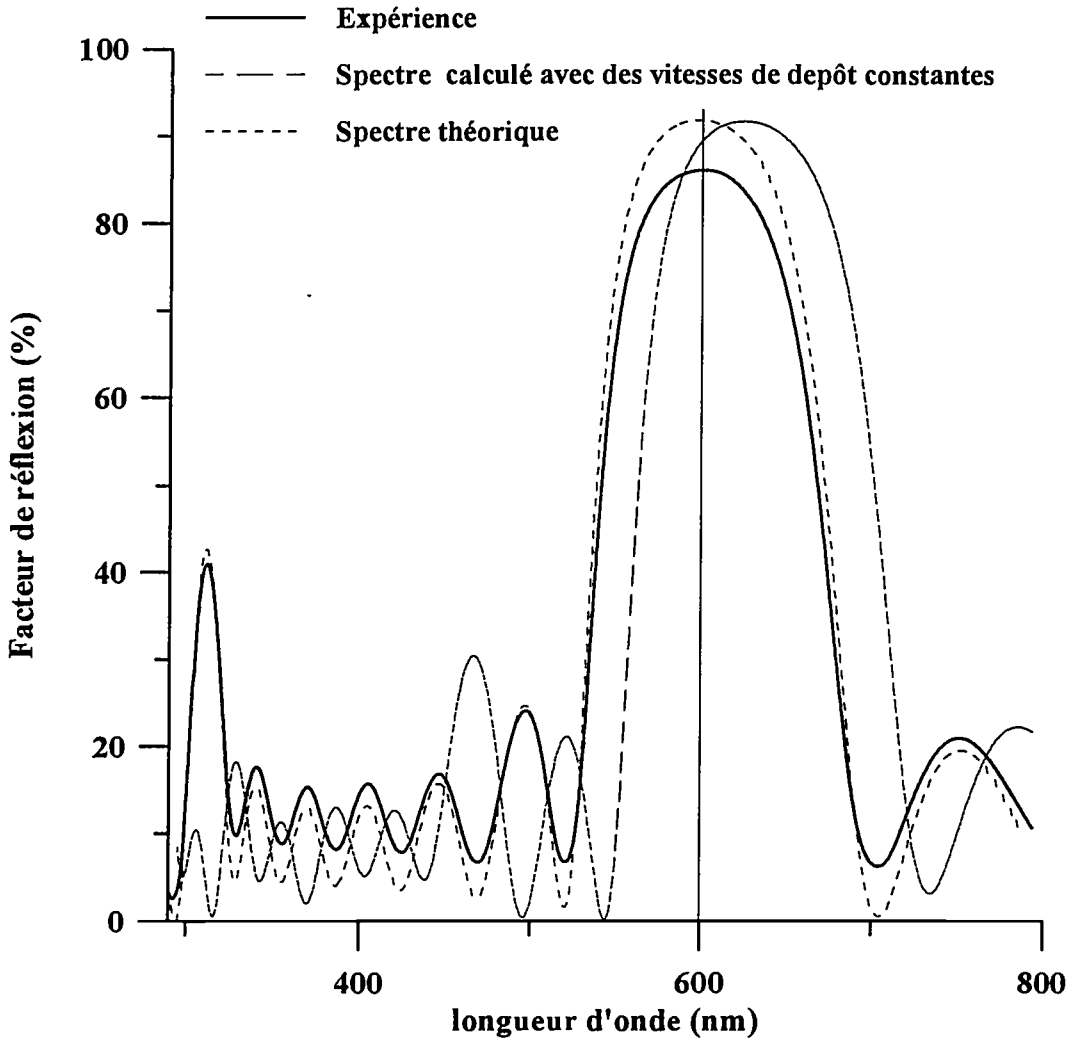


Figure II-30:Comparaison entre le spectre du facteur de réflexion expérimental du miroir de 14 couches, le spectre théorique et un spectre calculé avec les temps de dépôts expérimentaux et des vitesses de dépôt constantes.

La figure II-30 montre quel spectre serait obtenu si les vitesses de dépôts n'évoluaient pas. Les temps réels de dépôt de chaque couche ont été utilisés pour le calcul en utilisant des vitesses de dépôts constantes déterminées dans la partie II.3.1. Le spectre calculé est très différent du spectre expérimental. La disparité entre ces spectres montre l'insuffisance d'un contrôle uniquement fondé sur l'hypothèse d'une vitesse de dépôt constante.

II.4.2.Discussion et conclusion

Les miroirs de Bragg élaborés avec la méthode de contrôle décrite précédemment (Adjusted Wavelength Ellipsometry: AWE) présentent les caractéristiques prévues par la théorie. Compte tenu de l'accord entre les simulations et les spectres expérimentaux, la précision obtenue sur l'épaisseur des couches est de 3%.

La première limite de cette méthode est liée au domaine spectral de fonctionnement de l'ellipsomètre: la longueur d'onde de contrôle ne peut pas être inférieure à 248 nm. Cette limite inférieure de la longueur d'onde de contrôle va définir une limite inférieure d'épaisseur contrôlable par cette méthode. Cela implique, pour des miroirs fabriqués dans nos conditions, une valeur limite inférieure de la longueur d'onde du pic central. Nous avons vu qu'en choisissant une configuration autre que quart d'onde pour les épaisseurs optiques des couches, qu' il était possible de repousser cette limite.

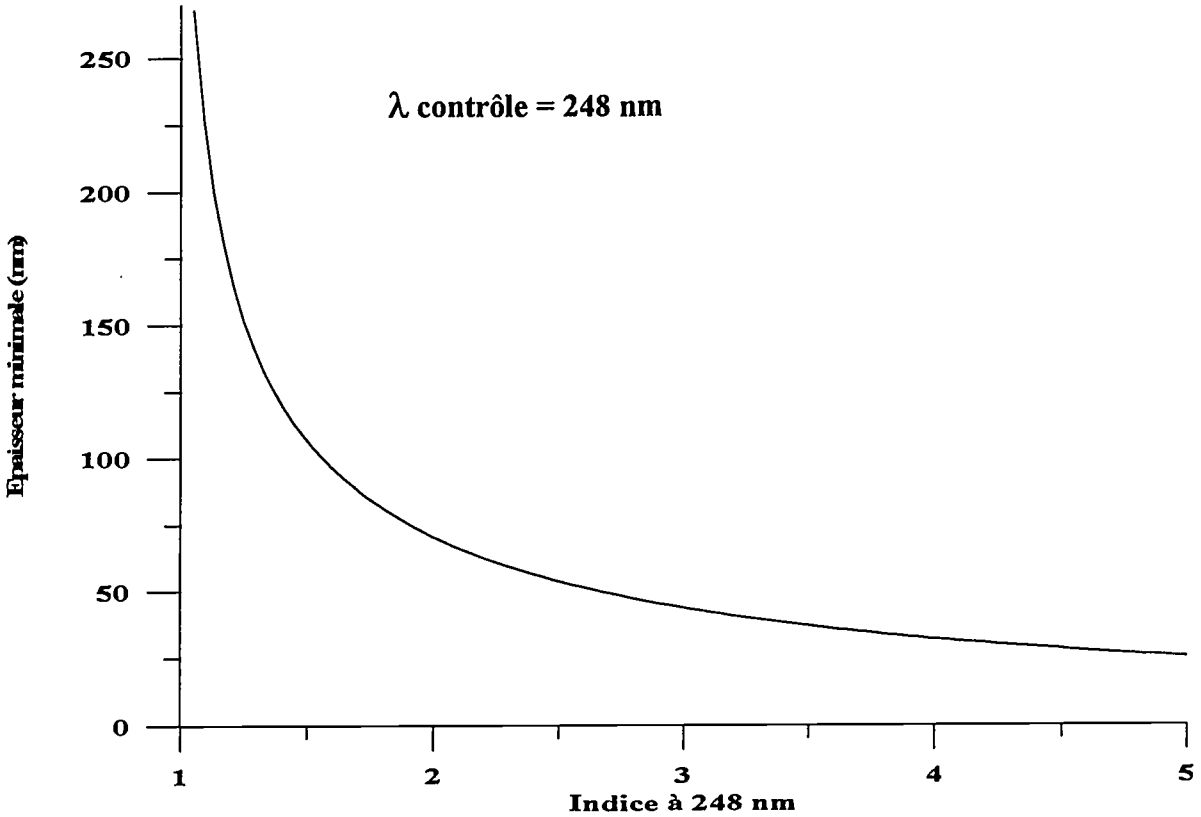


Figure II-31: Epaisseur minimale contrôlable (nm) en fonction de l'indice de la couche à 248 nm.

Cette méthode s'applique à tous les matériaux transparents dans le visible à condition que l'épaisseur à contrôler permette de trouver une longueur d'onde de contrôle appartenant au domaine spectral de l'ellipsomètre. Ses principaux avantages sont sa simplicité et le fait qu'elle ne dépend pas du substrat sur lequel on dépose la couche.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. PELLETIER, « La réalisation des traitements optiques de surface », *Systèmes optiques,* Ecole d'été - institut d'études scientifiques de Cargèse, vol. I, p. 399-440, 1-13 juillet 1991.

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

[3] M. BORN et E. WOLF, *Principles of Optics,* Pergamon Press, 1970.

[4] W.H. SOUTHWELLl, « Coating design using very high and low index layers », *Appl. Optics,* vol. 24(4), p. 457-460, 1985.

[5] M. LUTTMAN, « Ellipsométrie spectroscopique à angle variable. Applications à l'étude des propriétés optiques de semi-conducteur II-VI et à la caractérisation de couches à gradient d'indice », *Thèse,* Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1994.

[6] J.D. RANCOURT, *Optical thin films - user's handbook,* McGraw-Hill Inc., 1987.

[7] R.M.A AZZAM et N.M. BASHARA, *Ellipsometry and polarized light,* North-Holland Amsterdam, 1977.

[8] M.HONG, D. VAKHSOORI, J.P. MANNAERTS et Y.-F. HSIEH, « Low resistivity vertical-cavity surface emitting lasers grown by molecular-beam epitaxy using sinusoidal-composition grading in mirrors and *in situ* nonalloyed ohmic contacts », *J. Vac. Sci. Technol.* B, vol. 13(2), p. 758-761, 1995.

[9] R.A. MORGAN, M.K. HIBBS-BRENNER, J.A. LEHMAN, E.L.KALWEIT, R.A. WALTERSON, T.M. MARTA, et T. AKINWANDE, « Hybrid dielectric/AlGaAs mirror spatially filtered vertical cavity top-surface emitting laser », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66(10), p. 1157-1159, 1995.

[10] A. DODABALAPUR, L.J.ROTHBERG et T.M. MILLER, « Electroluminescence from organic semiconductors in patterned microcavities », *Electronics letters*, vol. 30(12), p. 1000-1002, 1994.

[11] *Handbooks of Optics*, Mc Graw Hill, p 8-61

[12] A.V. KAVOKIN et A. KALITEEVSKI, « Light-absorption effect on Bragg multilayer semiconductor », *J. Appl. Phys.*, vol. 79(2), p. 595-598, 1996.

[13] Y. RAFFLE, R.KUSZELEWICZ, R.AZOULAY, G. LE ROUX, J.C MICHEL, L. DUGRAND, et E. TOUSSAERE, « *In situ* metalorganic vapor phase epitaxy control of GaAs/AlAs Bragg reflectors by laser reflectometry at 514 nm », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63(25), p. 3479-3481, 1993.

[14] R. AZOULAY, Y. RAFFLE , R.KUSZELEWICZ, , G. LE ROUX, L. DUGRAND et J.C MICHEL, « *In situ* control of the growth of GaAs/GaAlAs structures in a metalorganic vapour phase epitaxy reactor by laser reflectometry », *Journal of Crystal Growth*, vol. 145, p. 61-67, 1994.

[15] D.J. STEPHENS, S.S.HE, G. LUCOVSKY, H. MIKKELSEN, K. LEO et H. KURZ., « Effects of a thin film deposition rates, and process-induced interfacial layers on the optical properties of plasma-dposited SiO_2/Si_3N_4 Bragg reflectors », *J. Vac. Sci. Technol.* A, vol. 11(4), p. 893-899, 1993.

[16] B.T. SULLIVAN, et J.A. DOBROWOLSKI, « Deposition error compensation for optical multilayer coatings. II Experiental results - sputtering system », *Applied Optics*, vol. 32(13), p. 2351-2360, 1993.

[17] S.S. MURTAZA et J.C. CAMPBELL, « Effects of variations in layer thicknesses on the reflectivity spectra of semiconductor Bragg mirrors », *J. Appl. Phys.*, vol. 77(8), p. 3641-3644, 1995.

[18] P.V. BULKIN, P.L. SWART, et B.M. LACQUET, « Electron cyclotron resonnance plasma deposition of SiN_x for optical applications », *Thin Solid Film*, vol. 241, p. 247-250, 1994.

[19] J.SOTIROPOULOS, W. FUHS et N. NICKEL, « Structure and optical properties of a - $Si_{1-x}N_x$:H alloys », *J. Non-Crystalline Solids*, 164-165, p. 881-884, 1993.

[20] A.I. USOSKIN et A. POPOVA, « Silicon nitride : optical properties and possibility of applications in multilayer interference systems », *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii,* vol 43(5), p. 805-809, 1985, translated in *plenum Publishing Corporation*, vol. 85, 1986.

[21] J.T. MILEK, « Silicon nitride for microelctronic applications », *Handbook of electronics materials - Part 1*, vol. 3, éd. IFI/PLENIUM, 1971.

22 S. SITBON, M.C. HUGON, B.AGIUS, F.ABEL, J.L. COURANT, M. PUECH, " Low température deposition of silicon nitride by distributed electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A 13(6), Nov 1995

[23] T. INUKAI et KEN'ICHI ONO, « Optical characteristics of amorphous silicon nitride thin films prepared by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 33, p. 2593-2598, 1994.

[24] J.A. THEIL, S.V. HATTANGADY et G. LUCOVSKY, « Effects of NH_3 and N_2 source gases and plasma excitation frequencies on the reaction chemistry for Si_3N_4 thin-film growth by remote plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Tecnol.* A, vol. 10(4), 1992.

[25] M.J. HERNANDEZ, J. GARRIDO, J. MARTINEZ et J. PIQUEIRAS, « Kinetics and compositional dependence on the microwave power and SiH_4/N_2 flow ratio of silicon nitride deposited by electron cyclotron resonance plasmas », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141(11), 1994.

[26] Y. MANABE et T. MITSUYU, « Silicon nitride thin films preparated by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 66 (6), 1989.

[27] Y.C. LEON, H.Y. LEE et S.K. JOO, « Effect of microwave power and reactive gas ratio on the properties of silicon nitride thin films deposited by ECR PECVD », *J. Elec. Mat.*, vol. 21(12), 1992.

[28] J.R. FLEMISH et R.L. PFEFFER, « Low hydrogen content silicon nitride films from elctron cyclotron resonance plasmas », *J. Appl. Phys.*, vol. 74(5), 1993.

[29] M. LAPEYRADE, M.P BESLAND, C. MEVA'A, G. HOLLINGER, « Silicon nitride films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition », à paraître dans JVST

[30] M.J. HERNANDEZ, J. GARRIDO, et J. PIQUEIRAS, « Silicon dioxide deposition by electron cyclotron resonance plasma : kinetic and ellipsometric studies », *J. Vac. Sci. Technol.* B, vol. 12(2), 1994.

[31]M.P. BESLAND, S. JOURBA, M. LAMBRINOS, P.LOUIS, P. VIKTOROVITCH, G. HOLLINGER, « Optimized SiO_2 / InP structure prepared by ECR plasma », *J. Appl. Phys.* vol 80 (5), 1996.

[32] J. JOSEPH, S.CALLARD, M. LAMBRINOS, M.P. BESLAND, et G. HOLLINGER, « In Situ Control of SiO2 films on InP by ECR plasma », *Proceedings of Symposium on plasma processing - Electrochemical Society Meeting,* vol X, San Fransisco, 1994

[33] S.CALLARD, A.GAGNAIRE, et J.JOSEPH, « New method for in situ control of Bragg reflector fabrication », *Appl. Phys. Lett.* vol. 68 (17), 1996.

[34] M. KILDEMO et B. DREVILLON, « Real time monitoring of the growth of transparent thin films by spectroscopic ellipsometry », *Appl. Phys. Letter.*, vol. 67(7), 1995.

III. REALISATION DE COUCHES D'OXYNITRURE A GRADIENT D'INDICE

III.1. Les Oxynitrures de silicium

III.1.1. Introduction

Composés intermédiaires entre la silice (SiO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4), les oxynitrures (SiO_xN_y) ont été utilisés notamment en micro-électronique pour bénéficier à la fois des propriétés de ces deux matériaux. Ainsi, les oxynitrures présentent les qualités diélectrique et mécanique de la silice et l'avantage de pouvoir servir de barrière de diffusion aux impuretés, comme les nitrures.

Pour fabriquer ces matériaux, plusieurs techniques sont possibles : CVD [1], Pulvérisation d'ions (AIS: Assisted Ions Sputtering) et PECVD [2],[3],[4]. La composition chimique et l'indice de réfraction de ces matériaux dépendent beaucoup des paramètres de dépôt [5].

Les oxynitrures sont aussi de très bons candidats pour les applications optiques : leur transparence s'étend du visible au proche infrarouge et il est possible de faire varier leur indice optique en modifiant leur composition (x et y) [6], ce qui leur ouvre des perspectives dans le domaine des films à gradient d'indice.

III.1.2. Indice de réfraction des oxynitrures

Dans cette étude, les oxynitrures seront modélisés, pour décrire leurs propriété optiques,

par un mélange physique de deux phases distinctes de SiO_2 et Si_3N_4. Comme précédemment, nous avons utilisé l'approximation du milieu effectif (EMA) de Bruggeman : cette méthode a déjà été utilisée avec succès pour les oxynitrures [7],[8]. L'indice $\tilde{N}_{xy}$ de l'oxynitrure (SiO_xN_y) est obtenu à partir de l'équation suivante:

$$f_{SiO2}\frac{\tilde{N}_{SiO_2}-\tilde{N}_{xy}^2}{\tilde{N}_{SiO_2}-2\,\tilde{N}_{xy}^2}+f_{Si_3N_4}\frac{\tilde{N}_{Si_3N_4}-\tilde{N}_{xy}^2}{\tilde{N}_{Si_3N_4}-2\,\tilde{N}_{xy}^2}=0 \qquad \textbf{Eq III-1}$$

f_{sio2} et f_{si3n4} représentent les fractions volumiques de silice et de nitrure dans la couche d'oxynitrure. Ceci ne représente qu'une approximation des propriétés optiques de SiO_xN_y car des études récentes de SiO_xN_y plaident plutôt en faveur d'une structure constituée de liaisons Si-O et Si-N autour du site tétraédrique du silicium plutôt qu'un simple mélange physique de SiO_2 et Si_3N_4 [9]. C'est pourquoi Aspnès et Theeten [10] ont tenté de rendre compte de la microstructure probable de SiO_xN_y en utilisant un modèle où les propriétés optiques du matériau sont principalement liées aux tétraèdres $Si\text{-}Si_xO_yN_z$, avec $x + y + z = 4$. L'indice de l'oxynitrure est alors calculé dans le cadre de l'EMA en considérant la contribution de chaque tétraèdre. Ce modèle, bien que plus réaliste, est plus compliqué et devient difficilement applicable lorsqu'on désire modéliser des gradients d'indice.

Pour vérifier que l'EMA donnait une description correcte de l'indice des couches d'oxynitrure faites par PECVD ECR nous avons effectué des mesures ellipsométriques spectroscopiques sur des couches d'oxynitrure homogènes déposées sur du silicium. Il est possible d'analyser les spectres ellipsométriques par deux méthodes (Cf. Chapitre I). Premièrement, on peut calculer l'indice et l'épaisseur de la couche à chaque longueur d'onde en faisant l'hypothèse que le matériau étudié est homogène et transparent (*i.e.* k=0). C'est la méthode utilisée en ellipsométrie monochromatique. La deuxième méthode d'analyse consiste à utiliser l'EMA. Dans ce cas une minimisation est effectuée sur la totalité du spectre pour trouver les fractions volumiques de l'équation III-1. Nous avons comparé la valeur des indices donnée par les deux méthodes. La figure III-1 représente la variation des indices de deux couches d'oxynitrures de compositions différentes. On constate que la variation d'indice prévue par L'EMA est en accord la valeur de l'indice calculée par la première méthode. Les perturbations observées au voisinage de 340 nm sont dues au pic de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium. Ces perturbations sont nettement plus visibles pour l'oxynitrure le plus mince (35 nm). Pour ces longueurs d'onde, la présence d'une interface silicium/oxynitrure fausse l'interprétation ellipsométrique (le modèle à une couche n'est plus

satisfaisant). Loin de ces longueurs d'ondes, on constate que l'EMA décrit convenablement l'indice des oxynitrures.

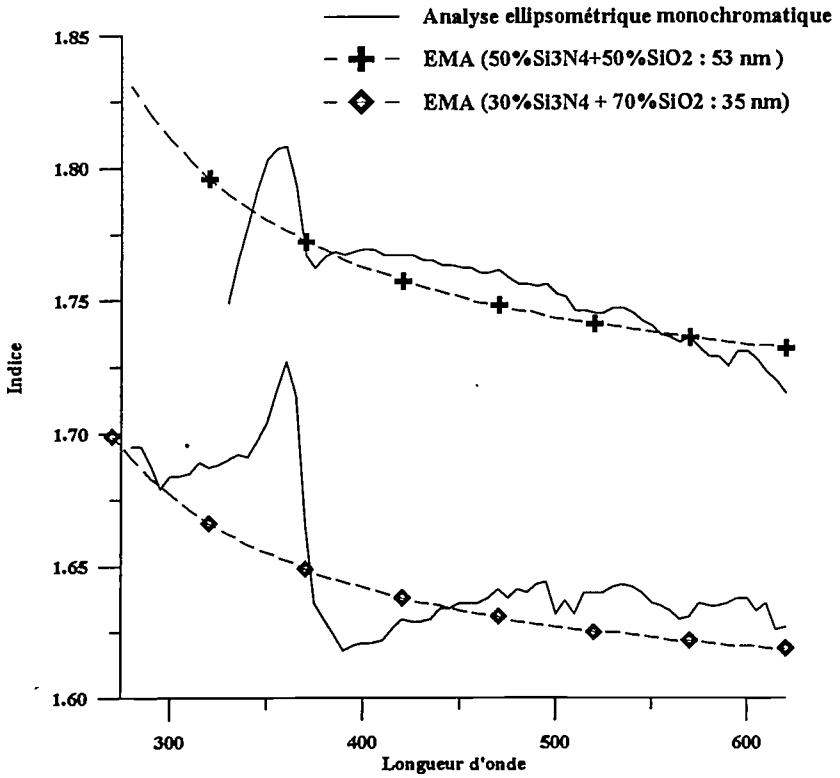


Figure III-1 : Variation de l'indice de deux oxynitrures (35nm en bas et 53nm en haut) de compositions différentes. Les courbes en tirets représentent la variation d'indice calculé par L'EMA de Bruggeman . La composition et l'épaisseur des couches sont estimées par minimisation.

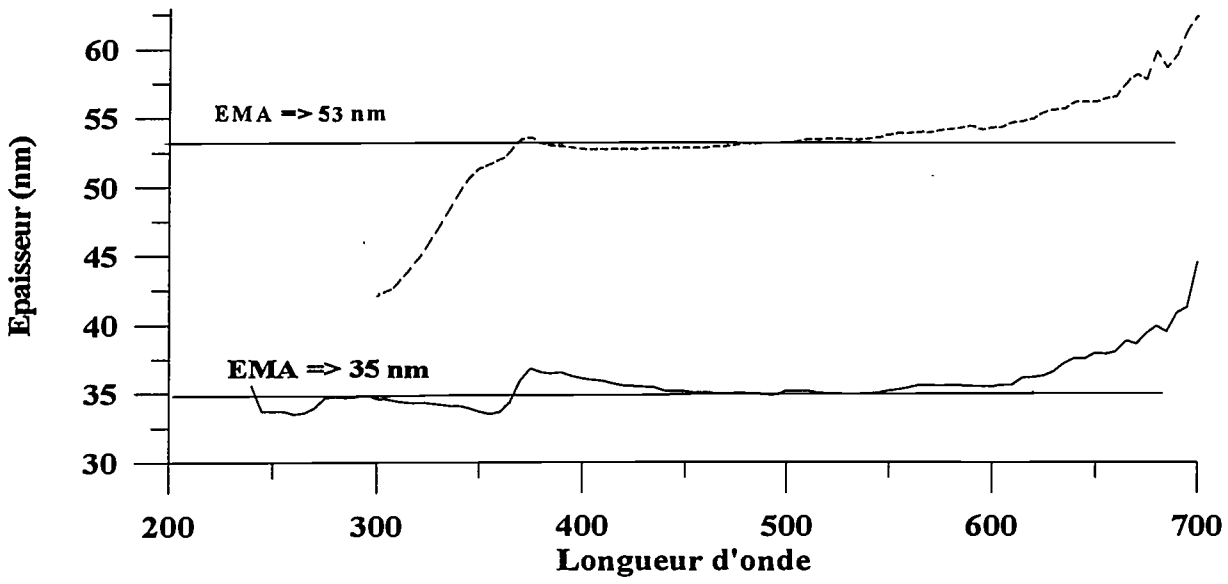


Figure III-2 : Epaisseurs calculées par ellipsométrie monochromatique.

Sur la figure III-2, sont représentées à titre indicatif les épaisseurs calculées par ellipsométrie monochromatique. Dans la suite nous utiliserons donc l'approximation du milieu effectif de Bruggeman pour décrire l'indice des couches. Dans ce contexte nous parlerons de « composition » de la couche en terme de pourcentage de silice ou de nitrure. Pour simplifier l'exposé, nous utiliserons **la fraction volumique de la silice ($\%SiO_2$) dans la couche comme paramètre indicateur de l'indice**. Notons que l'indice est une fonction décroissante de la fraction volumique de la silice.

III.2. Réalisation de couches homogènes d'oxynitrure

III.2.1. Objectif

Le dépôt de l'oxynitrure s'effectue dans les mêmes conditions que la silice ou le nitrure mais cette fois le plasma est constitué d'azote et d'oxygène. La méthode la plus simple pour faire des gradients est de modifier la composition de SiO_xN_y en faisant varier le rapport des gaz dans le plasma. Comparé à l'azote, l'oxygène est extrêmement réactif. Par conséquent, une faible variation du flux de O_2 peut provoquer une grande variation d'indice. Pour cette raison, il est plus commode d'élaborer un gradient en gardant un débit d'azote constant pendant que le débit d'oxygène varie, les autres paramètres de dépôts restant inchangés. Pour pouvoir élaborer des gradients il est nécessaire de connaître la fraction volumique de silice dans SiO_xN_y en fonction du flux d'oxygène. Dans un premier temps nous avons réalisé des courbes d'étalonnage fixant la composition et la vitesse de dépôt des oxynitrures en fonction du flux de O_2. L'objectif était de trouver des conditions de dépôt qui permettent d'obtenir la plus grande variation de composition.

III.2.2. Réalisation et caractérisation des couches

Les couches d'oxynitrure sont réalisées dans le réacteur plasma décrit dans le chapitre I. Le gaz du plasma est constitué d'un mélange d'azote et d'oxygène. Le silane est utilisé comme précurseur de silicium. Puisque l'oxygène est très réactif, il est facile de fabriquer un oxynitrure ayant une concentration d'oxygène élevée. Par contre, la fabrication d'un oxynitrure riche en azote est plus délicate car elle nécessite de travailler avec des faibles rapports de gaz O_2/N_2. Une première étape d'optimisation des paramètres de dépôts nous a permis de déterminer les conditions d'élaboration des oxynitrures.

III.2.2.1. Influence des paramètres

Nous avons réalisé une quinzaine de dépôts différents sur silicium afin de définir l'influence de paramètres tels que la puissance micro-onde (Pw), la pression (P), le rapport des gaz (SiH_4/N_2), la température (T), la distance source plasma - échantillon (D). Bien que non exhaustive, cette étude nous a permis d'obtenir une plage d'indice satisfaisante pour les oxynitrures. L'analyse ellipsométrique spectroscopique fournit la vitesse de dépôt de l'oxynitrure ainsi que la fraction volumique des matériaux (silice et nitrure).

Dans ce qui suit, nous allons examiner le rôle des différents paramètres de dépôt.

III.2.2.1.1. la puissance micro-onde

La puissance joue à la fois sur l'indice et la vitesse de dépôt. Comme le montre la figure III-3, une forte puissance favorise un oxynitrure d'indice élevée, c'est à dire un pourcentage de SiO_2 plus faible. Comme pour la silice et le nitrure, l'augmentation de puissance accélère la cinétique de dépôt et semble privilégier l'incorporation d'azote par rapport à l'oxygène.

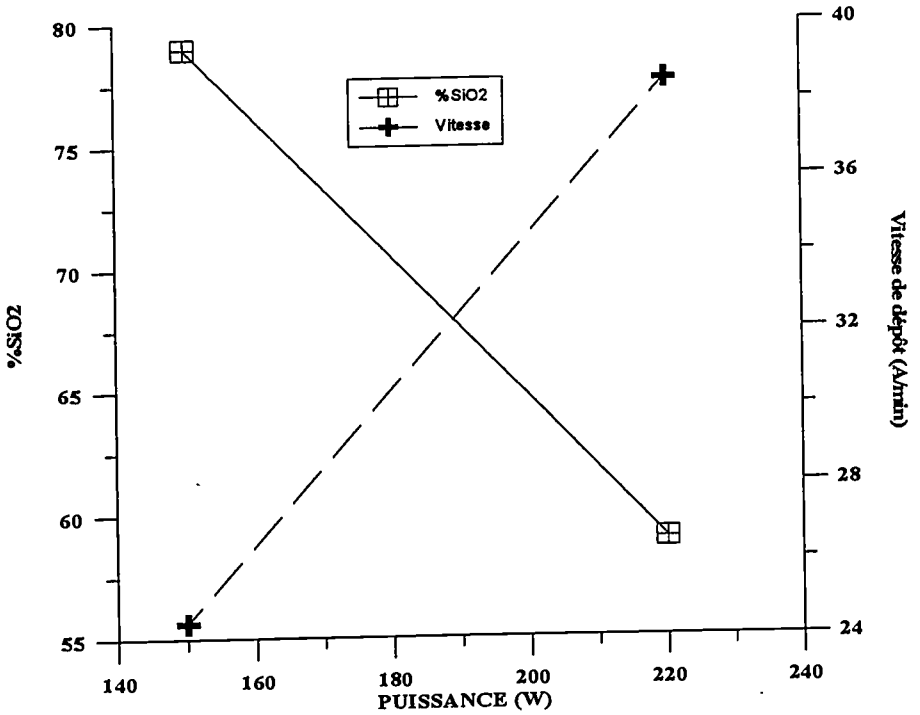


Figure III-3 : Variation de la composition et de la vitesse de dépôt pour deux oxynitrures. T=20°C, SiH_4 = 4 sccm, N_2 = 20 sccm, O_2 = 0.5 sccm, P = 1.5mTorr, D = 15 cm.

Nous avons par conséquent fixé la puissance micro-onde délivrée au plasma à 220W.

III.2.2.1.2. La pression dans le réacteur

La figure III-4 montre qu'en opérant à des pressions plus faibles, il est possible d'obtenir une fraction de SiO_2 plus faible (pour les mêmes rapports de gaz).

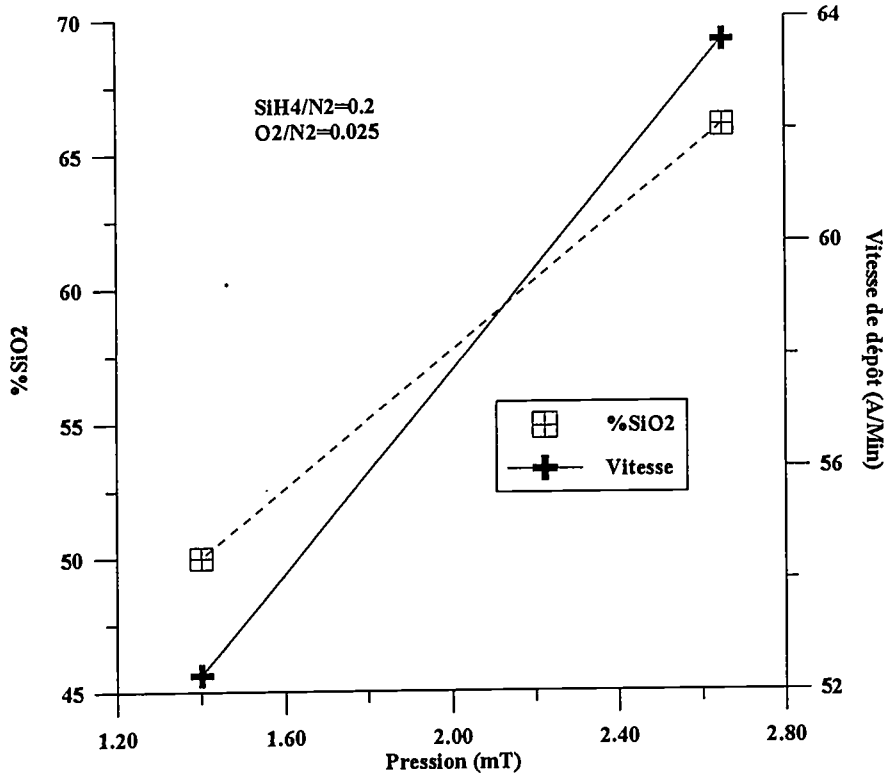


Figure III-4 : Variation de la fraction volumique de silice et de la vitesse de dépôt en fonction du rapport des gaz à 1.5mTorr et 2.6mTorr. Les autres paramètres sont fixés : Puissance = 220W, T = 20°C, D = 15cm.

Compte tenu de ses résultats, un compromis doit être fait entre un petit rapport de gaz O_2/N_2 et une faible pression. En effet, le plus petit rapport de gaz O_2/N_2 que le système de contrôle des gaz permet est 0.0125 : il correspond au flux maximal d'azote (40 sccm) (le flux minimal d'oxygène contrôlable par les mass flow étant de 0.5sccm). Un flux de 40 sccm de N_2 impose une pression d'au moins 2.4 mTorr, ce qui ne représente pas une pression optimale pour l'indice. On verra par la suite qu'il est plus avantageux de travailler avec des flux d'azote plus faibles.

III.2.2.1.3. Rapport des gaz du plasma

La figure III-5 montre l'évolution de la fraction volumique de SiO_2 en fonction du rapport des gaz SiH_4/N_2 pour un rapport de gaz O_2/N_2 constant et à pression constante (P=2.5 mTorr).

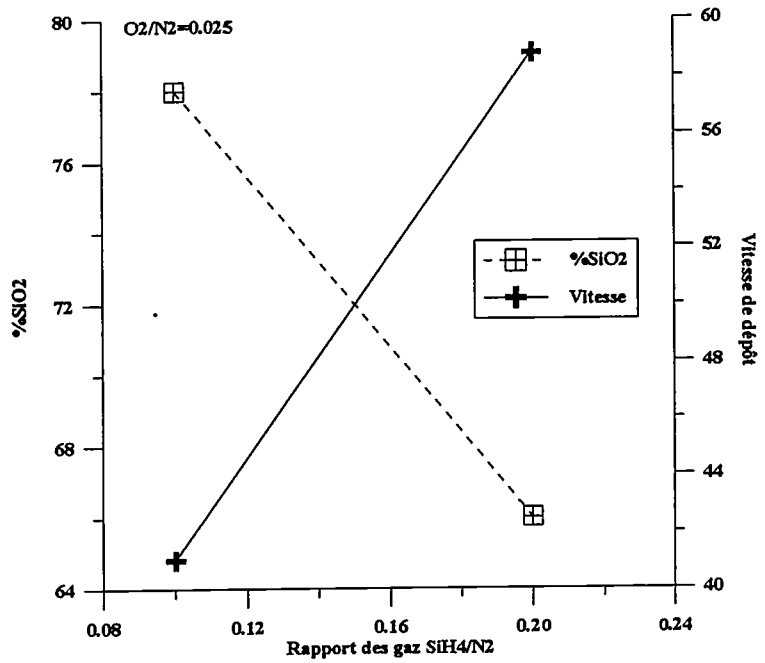


Figure III-5 : Variation de la fraction volumique de SiO_2 et de la vitesse de dépôt en fonction du rapport SiH_4/N_2. Les autres paramètres sont : Pw=220W, T= 20°C, D= 15cm, P = 2.5 mTorr.

On constate que la fraction volumique de SiO_2 augmente avec le rapport SiH_4/N_2. La même observation a été faite pour les films de silice et de nitrure. Les couches fabriquées avec des faibles rapports de gaz SiH_4/N_2 sont plus riches en silicium et ont un indice plus élevé. Ceci ne présente pas d'inconvénients à condition que le matériau reste transparent.

La figure III-6 illustre la variation de la fraction volumique de SiO_2 pour deux flux d'azote, 20 et 40 sccm, et un flux de silane constant égal à 4 sccm. Les influences de la pression et du rapport des gaz SiH_4/N_2 sont combinées. On constate d'une part la plus faible fraction volumique de SiO_2 est obtenue avec un flux de 20sccm d'azote. D'autre part, la variation de fraction volumique varie plus progressivement avec le flux d'oxygène à 20 sccm d'azote qu'à 40 sccm d'azote. Compte tenu de ces résultats nous avons choisi les flux d'azote (20sccm) et de silane (4 sccm) les plus appropriés pour faire un étalonnage: ce sont ceux qui permettent d'obtenir la plus faible fraction volumique de silice avec le flux d'oxygène minimal (0.5sccm). Cependant, ce pourcentage reste élevé à température ambiante (50%).

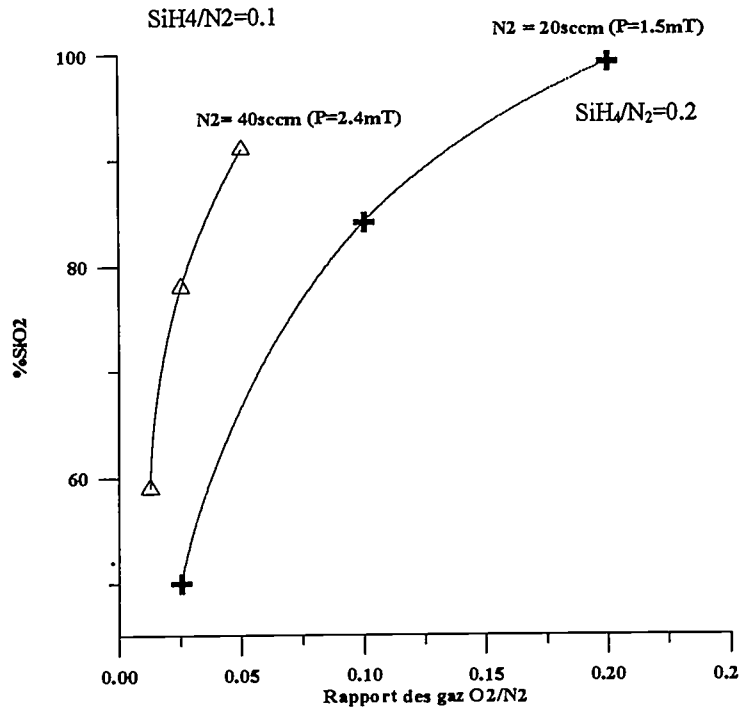


Figure III-6 : Variation de la fraction volumique de silice avec le rapport des flux de gaz O_2/N_2. Les autres paramètres sont fixés : Pw=220W, T=20°C, D=15 cm, SiH4= 4 sccm.

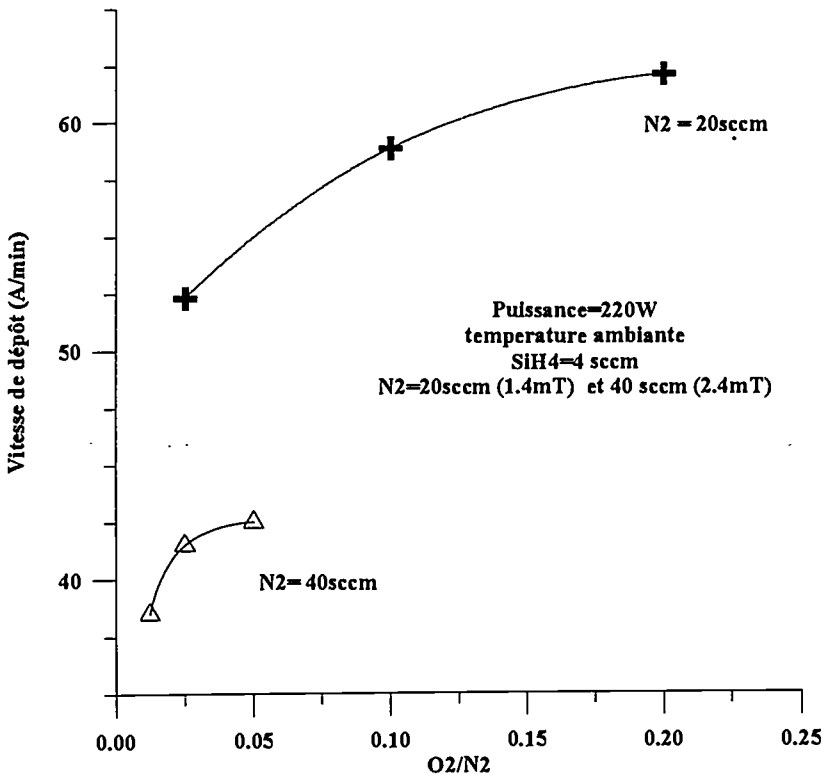


Figure III-7 : variation de la vitesse de dépôt en fonction du rapport du flux des gaz O_2/N_2

La figure III-7 représente les variations des vitesses de dépôt correspondantes.

III.2.2.1.4. La température

La température du substrat est un paramètre important. Pour les dépôts sur silicium, la température du substrat est contrôlée par ellipsométrie *in situ* à l'aide des courbes de la figure I-11 présentées au chapitre I. Ceci nous a permis de connaître avec précision la température du dépôt.

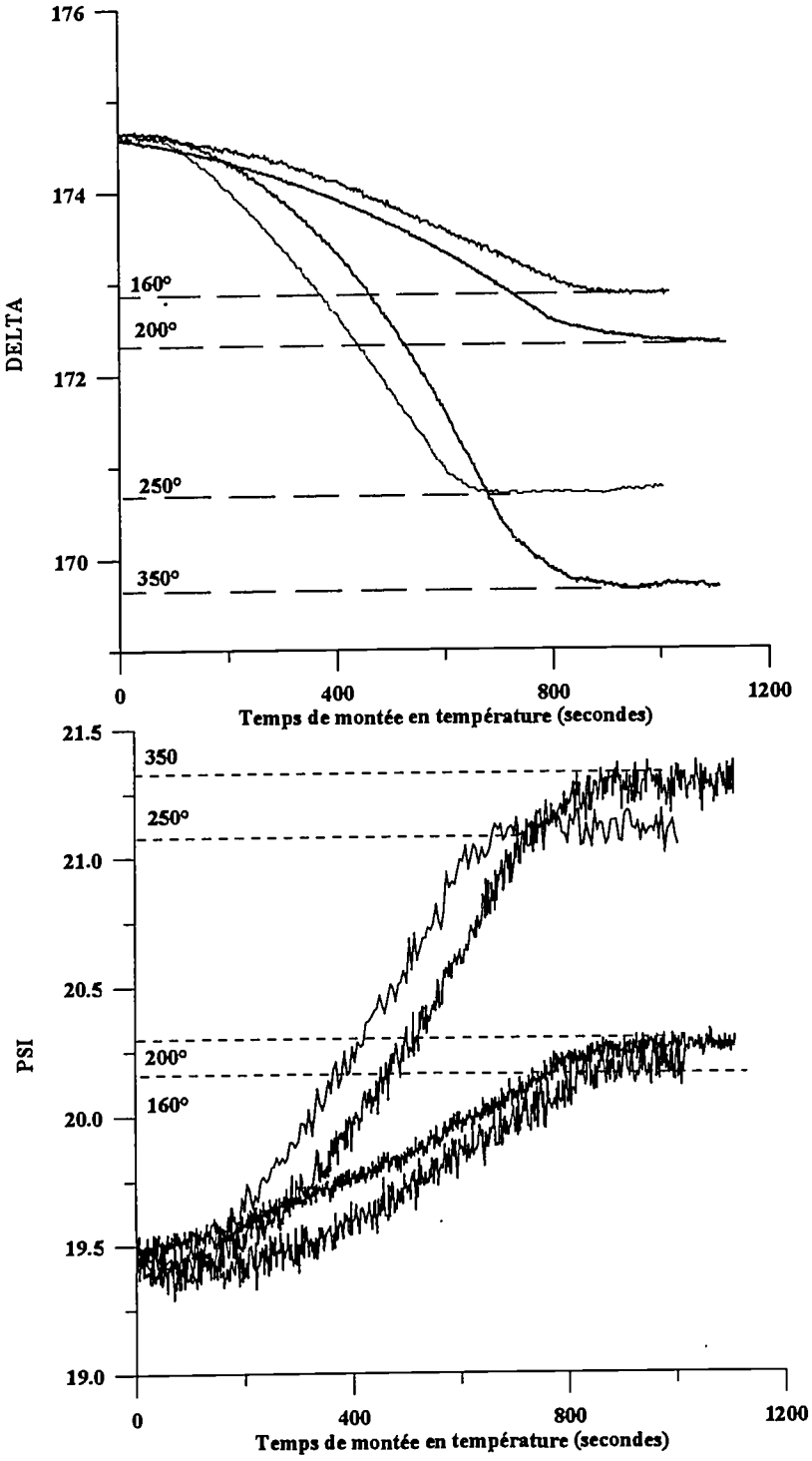


Figure III-8: Evolution de Delta et Psi lors de la montée en température des substrats de silicium nus. La longueur d'onde de contrôle est 398nm

La figure III-8 représente les montées en température de 4 échantillons de silicium nu pour 4 températures de dépôt: 160°C, 200°C, 250°C, 300°C. Les échantillons sont chauffés à l'aide d'une résistance située derrière le porte-échantillon. Une fois que la température de dépôt est atteinte, elle est stabilisée en diminuant l'intensité du courant. Cette étape de stabilisation se fait manuellement à partir du signal ellipsométrique.

La température permet de diminuer la fraction volumique de SiO_2 d'une couche, toute autre condition égale par ailleurs. La figure III-9 illustre la variation de la fraction volumique de SiO_2 dans l'oxynitrure en fonction de la température pour deux rapports de gaz différents: O_2/N_2= 0.025 et O_2/N_2= 0.1.

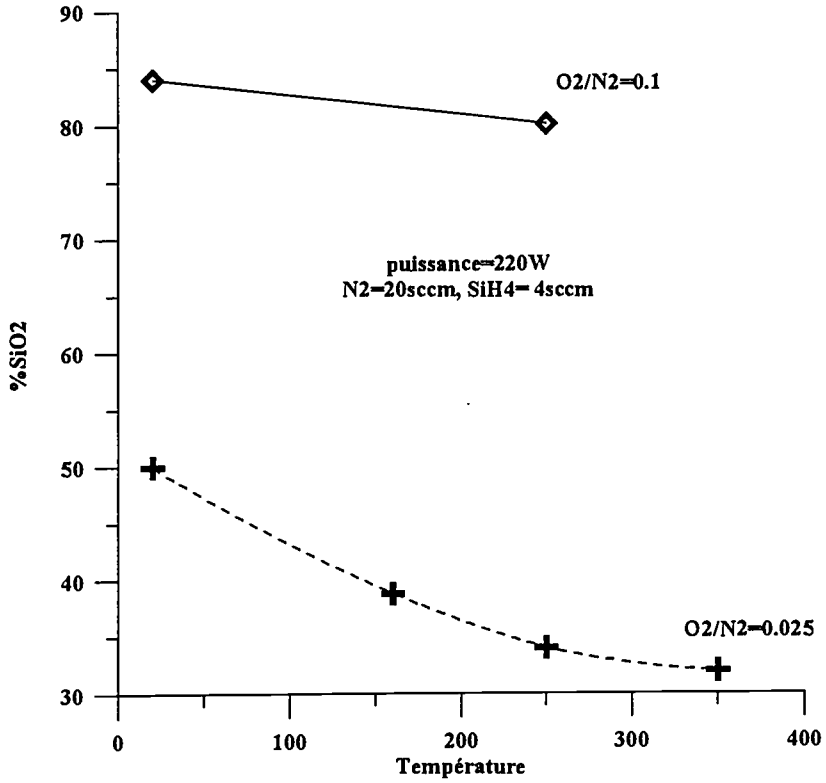


Figure III-9 : Evolution de %SiO_2 avec la température pour O_2/N_2=0.1 et O_2/N_2=0.025. Les autres paramètres de dépôt sont: Pw=220W, P=1.45 mTorr, D=15 cm.

On constate que l'augmentation de l'indice de la couche d'oxynitrure à haute température se fait au détriment de la vitesse de dépôt.

Pour les dépôts sur verre, le contrôle ellipsométrique de la température du substrat n'est plus possible. Il faut par conséquent attendre un certain temps (30 min ou plus) après la

montée en température pour que la température de l'ensemble [porte échantillon-substrat] soit stable.

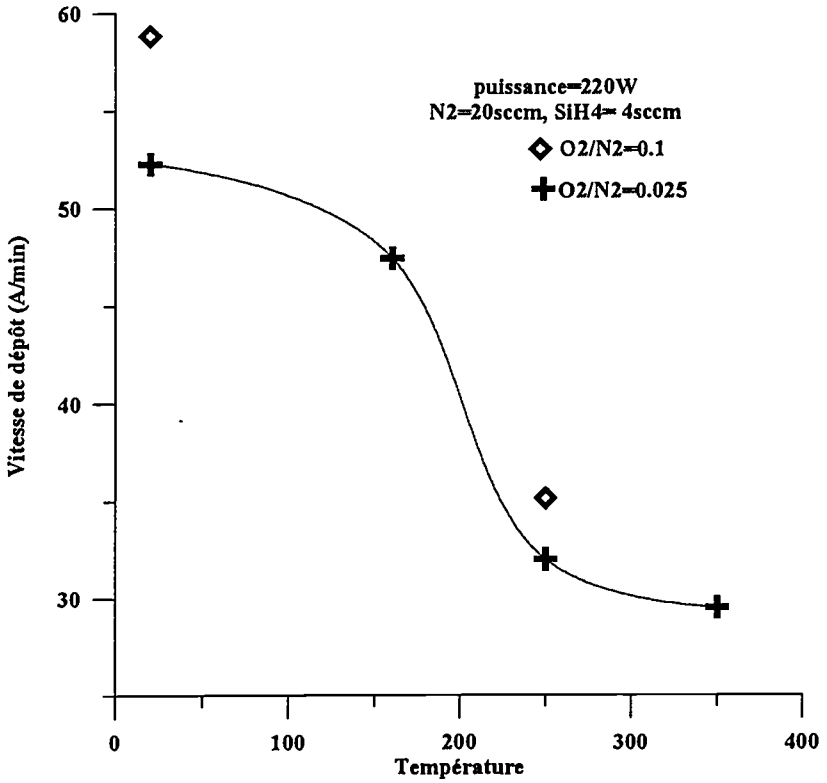


Figure III-10 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température

III.2.2.1.5. Distance source échantillon

La distance source-échantillon agit essentiellement sur la vitesse de dépôt. Un passage de 15 à 10 cm augmente la vitesse du dépôt d'un facteur 2. En contrepartie, le dépôt n'est homogène que dans la région centrale de l'échantillon (1 cm^2) et devient très inhomogène dans les régions périphériques.

III.2.2.2. Choix des conditions expérimentales :

Cette étude nous a permis de dégager les conditions expérimentales optimales pour les dépôts des oxynitrures. Nous avons choisi de fixer les paramètres suivants: **Pw=220 W, N_2=20 sccm, SiH4 = 4 sccm (P~ 1.5mT)**. Nous avons ensuite effectué des séries d'étalonnages à deux températures différentes 200°C et 250°C en faisant varier le rapport des gaz O_2/N_2.

• Une première série a été effectué à **250°C,** à une distance source-échantillon de **15** cm. Cinq oxynitrures ont été fabriqués avec des rapports O_2/N_2 croissants (OX1a, OX1b, OX1c,OX1d, OX1e) .

	T	D	Flux O_2	O_2/N_2	%SiO_2	Vitesse
OX1a	250°	15 cm	0.5 sccm	0.025	35%	32 Å/min.
OX1b	250°	15 cm	1 sccm	0.05	59%	34 Å/min.
OX1c	250°	15 cm	2 sccm	0.1	80%	35.1 Å/min.
OX1d	250°	15 cm	3 sccm	0.15	91%	37 Å/min.
OX1e	250°	15 cm	6 sccm	0.25	92.5%	40 Å/min.

Tableau III-1 : Série N°1 (OX1)

Malheureusement, suite à des problèmes techniques, la bobine servant à créer le champ magnétique a été modifiée. Cette modification a introduit de légères différences d'indice dans les oxynitrures. Nous avons donc effectué une autre série d'étalonnage avec le nouveau bobinage avec une température plus basse.

La température de dépôt est égale à **200°C** et la distance source échantillons égale à **15 cm**. Cinq oxynitrures ont été fabriqués : OX2a, OX2b, OX2c, OX2d et OX2e, dans l'ordre croissant du rapport de gaz O_2/N_2.

	T	D	Flux O_2	O_2/N_2	%SiO_2	Vitesse
OX2a	200°C	15 cm	0.5 sccm	0.0.25	46.4 %	31.3 Å/min.
OX2b	200°C	15 cm	1 sccm	0.05	67.1 %	37.4 Å/min.
OX2c	200°C	15 cm	2 sccm	0.1	90.2 %	39 Å/min.
OX2d	200°C	15 cm	4 sccm	0.2	95 %	45 Å/min.
OX2e	200°C	15 cm	8 sccm	0.4	96.4 %	50.2 Å/min.

Tableau III-2 : Série N°2 (OX2)

III.2.2.3. Courbes d'étalonnage

III.2.2.3.1. Fraction volumique de SiO2

La figure III-11 illustre la variation de la fraction volumique de silice pour les séries 1 et 2 (tableaux III-1 et III-2).

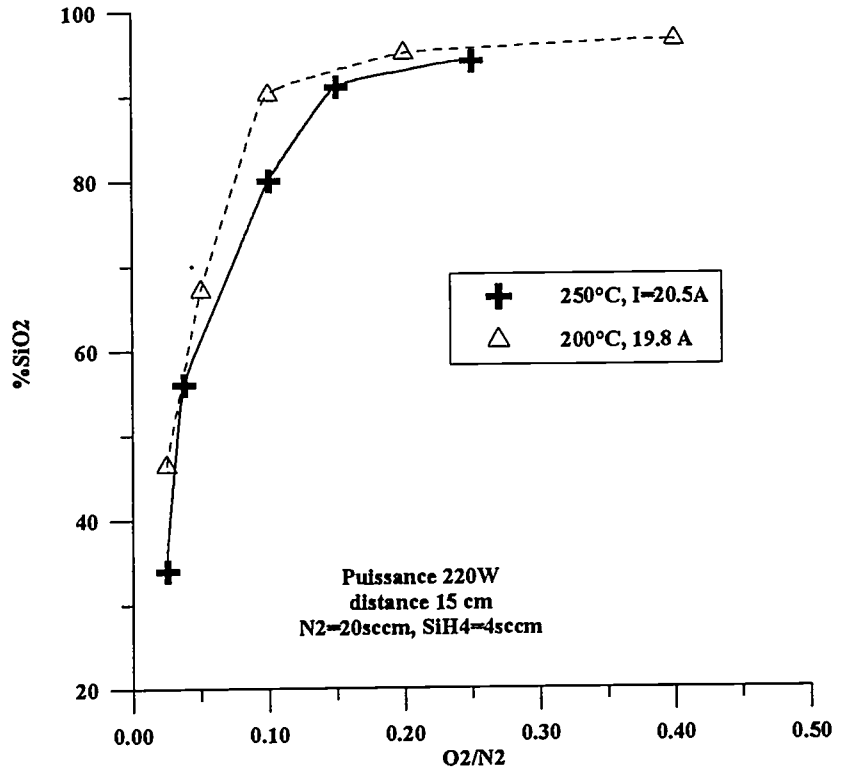


Figure III-11 : variation de la fraction volumique de SiO_2 en fonction du rapport des gaz O_2/N_2 pour la série 1 (croix)et la série 2 (triangles).

La valeur de l'indice de réfraction de chaque oxynitrure peut être tracée en fonction de la longueur d'onde. Les lois de dispersion de ces deux séries d'oxynitrures sont données figure III-12. Les oxynitrures dont les indices sont les plus élevés sont évidemment ceux qui possèdent la plus faible fraction volumique de SiO_2.

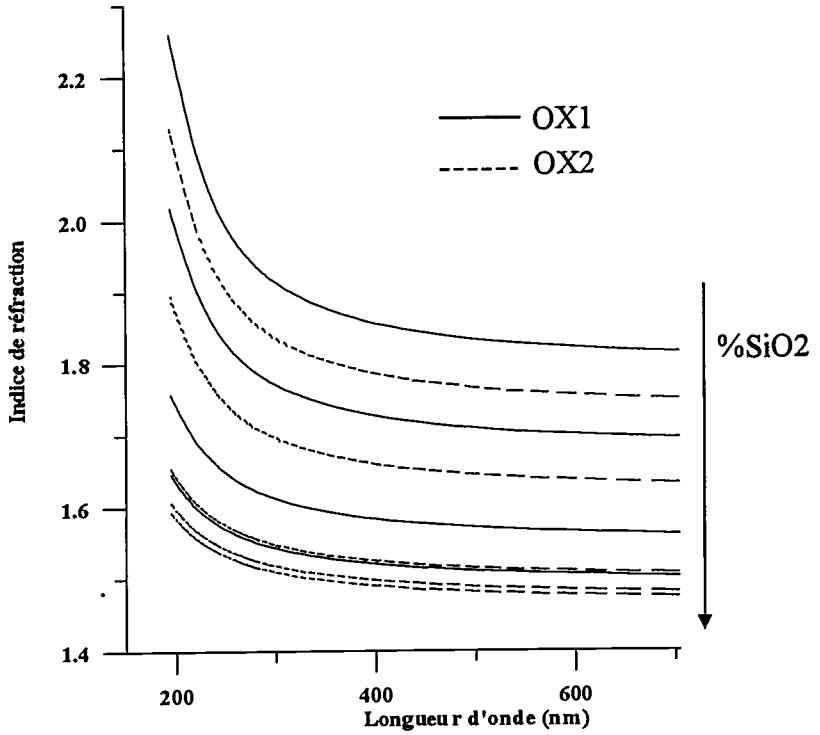


Figure III-12 : Indice de réfraction pour les oxynitrures des séries 1 et 2

A partir de ces courbes, nous extrapolerons les valeurs de la fraction volumique de la silice pour des rapports de gaz intermédiaires en faisant des approximations linéaires entre chaque point.

III.2.2.3.2. Vitesse de dépôt

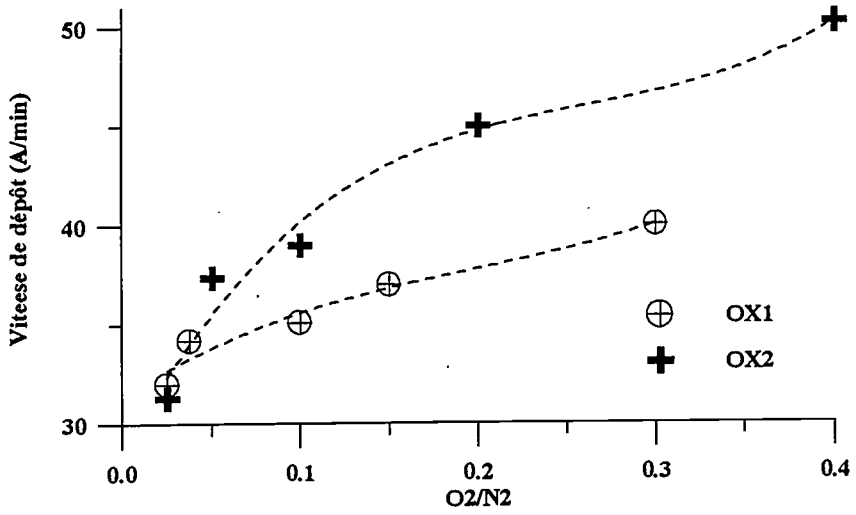


Figure III-13 : Variation de la vitesse de dépôt pour deux séries d'oxynitrures

Sur la figure III-13 sont représentées les vitesses de dépôt des oxynitrures pour les deux conditions de dépôt. La vitesse de dépôt pour un rapport de gaz quelconque sera extrapolée à partir de ces valeurs.

III.2.2.4. Conclusion

Nous avons étudié l'influence des paramètres pour la fabrication de couches d'oxynitrures. L'objectif était d'établir des conditions de dépôt qui permettent d'obtenir une grande différence d'indice dans la gamme des rapports de gaz O_2/N_2 que nous pouvons contrôler. Nous avons sélectionné deux séries de conditions expérimentales pour deux températures (200°C et 250°C). Ces conditions nous permettent d'atteindre des valeurs de fraction volumique de SiO_2 comprises entre 35% et 94%, c'est à dire des indices de 1.81 à 1.45 (à 633.3 nm), pour des rapports de gaz allant de 0.025 jusqu'à 0.25 (ou plus). Cette différence d'indice va nous permettre de fabriquer des films à gradient d'indice en faisant varier continûment le flux d'oxygène au cours des dépôts.

III.3. Réalisation de films à gradient d'indice

III.3.1. Introduction

Pour évaluer nos méthodes, nous avons choisi de faire des structures tests simples ayant des profils linéaire et parabolique. Les gradients d'indice linéaire ont déjà donné lieu à plusieurs études car ce type de profil peut être utilisé avantageusement pour les revêtements antiréflechissants.

Une fois le profil d'indice défini, il est possible, à partir des courbes d'étalonnage, de trouver la valeur du flux d'oxygène en fonction du temps de dépôt.

La méthode de caractérisation que nous avons principalement utilisée est l'ellipsométrie spectroscopique, cependant pour chaque dépôt, nous avons enregistré le suivi ellipsométrique *in situ*.

III.3.2. Profils linéaires

III.3.2.1. Présentation

Sur silicium, nous avons élaboré deux types de profils linéaires : un profil dont l'indice croît avec l'épaisseur (gradient positif) et un autre dont l'indice décroît (gradient négatif). Sur

verre, nous avons fait une couche d'indice décroissant. Contrairement au verre, l'indice du silicium est très différent de l'indice des matériaux déposés : ce contraste présente généralement un avantage pour l'analyse ellipsométrique des couches homogènes. D'autre part, la température de dépôt est facilement contrôlable sur silicium par ellipsométrie *in situ*. Cependant, compte-tenu des applications prévues pour ces films, l'utilisation de substrats de verre est plus réaliste : c'est pourquoi nous avons utilisé ces substrats pour les dépôts.

Plutôt que de choisir l'indice de réfraction comme paramètre, nous avons préféré raisonner sur la fraction volumique de SiO_2 dans le film. En effet, si l'on trace, à une longueur d'onde donnée, l'évolution de la fraction volumique de SiO_2 en fonction de l'indice, on obtient pratiquement une droite dont la pente ne dépend que de la longueur d'onde. Par conséquent, un film dont la composition en SiO_2 varie linéairement en fonction de l'épaisseur est équivalent à un film à gradient d'indice linéaire. Ceci est illustré par les figures III-14 et III-15 : les profils de composition sont linéaires de pentes positive et négative. Les profils d'indice théoriques correspondants sont calculés pour deux longueurs d'onde différentes. On constate que la variation de l'indice est bien linéaire et que la pente dépend de la longueur d'onde.

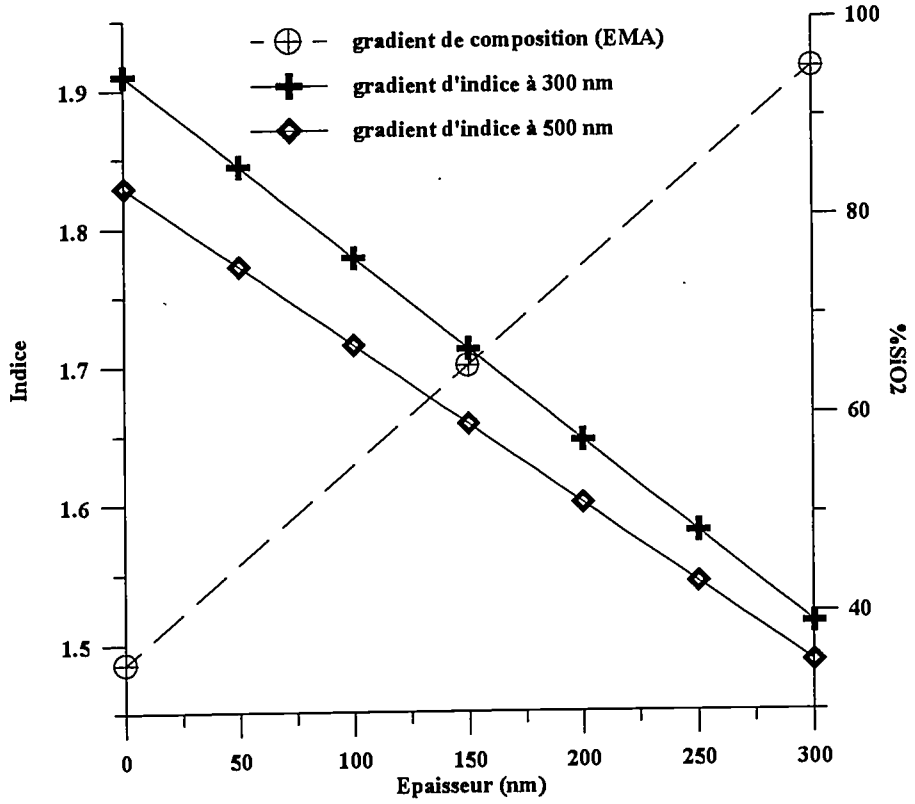


Figure III-14 : Profil linéaire théorique croissant de %SiO2 (35% à 95%) d'épaisseur 300nm. Les profils d'indice équivalents sont calculés pour deux longueurs d'onde (300nm et 500nm)

Les profils d'indice théoriques des figures III-14 et III-15 sont ceux que l'on peut espérer obtenir avec les conditions expérimentales de la série 1. Pour la série 2, la pente du gradient est un peu plus faible puisque la composition minimale de SiO_2 est égale à 46.4%.

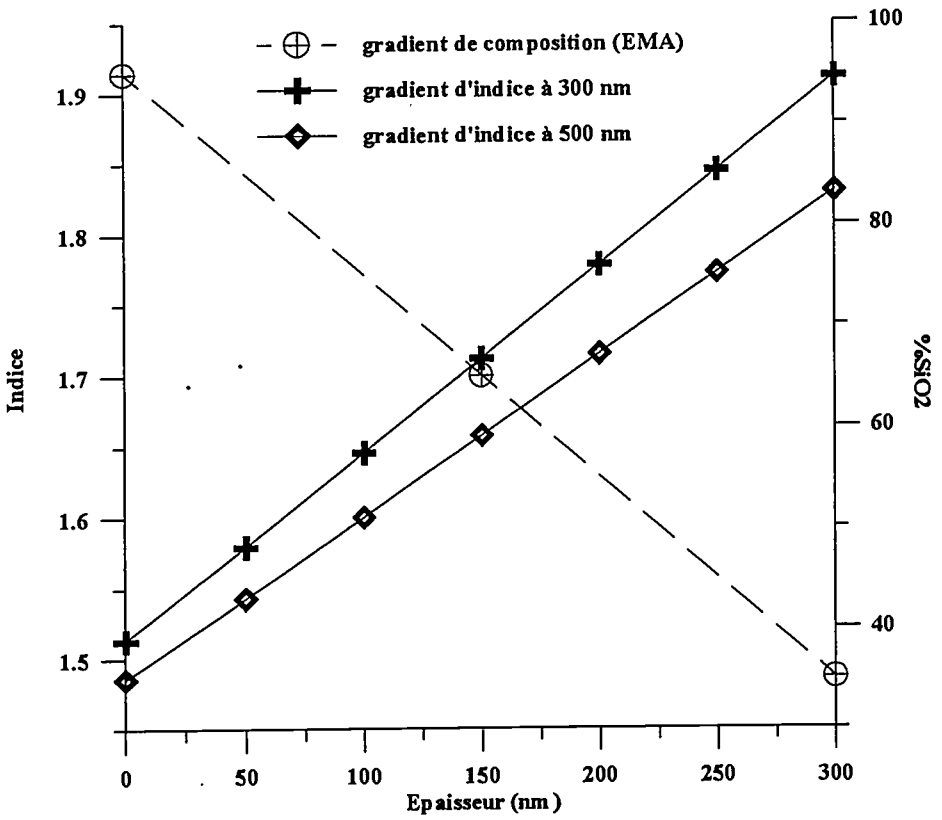


Figure III-15 : Gradient linéaire théorique décroissant de %SiO2 (95% à 35%) d'épaisseur 300nm. Les gradients d'indice équivalents sont calculés pour deux longueurs d'onde (300nm et 500nm)

Dans la suite, le pourcentage de silice (noté $\%SiO_2$) calculé par l'EMA de Bruggeman est considéré comme le paramètre représentatif de l'indice dans la couche. Nous confondrons donc profil d'indice avec profil de composition.

III.3.2.2. Dépôt de film à gradient : mise en oeuvre expérimentale

III.3.2.2.1. Utilisation de l'automate programmable

En connectant l'automate (*Lab-box* : cf. Chapitre I) à un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une liaison RS232, il est possible de programmer à la fois les consignes de débits et d'ouverture des vannes.

III.3.2.2.2. Programmation des débits pour des gradients linéaires

Pour construire les programmes concernant l'élaboration de gradients d'indice linéaires, nous avons fait deux approximations simplificatrices :

- La variation de $\%SiO_2$ est linéaire par morceau entre les points d'étalonnage. Cette approximation est tout à fait raisonnable compte tenu de la forme des courbes de la figure III-11.
- Pour la vitesse dépôt, on choisit de prendre une valeur moyenne entre chaque point d'étalonnage.

Pour chaque profil de concentration, l'épaisseur est exprimée en fonction de %SiO2, puis grâce aux courbes d'étalonnage, en fonction du flux de O_2. La valeur de la vitesse de dépôt permet de convertir l'épaisseur en temps, et ainsi d'exprimer la valeur du flux de O_2 en fonction du temps. Sous cette forme, il est facile de programmer l'évolution de ce flux au cours du dépôt. Pour illustrer, ces étapes nous présentons la démarche dans le cas d'un gradient d'indice décroissant de 300 nm élaboré dans les conditions de la série 2 (figure III-16), correspondant au profil de concentration représenté figure III-14.

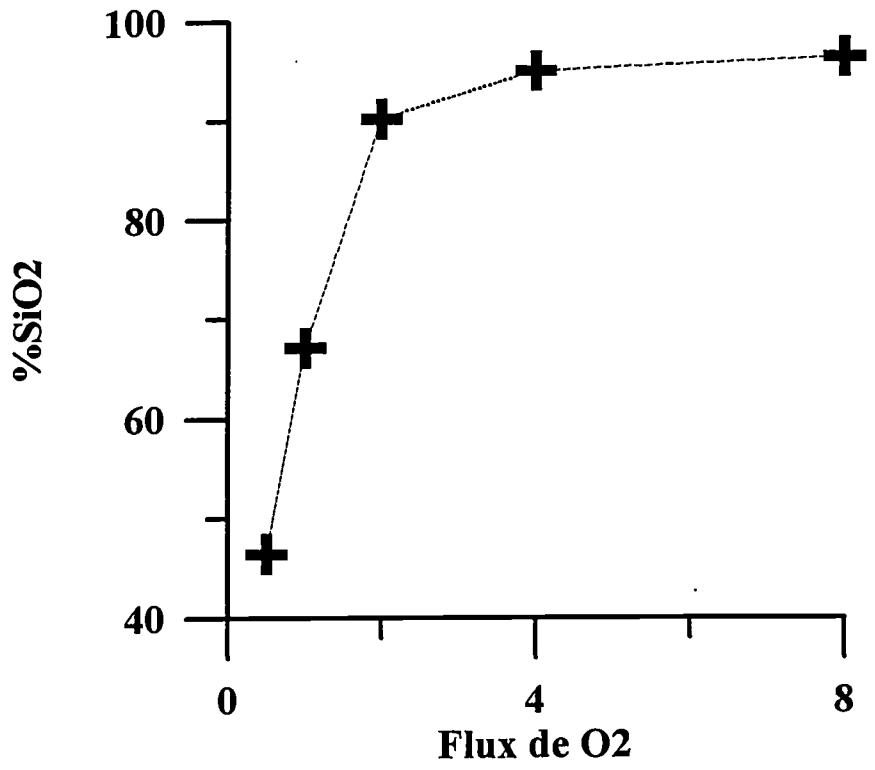


Figure III-16 : %SiO2 en fonction du flux de O_2 pour la série 2

Avec l'hypothèse que la vitesse est constante par morceau dans chaque intervalle de flux, il est possible de convertir l'épaisseur en temps de dépôt et d'obtenir la valeur du flux en fonction du temps (figure III-17).

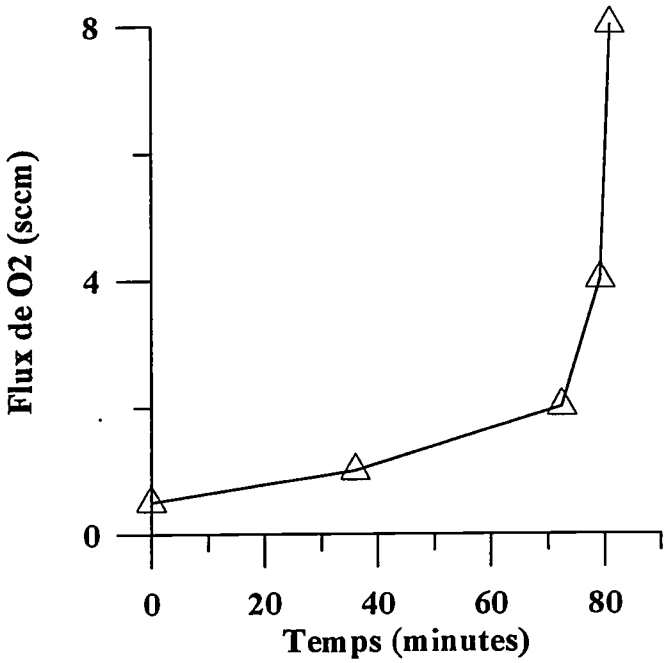


Figure III-17 : Variation du flux d'oxygène en fonction du temps calculé pour un gradient linéaire d'indice décroissant de 300 nm.

Remarque : En choisissant une vitesse de dépôt constante dans chaque intervalle, on effectue une approximation qu'il est possible d'affiner en multipliant le nombre d'intervalle.

La programmation s'effectue à partir de la figure III-17, en imposant un débit d'oxygène linéaire dans chaque intervalle de flux : [0.5;1],[1;2],[2;4],[4;8]. Pour un gradient d'indice décroissant, il suffit de reprendre les résultats en sens inverse et de faire diminuer le flux d'oxygène linéairement. Des calculs similaires ont été effectués pour la série 1 afin d'obtenir des gradients de 300 nm, croissant et décroissant.

III.3.2.3. Dépôt sur substrat de silicium

Des substrats de silicium ont été utilisés pour élaborer des gradients linéaires. La température du substrat a pu être contrôlée par suivi ellipsométrique *in situ* à 398 nm (cf.: chapitre I, figure I-11). Les suivis *in situ* du dépôt se sont déroulés à 340 nm, la longueur d'onde pour laquelle l'indice du silicium est peu dépendant de la température : à cette longueur d'onde, la mesure ellipsométrique n'est pas perturbée par la température.

Les conditions expérimentales sont celles de la série N°1 : T=250°C, Pw = 220W, D= 15 cm, N_2=20 sccm, SiH_4= 4 sccm. L'objectif est de faire des gradients d'indice linéaires croissant et décroissant de 35% à 95% de SiO_2 d'épaisseur 300nm.

Nous avons élaboré deux couches à gradient d'indice: SILIN1 et SILIN2, dont les fractions volumiques de silice sont respectivement croissante et décroissante avec l'épaisseur. Les résultats concernant les dépôts sont résumés dans le tableau III-3.

Gradient	Durée du dépôt	Flux de O2 au début du dépôt	Flux de O2 en fin de dépôt	%SiO2 prévu à l'interface	%SiO2 prévu à la surface	Epaisseur prévue	Profil du gradient de %SiO2
SILIN1	1h29min	0.5 sccm	6 sccm	35%	95%	300nm	
SILIN2	1h29min	6 sccm	0.5 sccm	95%	35%	300nm	

Tableau III-3

III.3.2.4. Dépôt sur substrat de verre

Nous avons déposé une couche à gradient d'indice linéaire sur du verre dans les conditions expérimentales de la série 2 (tableau III-2): T = 200°C, Pw = 220W, D=15 cm, N_2=20sccm, SiH_4= 4sccm. La face arrière du substrat est dépolie afin de pouvoir considérer le verre, pour l'ellipsométrie, comme un milieu semi-infini. Le contrôle de la température sur verre n'est pas possible par ellipsométrie : les valeurs de Ψ et Δ sont insensibles aux variations de température. Nous avons attendu que l'équilibre thermique s'établisse entre la surface de l'échantillon et le porte échantillon. Le substrat étant épais (2mm) et le verre étant mauvais conducteur thermique, il est difficile de contrôler la température de surface de l'échantillon.

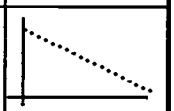
Gradient	Durée du dépôt	Flux de O2 au début du dépôt	Flux de O2 en fin de dépôt	%SiO_2 prévu à l'interface	% SiO_2 prévu à la surface	Epaisseur prévue	Profil de %SiO2
LIN1	1h22min	8 sccm	0.5 sccm	96%	46.5%	300 nm	

Tableau III-4

III.3.3. Profil parabolique

III.3.3.1. Présentation

Pour tester la flexibilité de la méthode, nous avons cherché à réaliser un gradient d'indice parabolique. L'épaisseur est fixée à 300 nm : le profil d'indice présente un maximum à 100 nm. A 300. nm, l'indice atteint la valeur minimale permise par les conditions expérimentales. Le profil d'indice est ainsi parfaitement défini.

La figure III-18 représente la variation de %SiO2 dans la couche ainsi que les profils d'indice correspondant à 300 nm et 500 nm. L'équation de la parabole donnant %SiO2 en fonction de l'épaisseur E est donnée par la relation suivante :

$$\%SiO_2 = 58.2 - 0.24 * E + 0.0122 * E^2 \qquad \text{Eq III-2}$$

La démarche est la même que pour les gradients linéaires : il faut obtenir la variation du flux de O_2 en fonction du temps. Nous avons choisi de faire les mêmes approximations :

- Variation de %SiO2 linéaire entre deux point d'étalonnage.
- Vitesse constante par morceau, égale à la vitesse moyenne entre deux points étalonnage.

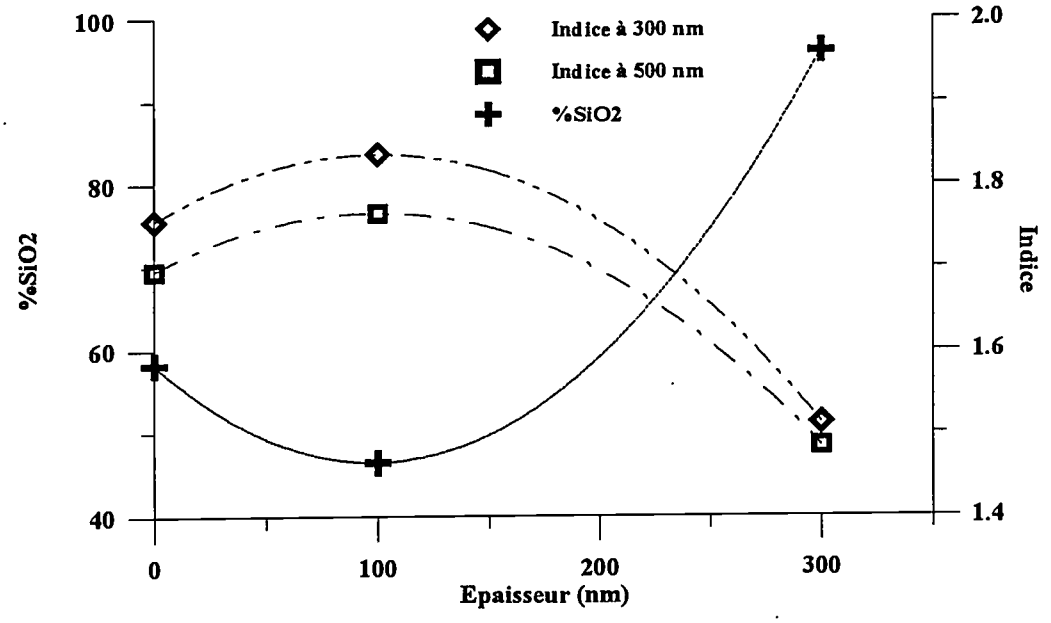


Figure III-18 : Gradient à profil parabolique

Il suffit alors de considérer l'équation pour chaque intervalle de flux : [0.5;1],[1;2],[2;4].

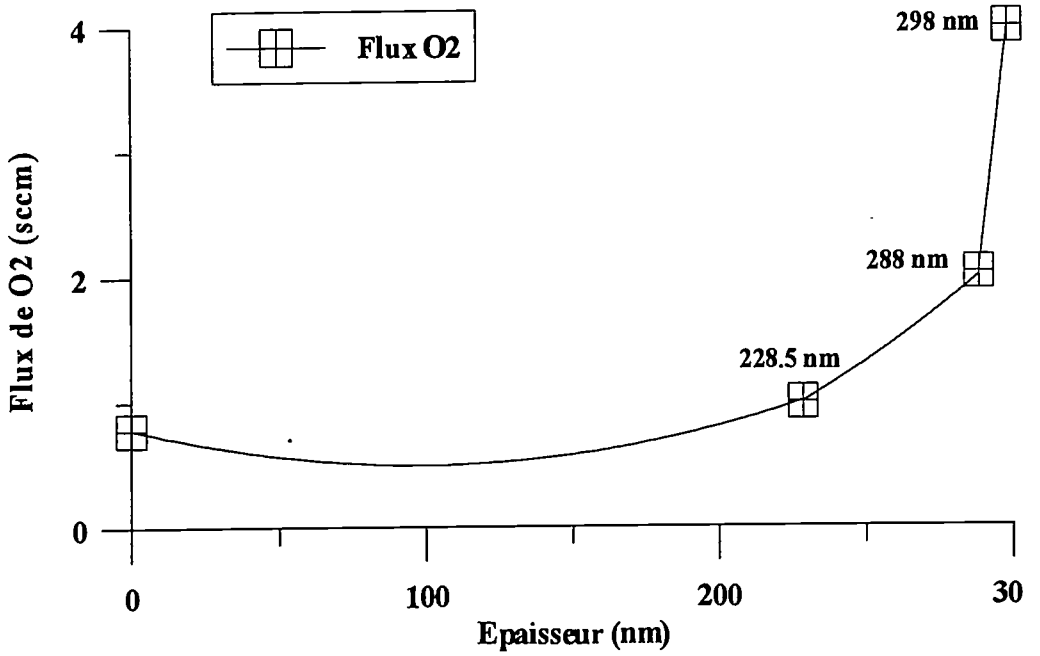


Figure III-19 : Variation du flux de O2 pour le profil de gradient défini figure III-18

Entre 0 nm et 228.5 nm, le flux varie de 0.8 sccm à 1 sccm, en passant par 0.5 sccm.

il est possible de calculer l'épaisseur en fonction du temps et donc, la variation du flux en fonction du temps (figure III-20) . La variation parabolique du flux en fonction du temps est ensuite programmée.

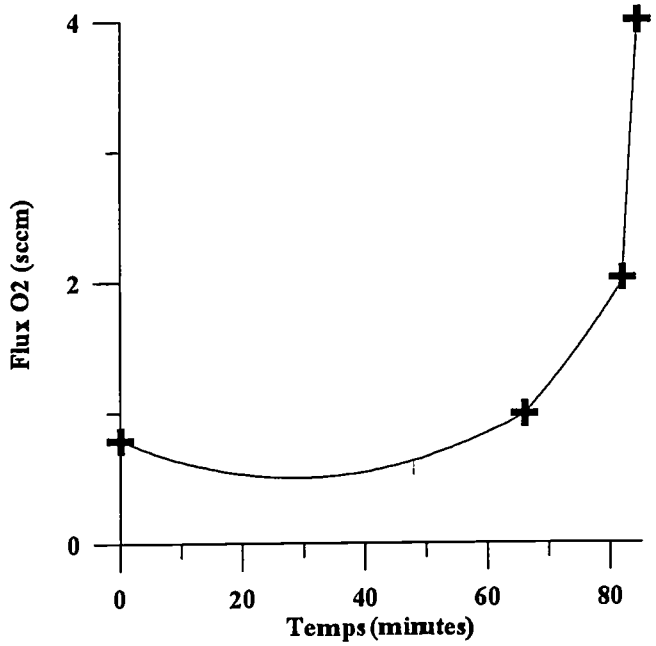


Figure III-20 : Flux d'oxygène en fonction du temps pour le gradient parabolique

III.3.3.2. Elaboration

Le gradient est déposé sur du verre comme pour le gradient LIN1. Le tableau III-5 donne le récapitulatif du dépôt.

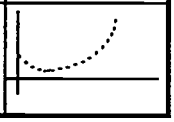
Gradient	Durée du dépôt	Flux de O2 au début du dépôt	Flux de O2 en fin de dépôt	%SiO2 à l'interface	%SiO2 à la surface	Epaisseur prévue	Profil de %SiO2
PARA	1h 26min	0.8 sccm	8sccm	58%	95%	300nm	

Tableau III-5

III.3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de fabriquer par PECVD-ECR des films de profil définis. Les couches à gradient ont été élaborées sur silicium et sur verre. Le contrôle du débit d'oxygène se fait à partir de la programmation d'un micro-ordinateur. Il est assez facile de multiplier les étapes du programme pour tenir plus rigoureusement compte de la vitesse de dépôt. la flexibilité du système permet aussi la réalisation de profils d'indice plus compliqués, dans la plage d'indice que permet les matériaux.

Pour valider cette méthode de dépôt, il est nécessaire de pouvoir caractériser ces gradients afin de les comparer aux gradients nominaux. C'est l'objet du dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A.E.T. KUIPER, S.W. KOO, F.H.P.M. HABRAKEN et Y. TAMMINGA, « Deposition and composition of silicon oxynitride films », *J. Vac. Sci. Technol.* B, vol. 1(1), p. 62-66, 1983.

[2] J. CAMPMANY, A. CANILLAS, J.L. ANDUJAR, J. COSTA et E. BERTRAN, « Study of thin films of transparent electronic materials by phase-modulated spectroellipsometry », *Thin Solids Films,* vol. 233, p. 223-226,1993.

[3] S. DZIOBA et R. ROUISINA, « Dielectric thin film deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition for optoelectronics », *J. Vac. Sci. Technol.* B, vol. 12(1), p. 433-439, 1994.

[4] C.M.M. DENISSE, K.Z. TROOST, F.H.P.M. HABRAKEN, W.F. VAN DER WEG, M. HENDRIKS, « Annealing of plasma silicon oxynitride films », », *J. Appl. Phys.*, vol. 60(7), p. 2543-2547, 1986.

[5] J. VIARD, « Caractérisation de couches minces d'oxynitrures élaborées par PECVD », Thèse, Université de Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, Février 1996

[6] T. BAAK, « Silicon Oxynitride; a materialfor GRIN optics », *Applied Optics,* vol. 21(6), p. 1069-1072, 1982.

[7] M. LUTTMAN, « Ellipsométrie spectroscopique à angle variable. Applications à l'étude des propriétés optiques de semi-conducteurs II-VI et à la caractérisation de couches à gradient d'indice », *Thèse,* Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 13 décembre 1994.

[8] P.G. SNYDER, Y.M. XIONG, J.A. WOOLAM, G.A. AL-JUMAILY et F.J. GAGLIARDI, « Graded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol.* A, vol. 10(4), p. 1462-1466, 1992.

[9] L. ORTEGA, « Caractérisation par rayons X des isolants amorphes d'oxynitrures de silicium $SiO_xN_yH_z$ préparés en couches minces par P.E.C.V.D.. », *Thèse,* Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 25 octobre 1993.

[10] D.E. ASPNES and J.B.THEETEN, « Dielectric function of Si-SiO_2 and Si-Si_3N_4 mixtures », *J.Appl. Phys.* **50**(7), July 1979

IV. CARACTERISATION DES COUCHES A GRADIENT D'INDICE

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les techniques de dépôt permettent d'élaborer des films à profils d'indice nominaux assez compliqués. Il s'agit à présent de disposer de techniques de caractérisation fiables et si possible non-destructrices connaître le profil réel de la couche. La caractérisation des couches à gradient d'indice est un problème difficile et c'est pourquoi nous avons choisi des profils d'indice simples pour mettre au point une méthode de caractérisation. Dans cette étude, nous avons surtout développé l'analyse ellipsométrique spectroscopique. L'exploitation de l'ellipsométrie *in situ* est plus délicate car le modèle est complexe : elle nécessiterait une étude à part entière. Nous avons néanmoins tiré parti des mesures ellipsométriques effectuées pendant les dépôts des couches.
Nous présentons ici les résultats de caractérisation obtenus sur les couches à gradients décrites au chapitre III.

IV.1. Introduction

Deux grandes familles de techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour l'analyse des couches à gradient d'indice : les techniques fondées sur l'analyse atomique du matériau comme la spectrostroscopie d'électrons Auger (AES) ou l'analyse SIMS[1] et les techniques de caractérisation optique : la spectroréflectométrie (SR) [1],[2],[3] et l'ellipsométrie [4].[5].

[1] Secondray Ion mass spectroscpoy

L'AES sert à étudier la composition chimique des matériaux . Elle permet de mesurer jusqu'à une profondeur de quelques nanomètres, le spectre des électrons Auger des atomes de la surface soumise à un bombardement d'électrons de grande énergie. Ce spectre permet d'obtenir la composition chimique de la surface. Pour étudier un profil de composition en profondeur, on abrase progressivement la surface à l'aide d'un faisceau d'ions. Le problème majeur de cette technique provient de l'interaction des ions incidents avec le matériau ce qui perturbe le spectre Auger de l'échantillon étudié. Par exemple, une interface abrupte entre deux matériaux peut paraître progressive par analyse Auger. Ceci peut conduire à des imprécisions lorsqu'on étudie des profils d'indice [6]. La spectroscopie de masse d'électrons secondaires (SIMS) est basée sur l'analyse des ions secondaires émis lors de l'abrasion de la surface d'un échantillon par des ions primaires de quelques keV[7]. Jusqu'à présent, peu de résultats fiables sur les couches à gradient ont été obtenus avec cette méthode [5]. L'inconvénient de ces méthodes est leur caractère destructif.

La spectroréflectométrie en incidence normale est très utilisée pour la caractérisation des couches pour l'optique. Nous l'avons utilisée pour caractériser les miroirs de Bragg (Chapitre II). Cette méthode ne mesure cependant qu'un paramètre à chaque longueur d'onde, il est donc difficile de remonter au profil d'indice .

Dans cette étude nous avons testé la possibilité d'utiliser la spectroellipsométrie pour la caractérisation des couches à gradient. Notre objectif est de tester la validité de cette méthode à partir de l'analyse d'un ensemble fini d'échantillons de profils d'indice simples. Nous avons utilisé deux approches différentes pour étudier nos échantillons : La gravure chimique et le suivi ellipsométrique *in situ*. La gravure est une méthode très utilisée pour vérifier l'homogénéité des couches minces : une vitesse de gravure constante est un excellent indicateur de l'homogénéité de composition d'un matériau. Dans notre cas, la gravure nous a permis d'analyser le profil d'indice en profondeur. L'ellipsométrie *in situ* a été utilisée très simplement en comparant la trajectoire de Ψ et Δ avec le modèle calculé par spectroellipsométrie.

Dans un premier temps, le procédé expérimental est décrit. Les résultats obtenus sur les gradients d'indice que nous avons décrits dans le chapitre III sont ensuite présentés et discutés.

IV.2.Procédé expérimental

IV.2.1. Ellipsométrie Spectroscopique

Pour un gradient, les expressions des formules ellipsométriques ne permettent pas, sauf dans des cas simples [8], de calculer directement les valeurs de Ψ et Δ à partir de la fonction de l'indice avec l'épaisseur. Pour modéliser le profil d'indice, la méthode la plus simple consiste à discrétiser le film en sous-couches.

IV.2.1.1. Discrétisation

Une fois la couche discrétisée, calculer Ψ et Δ se fait en utilisant soit la méthode ellipsométrique décrite pour un multicouches, soit la méthode des matrices caractéristiques. Les deux méthodes sont équivalentes. Néanmoins, nous avons vu au chapitre II que le temps de calcul est plus important pour la méthode ellipsométrique. Nous avons donc utilisé ici la méthode des matrices caractéristiques.

Le gradient est discrétisé en sous-couches de même épaisseur et d'indice constant égal à l'indice en milieu de sous-couche. La figure IV-1 représente la discrétisation d'un gradient linéaire d'indice croissant en dix sous-couches pour une couche de 200 nm.

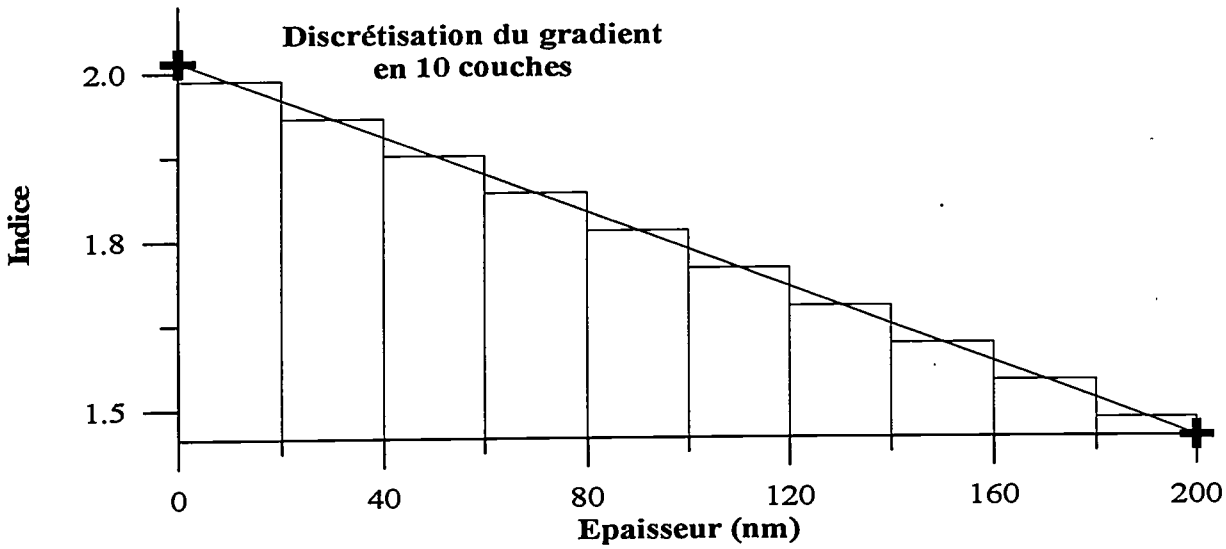


Figure IV-1 : Gradient linéaire croissant de 200 nm discrétisés en 10 couches.

Dans ce cas, chaque couche mesure 20 nm et la différence d'indice entre deux couches consécutives est de d'environ 0.025. Pour examiner le rôle du pas de discrétisation, nous avons choisi le profil de la figure IV-1 et effectué le calcul du spectre ellipsométrique pour une discrétisation de 2, 5 et 10 couches.

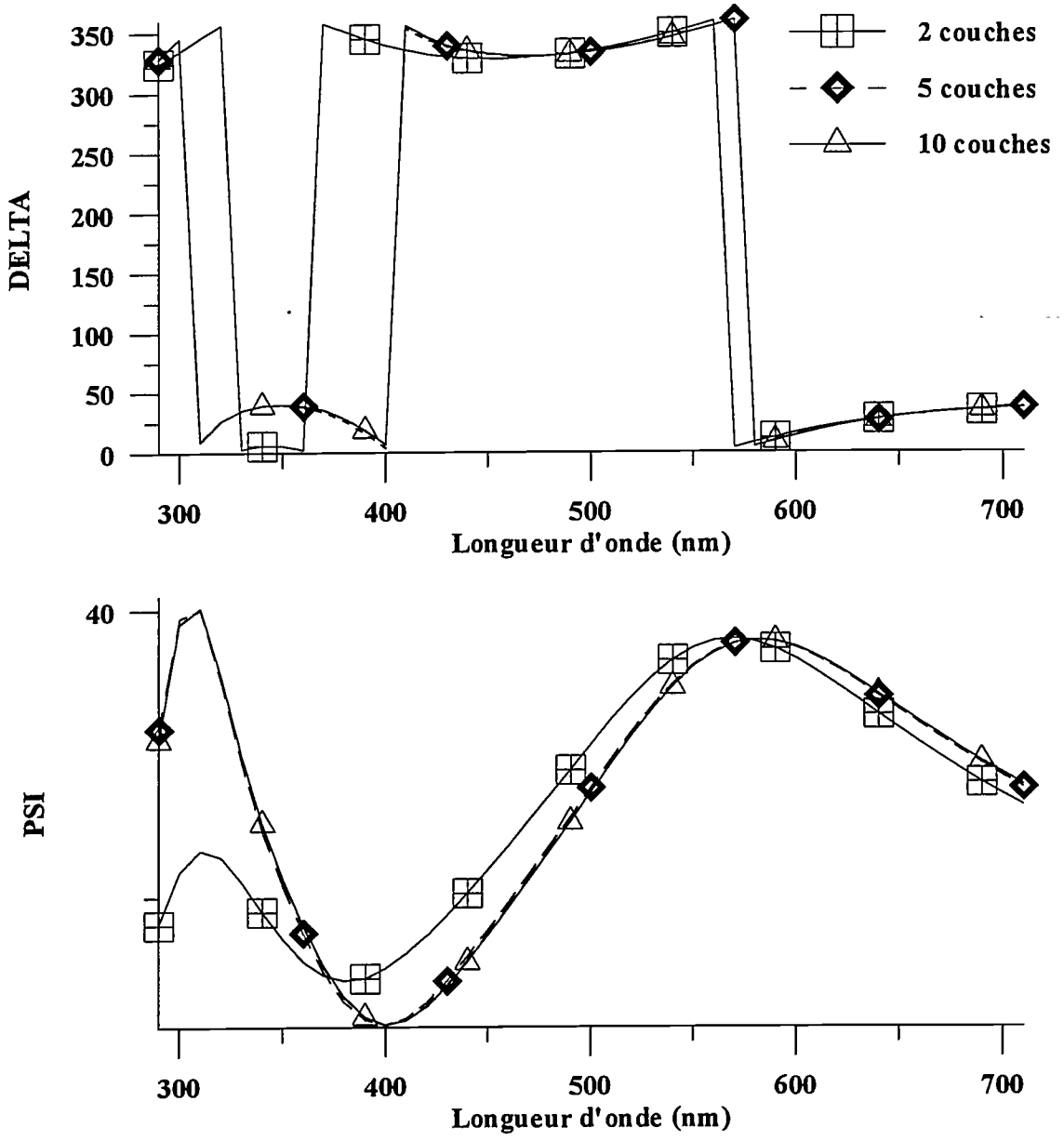


Figure IV-2 : Influence du nombre de sous couches sur les valeurs de Ψ et Δ pour un profil linéaire.

On remarque qu'à partir de 5 couches les spectres de Ψ et Δ convergent déjà.

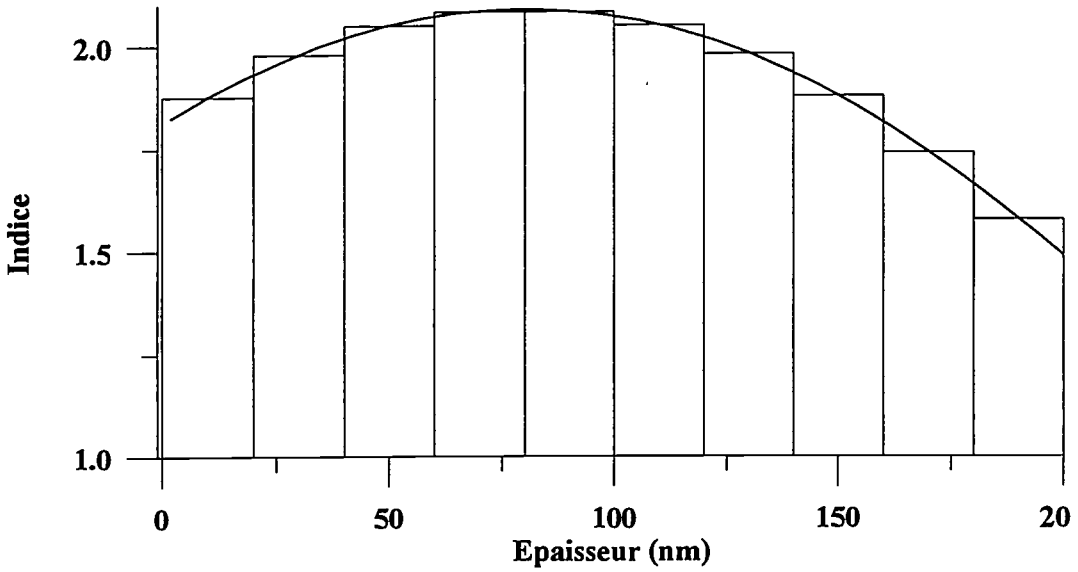


Figure IV-3 : Discrétisation en 10 couches d'un gradient parabolique

Le pas de discrétisation dépend de la forme du profil d'indice. Examinons le cas du profil parabolique illustré figure IV-3. Les calculs de Ψ et Δ sont effectués pour des discrétisations de 5, 10 , 50 et 100 couches. Les spectres pour 50 et 100 couches sont identiques. La figure IV-4 illustre les résultats.

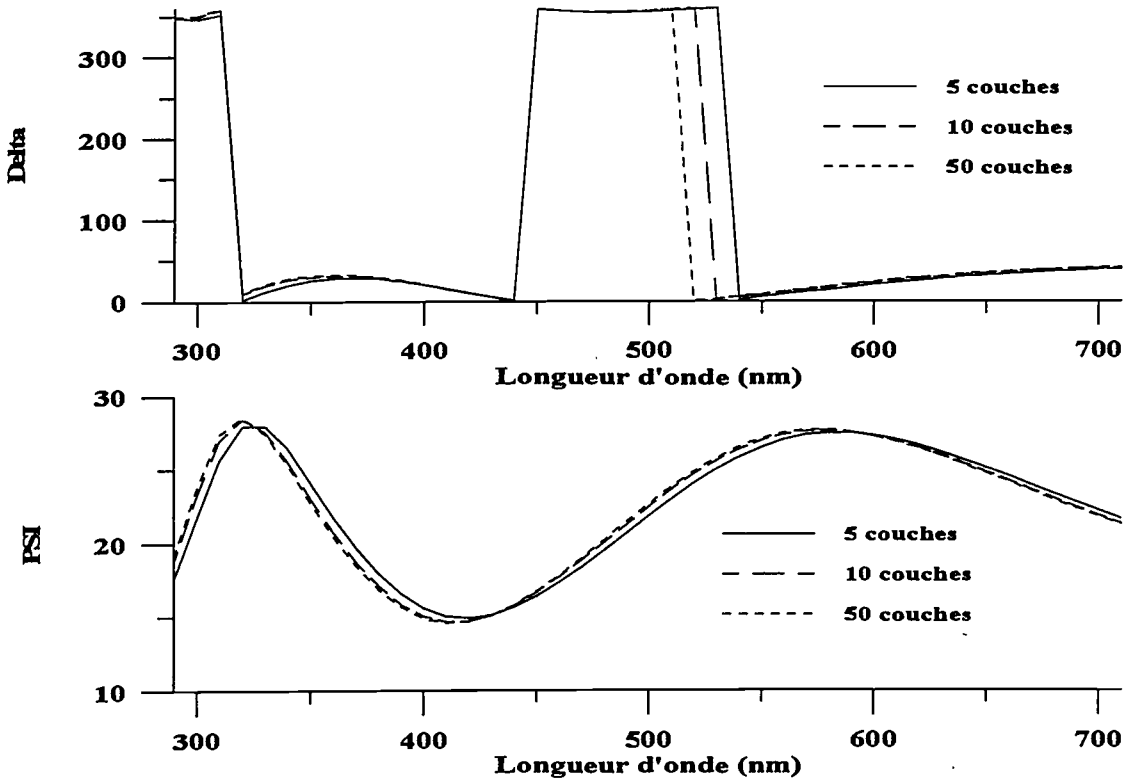


Figure IV-4 : : Influence du nombre de sous couches sur les valeurs de Ψ et Δ pour un profil parabolique.

Pour le profil parabolique, un pas plus fin est nécessaire pour la discrétisation. Plus le profil est compliqué, plus le pas sera fin. Néanmoins, pour des profils relativement simples, on constate que le calcul converge rapidement.

IV.2.1.2.Modélisation

Pour modéliser le profil d'indice, nous avons choisi de considérer la concentration de SiO_2 dans SiO_xN_y en fonction de l'épaisseur. L'étude préalable effectuée sur les oxynitrures homogènes a permis de vérifier que l'EMA de Bruggeman, reliant les concentrations de SiO_2 et Si_3N_4 à l'indice, était correcte. A partir de ce constat, nous décrivons le profil par une fonction de la fraction volumique de la silice (%SiO2) en fonction de l'épaisseur. Pour décrire le gradient, nous avons utilisé plusieurs modèles:

- Profil utilisé pour les **fibres optiques**. C'est un modèle qui définit le gradient en fonction de l'épaisseur (E), de la concentration de départ ($\%SiO_{2d}$) et l'indice de fin ($\%SiO_{2f}$) du gradient. Le profil est fixé par le paramètre de forme α. La variation de la concentration est décrite par la formule:

$$.\%SiO_2(x) = \%SiO_{2_d} - (\%SiO_{2_f} - \%SiO_{2_d})\left(\frac{x}{E}\right)^{\alpha} \qquad \textbf{Eq IV-1}$$

La régression s'effectue sur la fraction volumique de silice de départ, sur la fraction de silice d'arrivée, sur l'épaisseur et sur α.

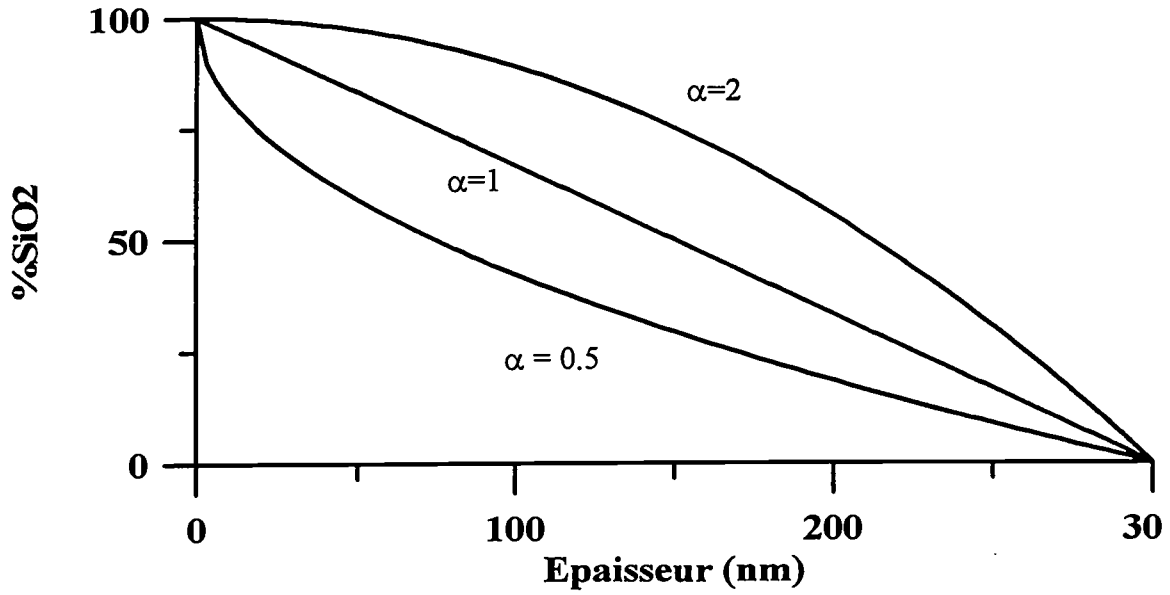


Figure IV-5 : Profil fibre optique. Si α=1, le profil est linéaire.

- **Profil Gaussien.** La variation de concentration dépend de la concentration de départ SiO_{2d}, de la concentration de fin SiO_{2f} et de l'épaisseur E. La forme du gradient est alors parfaitement définie:

$$\%SiO_2(x) = \%SiO_{2d} + (\%SiO_{2f} - \%SiO_{2d})\, e^{-\left(\frac{2x}{E}\right)^2} \qquad \textbf{Eq IV-2}$$

Comme précédemment, la minimisation se fait sur la concentration initiale et finale de SiO_2 et sur l'épaisseur.

L'avantage de ces deux profils est que la minimisation porte sur peu de paramètres (quatre au maximum). En contre partie, la forme du profil est relativement limitée ce qui restreint le champ des profils possibles lors de la caractérisation.

- **Profil polynomial** : La loi de concentration dans le gradient est décrite par un polynôme d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 5. La régression s'effectue sur l'épaisseur, les concentrations de départ et de fin du gradient et les coefficients de degré 1 à n-1. Par exemple si le profil est modélisé par le polynôme de degré 3 :

$$\%SiO2(X) = \%SiO2_d + \alpha X + \beta X^2 + \frac{(\%SiO2_f - \%SiO2_d - \alpha E - \beta E^2)}{E^3} X^3 \qquad \textbf{Eq IV-3}$$

la régression s'effectuera sur E, $\%SiO_{2d}$, SiO_{2f}, α etβ.

L'avantage de ce modèle est de pouvoir caractériser des profils d'indice de formes quelconques. On peut cependant craindre que la corrélation entre les paramètres rende la méthode instable lorsque le nombre de variables à ajuster devient grand.

IV.2.1.3.Minimisation

Les spectres ellipsométriques des couches à gradient d'indice ont été effectués *ex situ* avec un ellipsomètre à analyseur tournant conçu au laboratoire. [9]. La fonction d'erreur utilisée pour la minimisation est la même que celle définie au chapitre I : la minimisation se fait sur $\tan\Psi$ et $\cos\Delta$.

- Choix de l'angle d'incidence

La sensibilité de la mesure ellipsométrique dépend de l'angle d'incidence. Dans notre étude, nous nous sommes placés au voisinage de l'angle de Brewster du substrat. A cette incidence, la sensibilité des mesures ellispométriques est meilleure.

L'incidence de Brewster du verre est 55.6°. Etant donné la faible réflexivité du verre, la valeur de Ψ devient très faible à cette incidence (Rp<<Rs). En fixant l'angle d'incidence à 65° et en réglant le polariseur à 15°, nous augmentons à la fois la sensibilité des mesures tout en favorisant l'amplitude de l'onde p. De cette manière, on rattrape le déséquilibre entre les intensités des ondes p et s après réflexion.

Pour les mesures sur silicium, nous avons choisi un angle d'incidence égal à 70° proche du pseudo-angle de Brewster du silicium.

IV.2.2. Gravure chimique

IV.2.2.1. Principe

La gravure consiste à diminuer l'épaisseur d'une couche par immersions successives dans une solution d'attaque chimique. Les oxynitrures sont attaqués par une solution de BOE (Buffered Oxiding Etchant). C'est une solution commerciale qui contient de l'acide fluorhydrique. Dans notre étude nous avons utilisé cette solution diluée dans de l'eau déionisée (7ml de BOE pour 71 ml d'eau) pour avoir une solution à 4.2% d'acide fluorhydrique.

Le protocole d'une gravure est illustré ci-dessous :

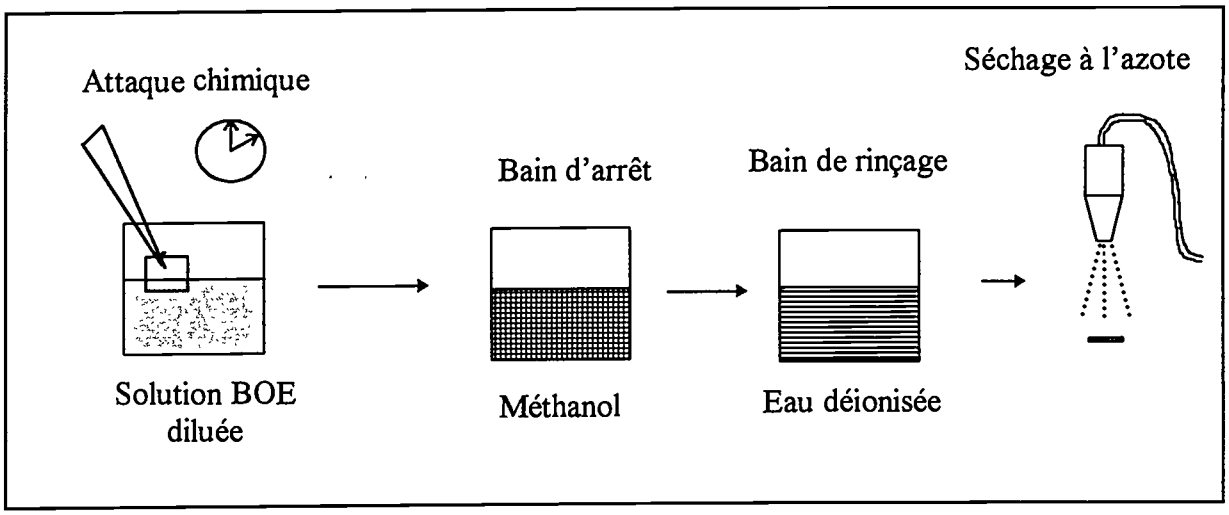


Figure IV-6 : Différentes étapes d'une gravure

L'épaisseur de matériau gravée dépend de la durée de l'attaque chimique et de la concentration de la solution.

IV.2.2.2. Référence

La gravure chimique est une méthode classique pour caractériser les couches minces homogènes. Une mesure ellipsométrique effectuée après chaque gravure permet de déterminer l'épaisseur restante ainsi que l'indice de la couche. On calcule ainsi la vitesse de gravure chimique. Une vitesse constante signifie que le matériau est homogène à l'échelle macroscopique. La vitesse de gravure est aussi très sensible à la concentration de la solution chimique, la température et au vieillissement. C'est pourquoi, parallèlement à l'échantillon étudié, on grave en même temps une référence. Cette référence est un film homogène de silice thermique. La vitesse de gravure de la référence doit en théorie rester constante au cours des gravures successives. Ceci permet de tenir compte des deux phénomènes suivants :

- L'évolution de la solution d'attaque au cours du temps pendant les gravures d'un échantillon (au total de 8 à 10 gravures successives avec la même solution).
- Les légères différences de concentrations entre les solutions d'attaque en fonction de la préparation.

IV.2.2.3.Rugosité

Si la gravure est trop agressive, elle peut entraîner des phénomènes indésirables de microrugosité. La microrugosité mène à des erreurs d'interprétation. Une surface rugueuse se comporte pour la mesure ellipsométrique comme une couche ayant une forte fraction volumique de vide [10].

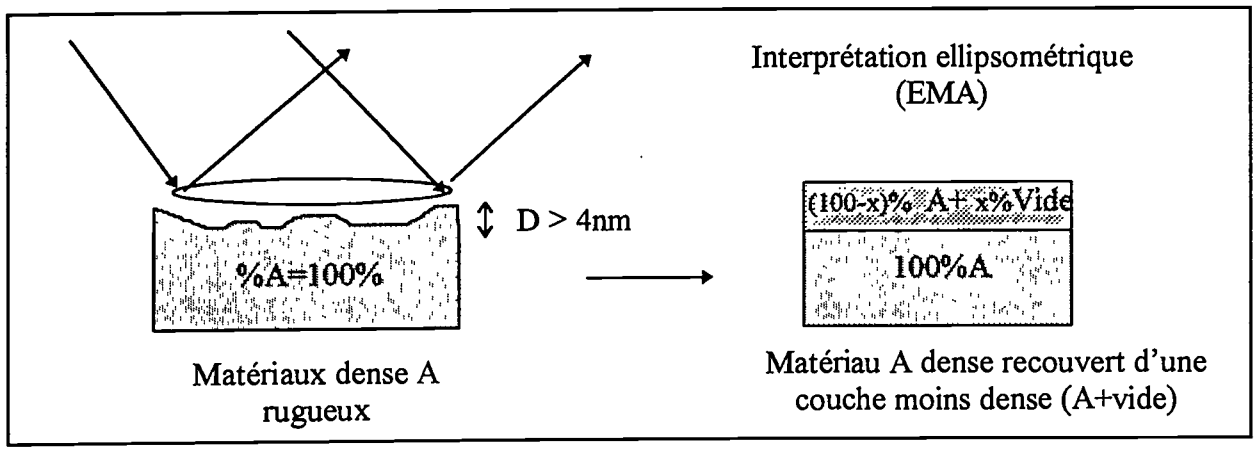


Figure IV-7 : Microrugosité

Ce phénomène peut se révéler problématique quand on étudie des profils d'indice en induisant une valeur faussement basse de l'indice de surface.

Pour contrôler l'état de surface des couches gravées, nous avons effectué des observations avec un microscope à force atomique (AFM) sur les couches à gradient linéaire. Nous avons sélectionné trois échantillons présentant trois états de surface différents :

- un échantillon non gravé de 150 nm
- un échantillon en milieu de gravure (60 nm ont été gravés))
- un échantillon en fin de gravure (épaisseur restante : 7 nm)

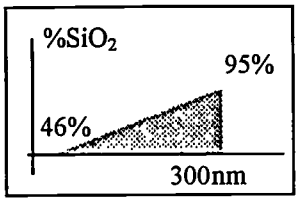
L'analyse des mesures par AFM a montré que les couches à gradient d'indice élaborées par PECVD ECR présentaient une surface **plane** et **très homogène**. La rugosité moyenne mesurée est de 0.52 nm.

Sur l'échantillon en milieu de gravure, on détecte une rugosité moyenne de 0.9 nm. L'aspect de la surface est encore homogène. Sur un échantillon en fin de gravure (7-8 nm), la rugosité moyenne est de 1.4 nm. L'échantillon est devenu rugueux en toute fin de gravure. La valeur de pic à vallée atteint 6 nm. Les images AFM sont présentées en annexe. A partir de ces observations nous avons conclu que la gravure n'entraînait pas de rugosité gênante pour les mesures ellipsométriques. Nous avons constaté que nos échantillons conservaient une surface homogène lors des étapes de gravure.

IV.3.Caractérisation des films d'oxynitrure à gradient d'indice par spectroellipsometrie

Dans un premier temps, nous présentons les résultats de la caractérisation des couches à gradient d'indice déposées sur du verre. Les deux couches étudiées sont décrites au chapitre III et ont respectivement un profil linéaire et un profil parabolique. Sur ces échantillons, nous avons utilisé le procédé de gravure décrit précédemment pour obtenir une analyse du profil en profondeur. Nous présentons ensuite les résultats obtenus pour les deux profils d'indice linéaires croissant et décroissant déposés sur du silicium. Nous n'avons pas utilisé de gravure sur ces couches : cette fois, ce sont les valeurs du suivi *insitu* du dépôt qui nous servent à valider l'analyse spectroscopique.

IV.3.1.Gradients sur verre



IV.3.1.1.Gradient Linéaire: LIN1

Le gradient LIN1 est linéaire de concentration croissante en SiO_2. Nous avons d'abord étudié le spectre de l'échantillon brut non gravé. Dans un premier temps, nous avons cherché simplement à modéliser le gradient par une couche homogène. Dans ce cas, 2 paramètres sont libres (l'épaisseur et le pourcentage de silice dans la couche). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-1 et les spectres de LIN1 est comparé avec celui de la couche homogène figure IV-8.

	Epaisseur	%SiO2	Fonction d'erreur
modèle homogène	. 348 nm	62%	$3.7\ 10^{-2}$

Tableau IV-1

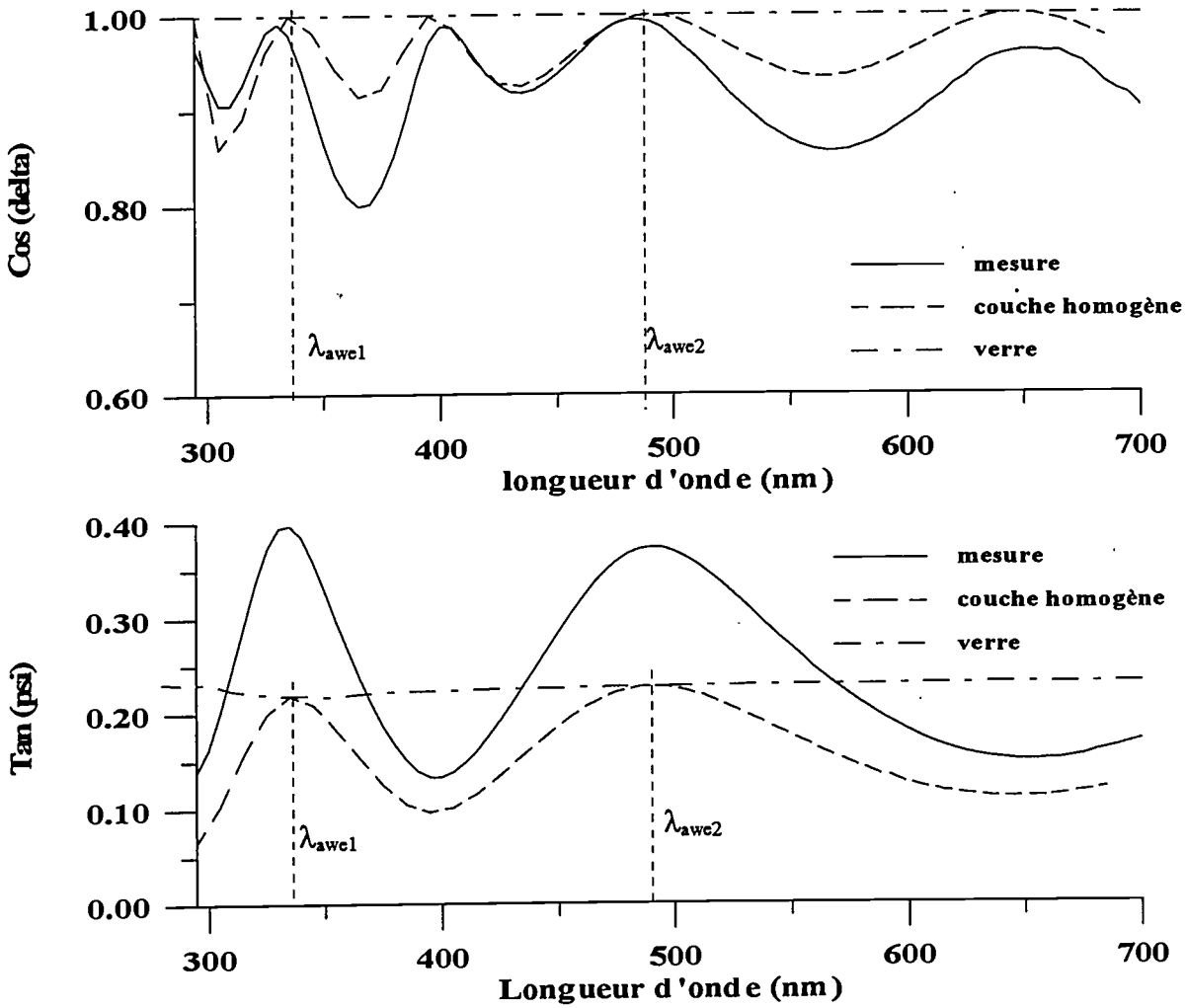


Figure IV-8 : Spectre du gradient LIN1 (traits pleins) comparés au spectre d'une couche homogène de 348 nm (tirets). L'angle d'incidence est 65°.

La figure IV-8 suscite plusieurs commentaires : premièrement les deux spectres présentés sont très différents ce qui montre que, dans ce cas, l'analyse ellipsométrique est très sensible à la présence d'un profil d'indice dans la couche. Deuxièmement, on constate que le spectre de la couche homogène coïncide avec le spectre du substrat pour deux longueurs d'onde. Ce sont des longueurs d'onde AWE utilisables pour contrôler l'épaisseur D = 348 nm de cette couche : $\lambda_{awe1} = 335$ nm et $\lambda_{awe2} = 495$ nm. A ces longueurs d'onde le déphasage β est un multiple de 2π : on peut vérifier avec l'équation II-35 que, pour cette couche, β vaut 6π (k=3) à la longueur d'onde λ_{awe1} et vaut 4π (k=2) à la longueur d'onde λ_{awe2}. Pour le contrôle de l'épaisseur, il faut donc tenir compte de la multiplicité de k (cf. Chapitre II). La couche à gradient d'indice ne possède pas de longueur d'onde AWE : cela peut être pris comme le signe caractéristique de la présence d'un gradient.

L'échantillon a été gravé 5 fois et après chaque gravure un spectre ellipsométrique est effectué. Nous avons effectué des minimisations sur tous ces spectres en utilisant un modèle de gradient linéaire. Nous modélisons la variation de la composition de la couche par un polynôme de degré 1. Dans ce modèle, trois paramètres sont libres:

- L'épaisseur
- La valeur du pourcentage de silice en surface
- la valeur du pourcentage de silice à l'interface

La pente du gradient est automatiquement donnée par l'ajustement des trois paramètres précédents. Les valeurs initiales de la minimisation sont les paramètres nominaux du gradient:

- Epaisseur égale à 300 nm
- %SiO2 de surface égal à 95%
- %SiO2 à l'interface égal à 46%

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-2. On constate que le modèle linéaire fournit de bons résultats. La fonction d'erreur gagne un facteur 10 par rapport à l'analyse faite avec le modèle homogène. Le modèle polynomial de degré deux n'apporte pas d'amélioration. Le pourcentage de SiO_2 à l'interface est identique à chaque stade de la gravure qui permet de penser que la minimisation est correcte.

LIN1	Temps de gravure (min)	Epaisseur (nm)	%SiO2 surface	%SiO2 interface	Pente (%/nm) x10^2	Fonction d'erreur
BRUT	0	365	94.3%	49.8%	0.12	3.7 10^{-3}
1ère gravure	1	323.4	90.13%	50.9%	0.12	6.7 10^{-3}
2ème gravure	2	290.3	86.1%	49.9%	0.12	4.21 10^{-3}
3ème gravure	3.5	245.82	84.4%	50.6%	0.13	3.45 10^{-3}
4ème gravure	5.8	180.31	72.46	49.2%	0.12	2.8 10^{-3}
5ème gravure	7.75	121	69.3%	50.02%	0.16	5.4 10^{-3}

Tableau IV-2

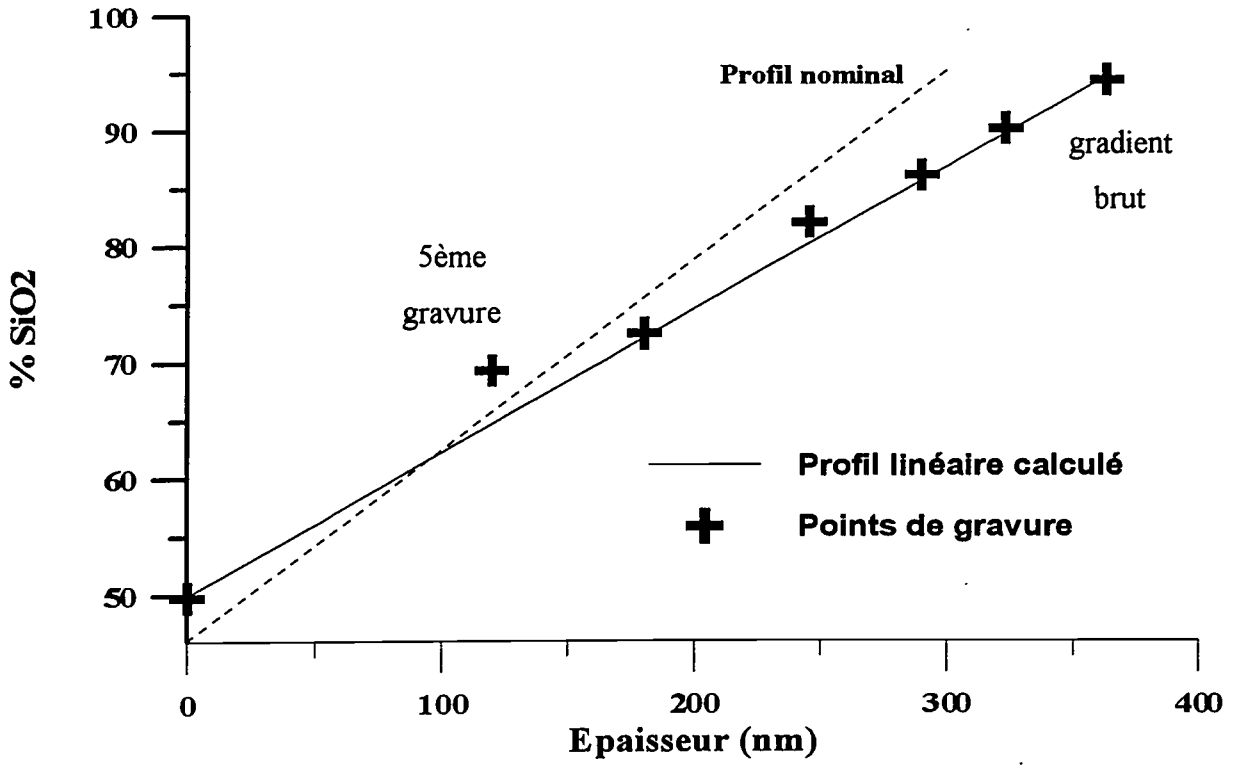


Figure IV-9 : Les pourcentages de SiO_2 en surface sont représentés pour chaque point de gravure. Le profil de d'indice calculé sur le gradient brut est représenté en trait

La figure IV-9 représente les valeurs du pourcentage de SiO_2 et le profil déterminé par les résultats de la minimisation sur le gradient brut. Les résultats obtenus avec la gravure permettent de conclure que le profil d'indice, calculé à partir du spectre de LIN1 non-gravé, est le profil réel de la couche. La figure IV-10 illustre l'accord entre le spectre du gradient brut avec le spectre calculé par la minimisation. On constate que l'accord des spectres de tanΨ est bien meilleur que celui des spectres de cos Δ. Cela provient essentiellement des erreurs de mesure de l'ellipsomètre au voisinage de Δ=180°. C'est un problème de précision inhérent aux ellipsomètres à analyseur tournant.

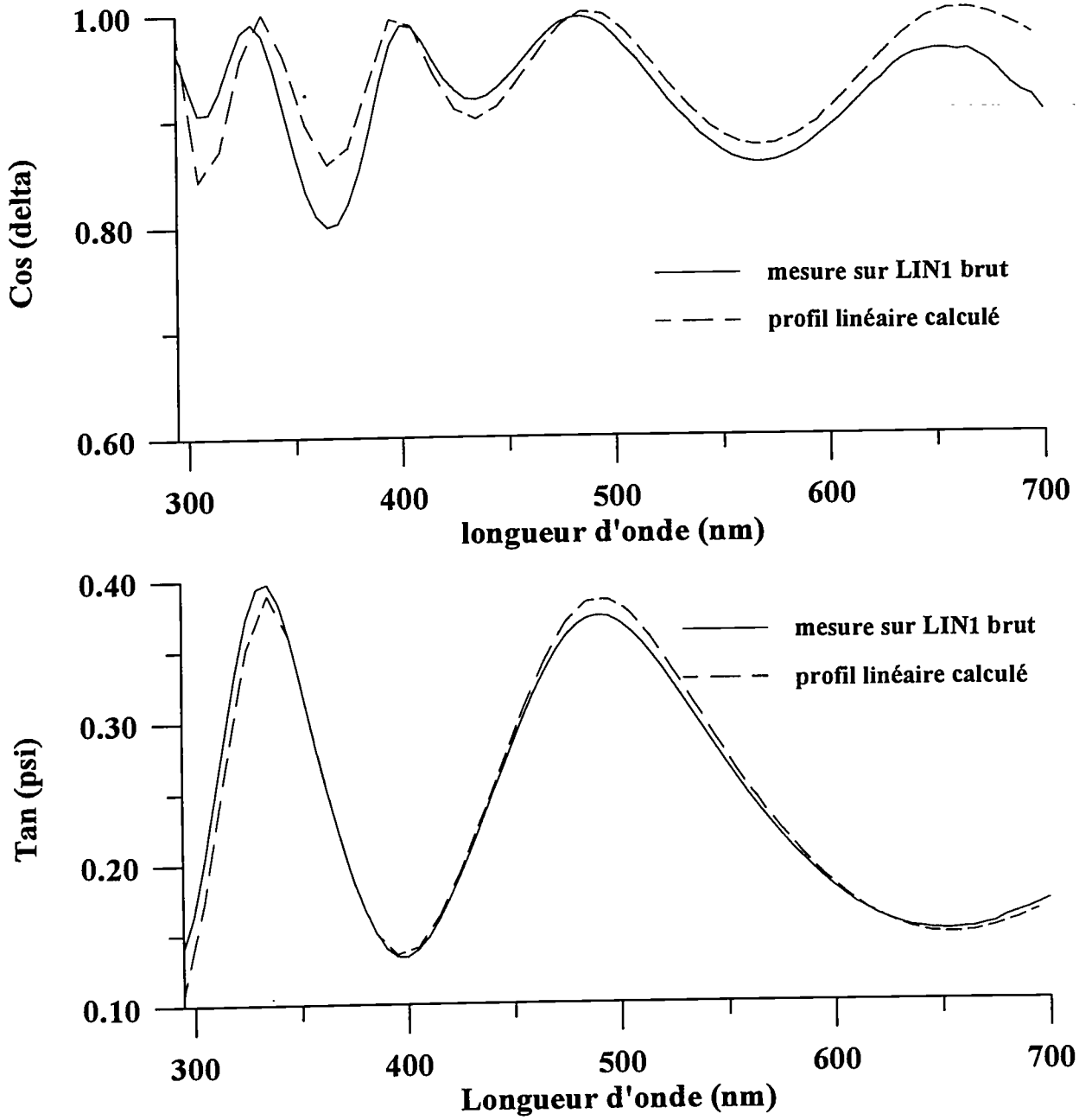


Figure IV-10 : Comparaison entre le spectre brut et le spectre calculé par minimisation

L'analyse ellipsométrique établit que le gradient LIN1 est linéaire. Il est cependant plus épais que le gradient nominal prévu. Nous pensons que cet écart est dû au mauvais contrôle de la température du substrat qu'il est impossible de connaître avec certitude. Au premier ordre, la température influence surtout la vitesse de dépôt (dans ce cas on a environ un facteur 2 entre 250°C et la température ambiante).

On remarque sur la figure IV-9 que le dernier point de gravure (N°5 à d=121 nm) s'éloigne sensiblement du profil d'indice linéaire. Ceci peut s'expliquer par une erreur expérimentale ou par un artefact de mesure dû à la présence d'une couche superficielle de rugosité créée par la gravure. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tenté de modéliser une couche superficielle représentant la rugosité. Le modèle utilisé est représenté figure IV-11.

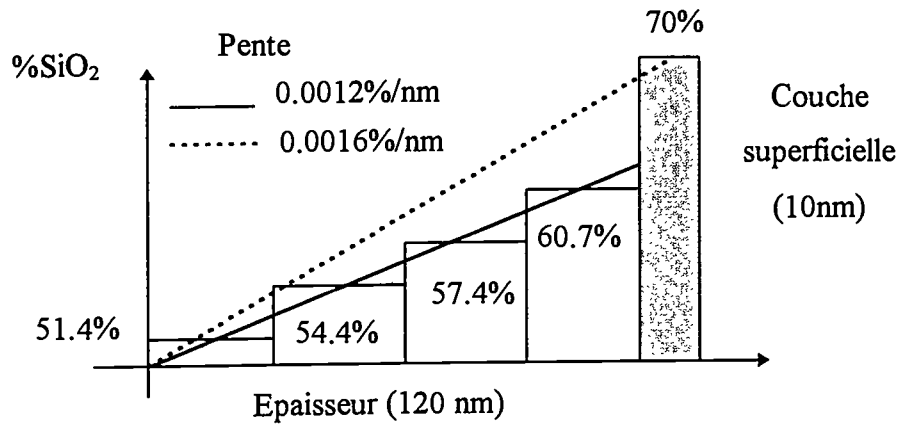


Figure IV-11 : Modèle de profil linéaire recouvert d'une couche de faible indice (trait plein) et résultats de la minimisation (traits pointillés).

Le profil de la couche est fixé pour les 120 premiers nanomètres : il s'agit du profil linéaire obtenu avec les résultats de la minimisation sur le gradient brut (cf figure IV-9). La couche de rugosité est modélisée par une couche homogène. Le résultat de l'ajustement donne pour cette couche 10 nm d'épaisseur avec des pourcentages de silice et de nitrure de 70% et 30% respectivement. La fonction d'erreur obtenue avec ce modèle est 1.3 10^{-3} soit un facteur 5 de mieux que le résultat de la minimisation avec le modèle du profil linéaire. Nous avons comparé figure IV-12 les différents spectres mis en jeu : le spectre expérimental obtenu après la 5ème gravure, le spectre calculé avec un modèle de profil linéaire (tableau IV-2) et le spectre calculé avec le modèle représenté figure IV-11.

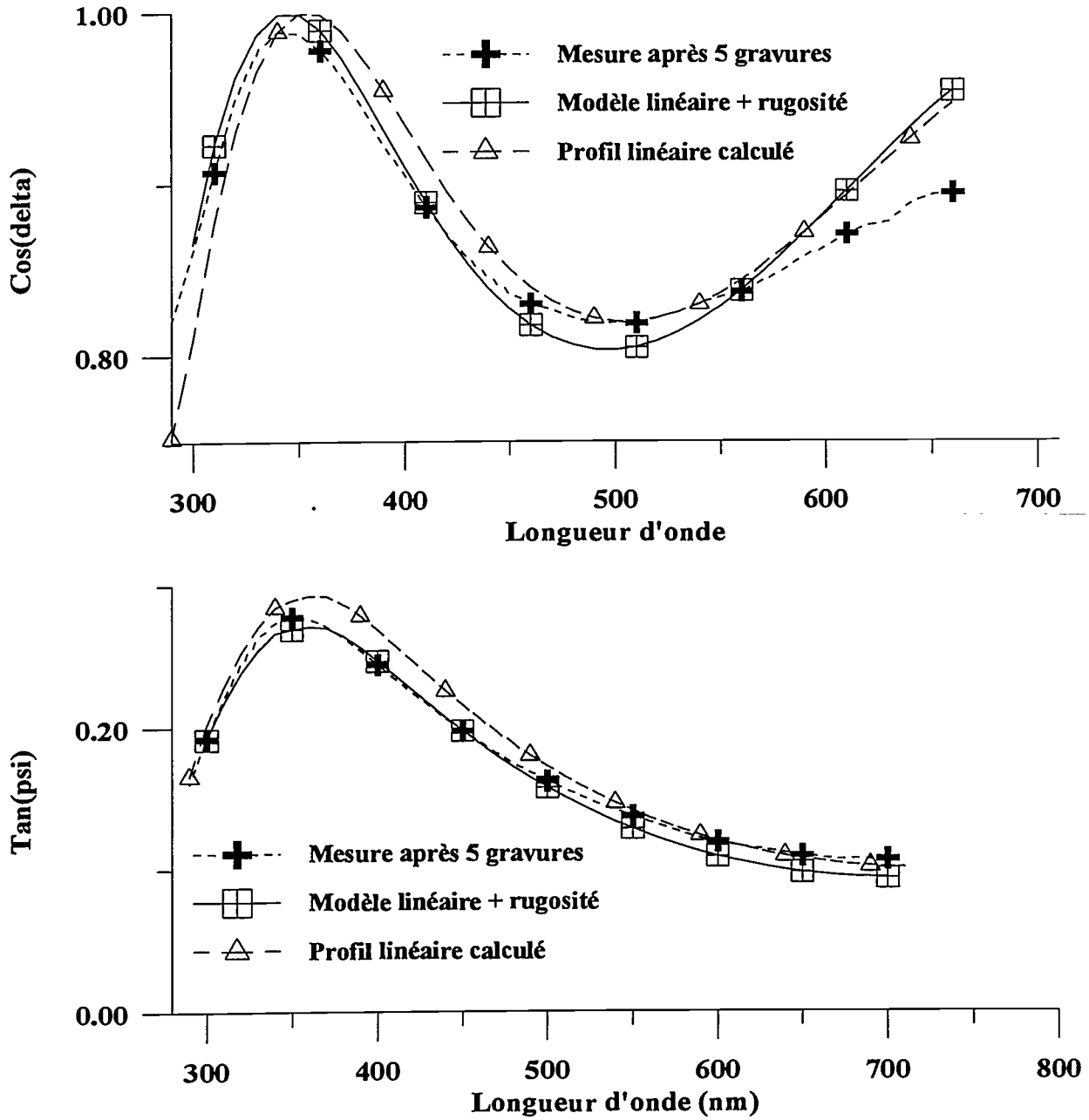


Figure IV-12 : Comparaison entre le spectre expérimental (croix), le spectre calculé par minimisation (triangles : linéaire de 49.9% à 70% de SiO2) et le spectre calculé avec le modèle de la figure IV-14 (carrés).

Le modèle avec rugosité rend donc mieux compte du comportement de tanΨ.

Lorsque l'épaisseur devient faible (<120 nm), on constate que les spectres de tanΨ et cosΔ ne présentent pratiquement plus d'ondulations par rapport au spectre d'un échantillon plus épais (cf. Figure IV-12). La minimisation se fait plus difficilement avec des faibles épaisseurs : les solutions sont sensibles aux valeurs initiales du modèle et la minimisation

converge vers un minimum local. Nous avons constaté qu'en dessous de 100 nm, les résultats des minimisations devenaient peu significatifs.

Vitesse de gravure:

La vitesse de gravure de la couche à gradient n'est pas constante. La vitesse de gravure de la référence de silice thermique a aussi varié (entre 5 et 6 nm/min). Pour exploiter les informations fournies par la vitesse de gravure d'une structure complexe comme un gradient, il faudrait de préférence que la solution d'attaque n'évolue pas. Il faudrait aussi disposer d'un oxynitrure de référence.

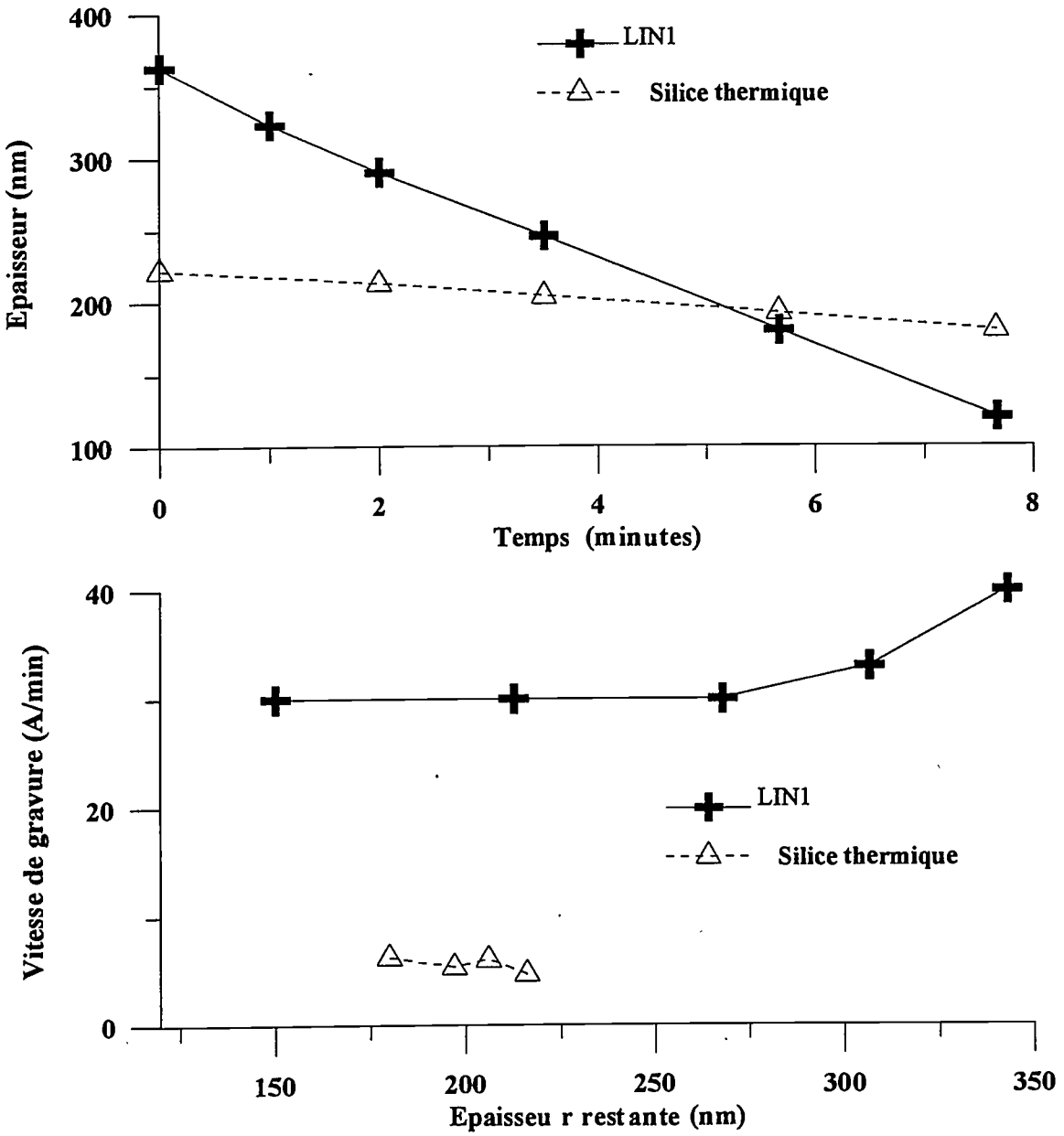
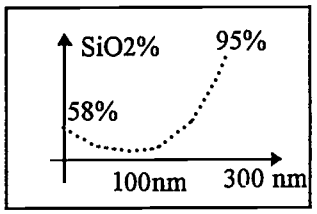


Figure IV-13 : Epaisseur restante en fonction du temps de gravure (haut) et vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur restante (bas).

Conclusion :

L'étude ellipsométrique nous permet de conclure avec certitude que LIN1 est un gradient linéaire. Il ne correspond pas au gradient nominal prévu : il est plus épais. Nous pensons que le dépôt s'est effectué à une température plus basse que prévue. Ce résultat montre bien que le contrôle de la température du verre est un paramètre important.

IV.3.1.2. Gradient parabolique : PARA



Le gradient parabolique a été gravé 8 fois. Les minimisations sont effectuées sur les spectres de l'échantillon gravé en utilisant un modèle de profil parabolique modélisé par un polynôme du deuxième degré. C'est un modèle à 4 paramètres :

- l'épaisseur
- le pourcentage de SiO2 à l'interface
- le pourcentage de SiO2 à la surface
- le coefficient de degré 1 du polynôme.

N°de gravure	Temps de gravure (min)	Epaisseur (nm)	% SiO2 à l'interface	%SiO2 à la surface	Coefficient de degré 1 du polynôme	Fonction d'erreur
Brut	0	345.5	60.59%	92.71%	-0.1910^{-2}	6.310^{-4}
N°1	1 min	308.5	59.8%	81.7%	-0.2110^{-2}	$1.4\ 10^{-3}$
N°2	2.5	259.7	58.5%	68.66%	-0.210^{-2}	1.410^{-3}
N°3	4	210.7	59%	58%	-0.3510^{-2}	1.610^{-3}
N°4	4.75	187.01	59%	53%	-0.4510^{-2}	5.810^{-3}
N°5	5.75	165.96	59%	50.77%	-0.310-2	1.710^{-3}
N°6	6.75	145.12	59%	50.15%	-0.3210^{-2}	1.1410^{-2}
N°7	7.5	120.2	59%	49.19%	-0.1610^{-2}	3.410^{-2}
N°8	8.5	104.4	59%	50.72	-0.2210^{-2}	3.9510^{-3}

Tableau IV-3

Une partie de ces résultats est représentée figure IV-14.

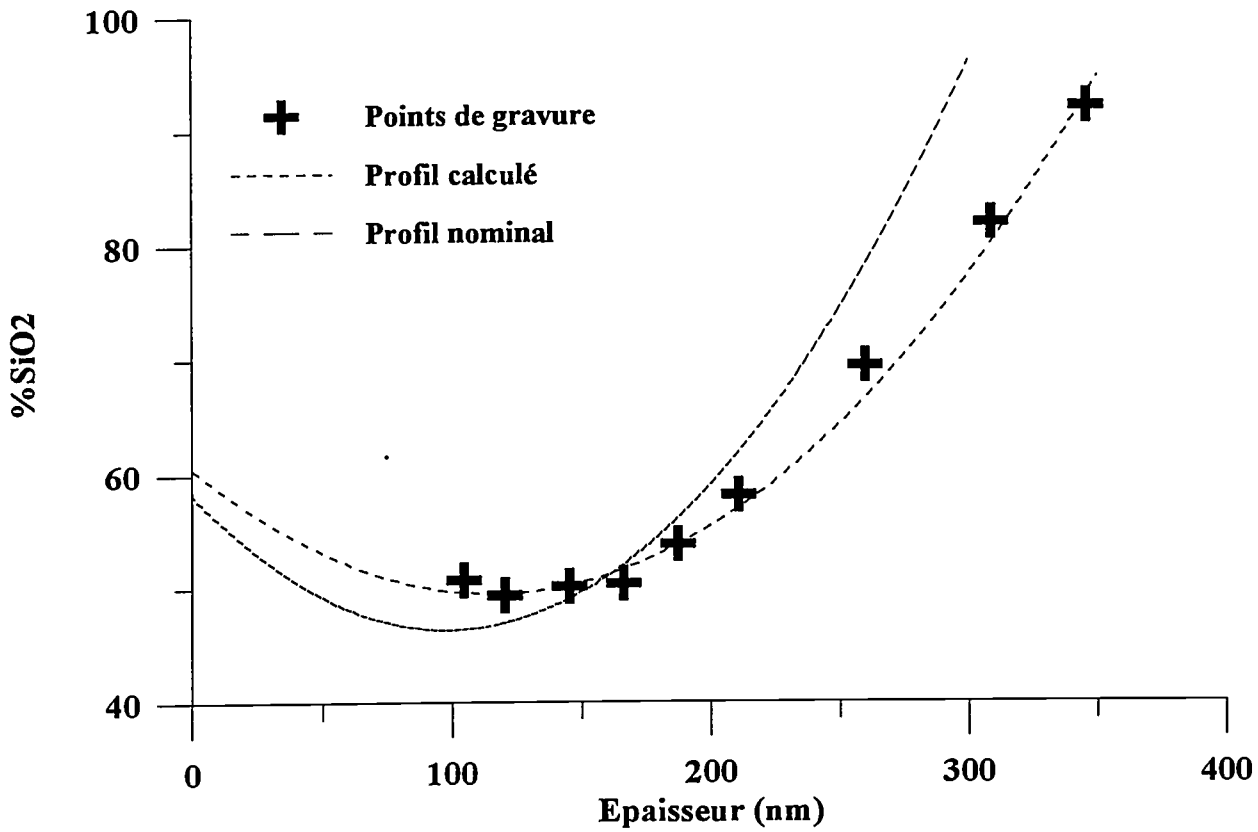


Figure IV-14 : Evolution de %SiO2 en surface en fonction de l'épaisseur restante (croix). Le profil calculé sur le gradient brut est représenté en pointillé. Le profil nominal attendu est en tirets.

Les résultats de la gravure corroborent le résultat obtenu sur le gradient brut. La figure IV-15 représente la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour l'échantillon non gravé. L'accord entre les deux spectres est très bon. Le spectre brut est donc une mesure significative du profil. La dérive observée par rapport au profil nominal montre néanmoins qu'un contrôle *in situ* serait nécessaire.

Il est possible d'utiliser les profils fournis par chaque minimisation. Cependant, lorsque la couche devient mince, la minimisation devient très dépendante des valeurs initiales des paramètres. Il existe alors plusieurs solutions donnant des profils légèrement différents. Fixer la valeur du pourcentage de SiO_2 à l'interface permet de diminuer le nombre de paramètres à ajuster et le nombre de solutions trouvées. Cette valeur peut être fixée après le premier résultat.

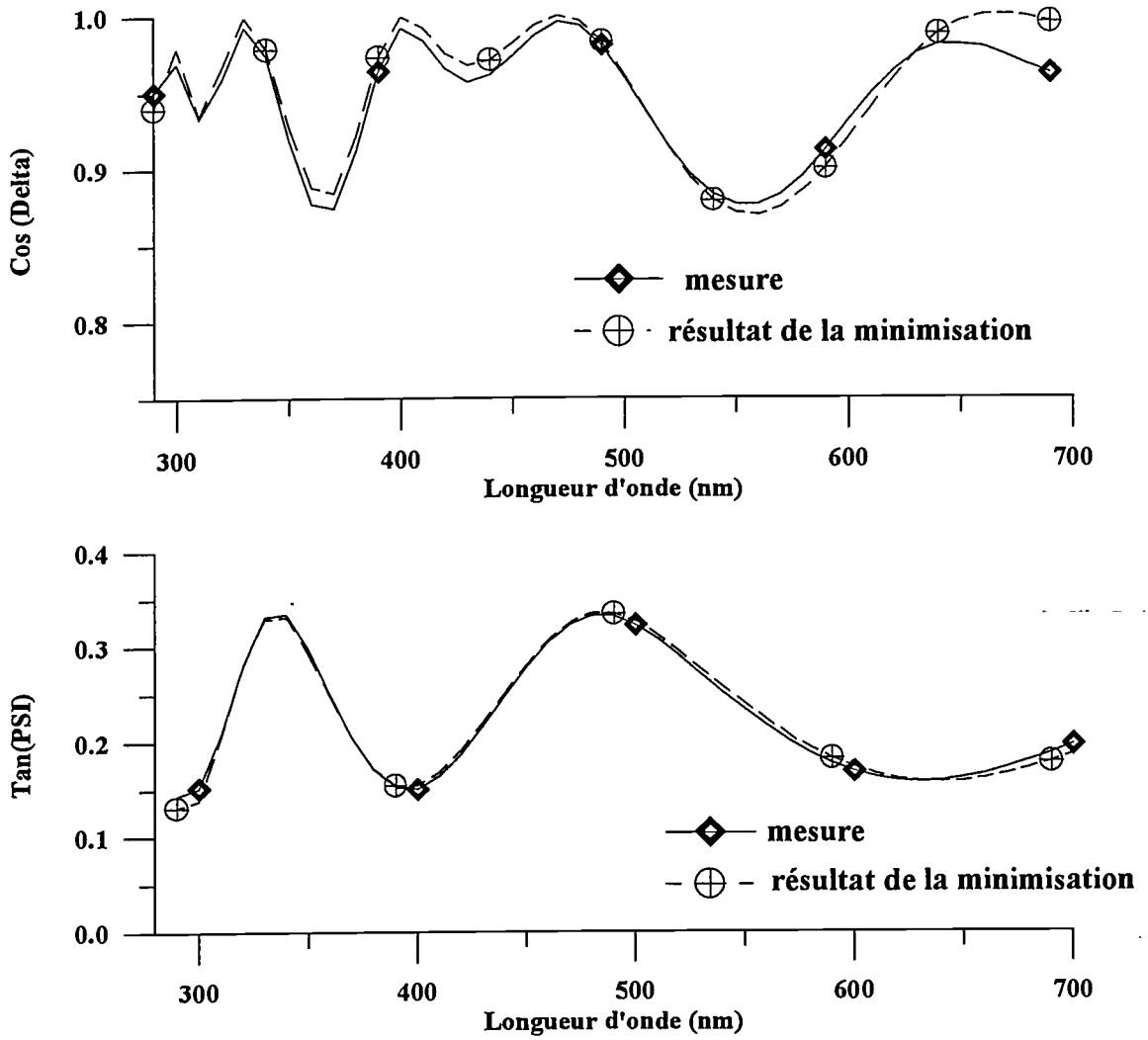


Figure IV-15 : Spectre mesuré sur le gradient parabolique brut comparé au spectre calculé par minimisation

Vitesse de gravure

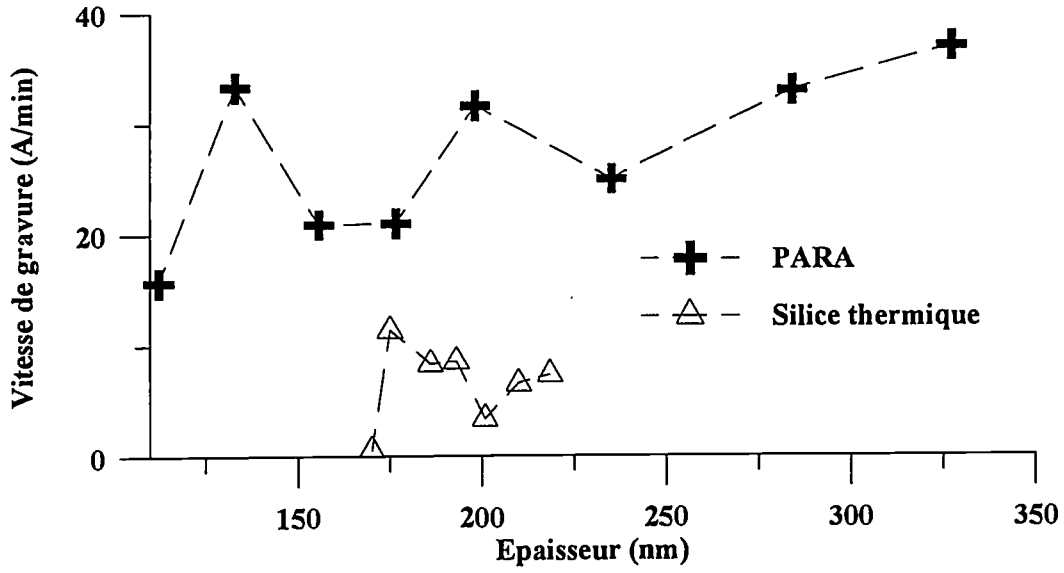


Figure IV-16 : Evolution de la vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur restante

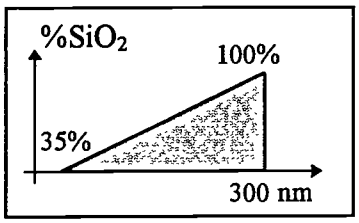
On constate que les variations de la vitesse de gravure de la référence et de l'échantillon sont erratiques mais corrélées : il est probable que la solution d'attaque a évolué pendant les gravures successives.

IV.3.2. Gradients sur silicium

IV.3.2.1.Gradient d'indice décroissant : SILIN1

Pour l'analyse de la couche, nous avons utilisé trois modèles de profils de complexités croissantes. Dans ce cas, l'échantillon n'est pas gravé.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV-4.



Modèle	Epaisseur	%SiO2 à l'interface	%SiO2 à la surface	Coefficient des polynômes	Fonction d'erreur
couche homogène	268.8 nm	61 %	61 %	0	$6.2\ 10^{-2}$
gradient linéaire	270.3 nm	97.4 %	26.23 %	degré 1: 0.25	4.710^{-3}
gradient parabolique	269.4	98.13 %	25.550 %	degré1 : 0.25 degré2:7.210^{-5}	4.7210^{-3}

Tableau IV-4

Le modèle de couche homogène fournit la valeur moyenne du pourcentage de SiO_2 dans la couche. Les modèles parabolique et linéaire donnent la même solution. Il est donc probable que le gradient SILIN1 ait un profil linéaire. La figure IV-17 représente les spectres expérimentaux et calculés pour ce gradient.

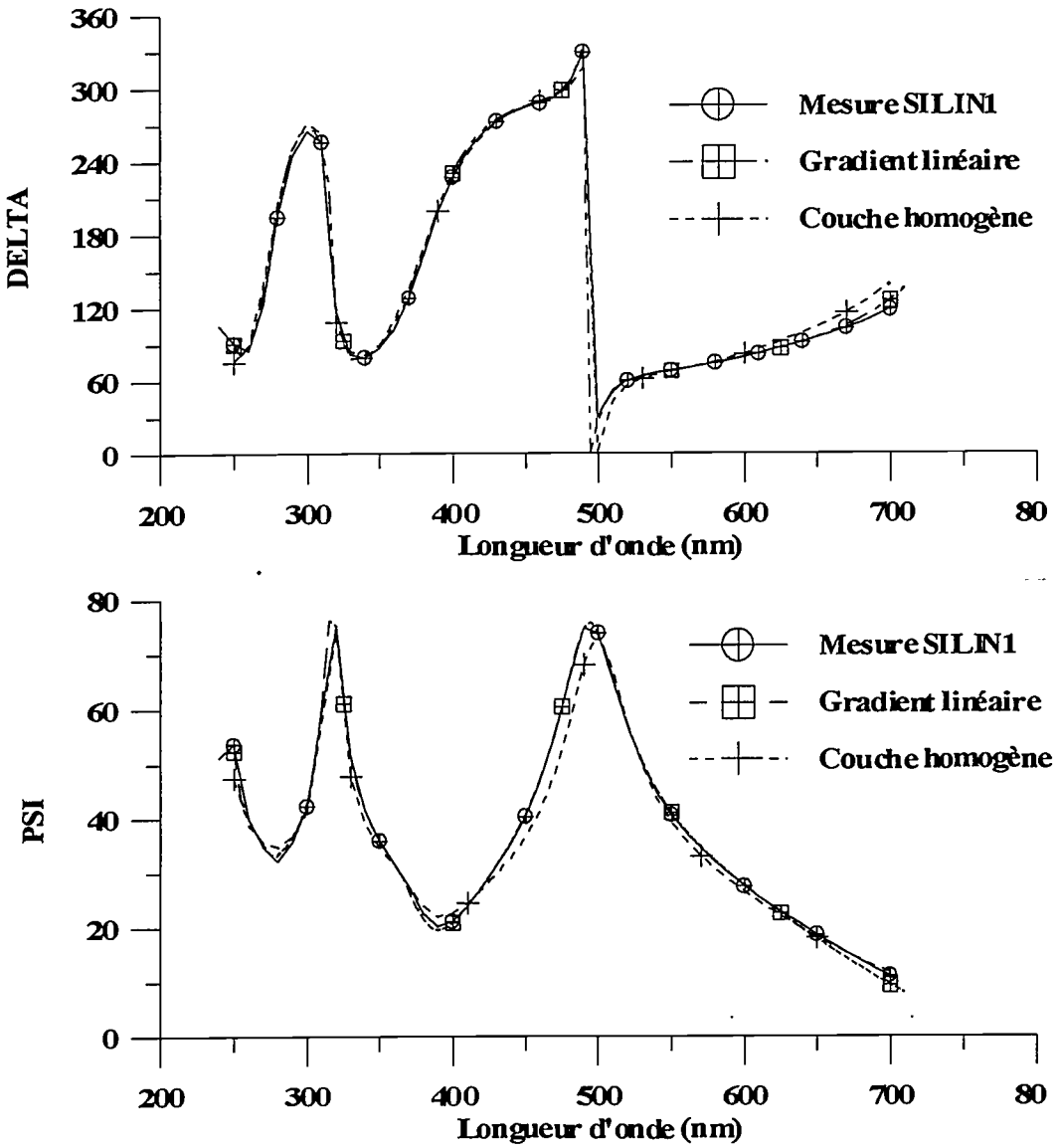


Figure IV-17 : Spectres ellipsométriques mesurés et calculés.

Les différences entre les spectres apparaissent faibles. L'importance de l'indice du substrat se retrouve dans le spectre et tend à masquer l'influence des variations d'indice dues au gradient.

Néanmoins, la mesure est sensible au profil puisque la minimisation est favorable à un profil linéaire. La fonction d'erreur du modèle linéaire est 10 fois plus faible que celle du modèle de couche homogène. Les profils des fractions volumiques de SiO_2% sont représentés figure IV-18

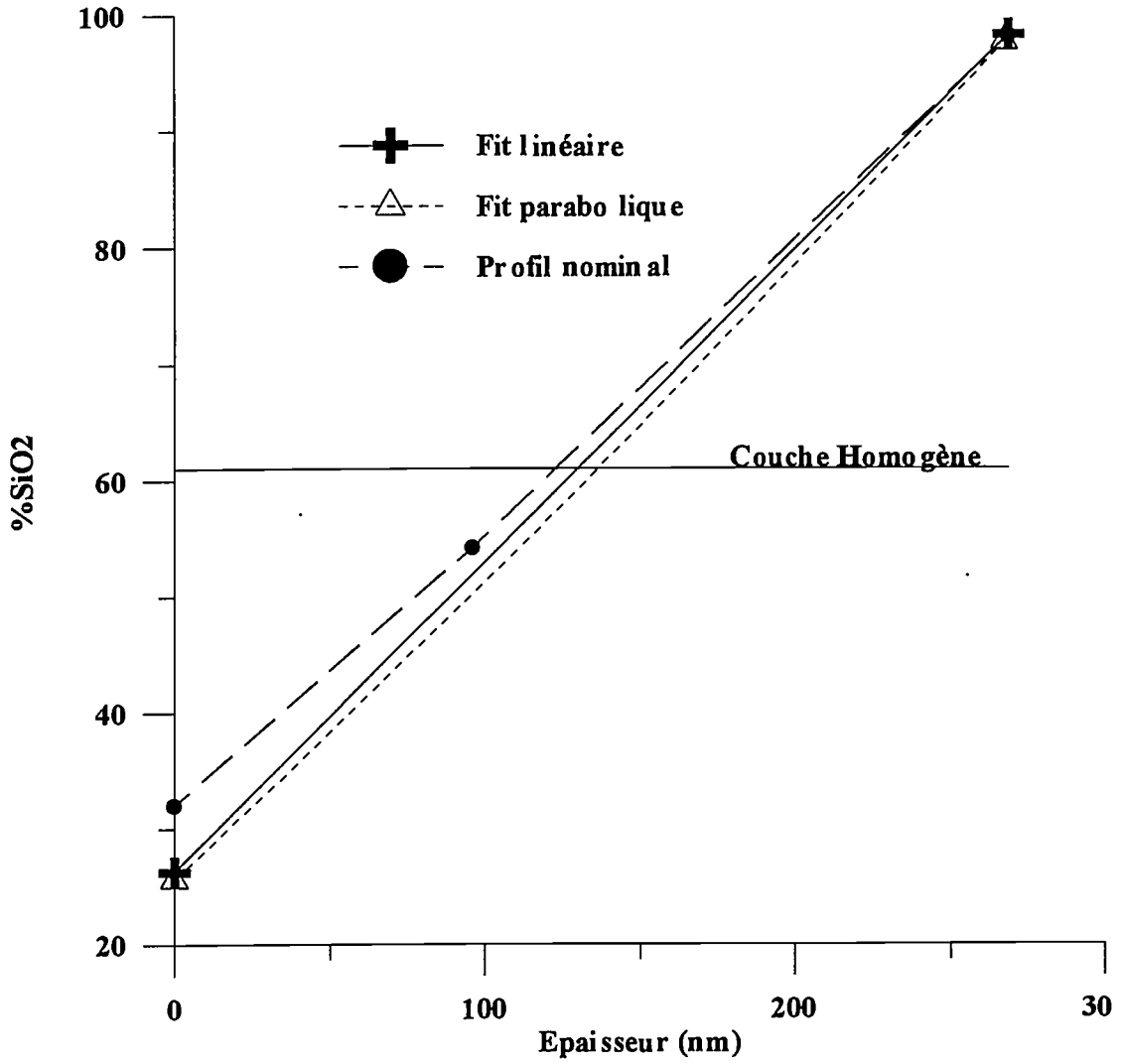


Figure IV-18 : Profils calculés pour SILIN1

Le profil donné par la minimisation converge vers le profil nominal en fin de dépôt. Cependant l'indétermination quant au pourcentage de silice à l'interface n'est pas levée. Est ce un problème de minimisation ou d'élaboration ? Pour répondre à cette question, nous avons exploité les mesures ellipsométriques cinétiques effectuées aux cours du dépôt.

Ellipsométrie *in situ*

Nous avons effectué des mesures ellipsométriques à 340 nm pendant les dépôts. La longueur d'onde de contrôle a été choisie pour que la mesure ellipsométrique ne soit pas perturbée par la température. En se plaçant dans le plan (Ψ,Δ), nous pouvons comparer la trajectoire expérimentale avec la trajectoire nominale et la trajectoire calculée avec les résultats de la minimisation précédente (nous ne considérerons que le profil linéaire).

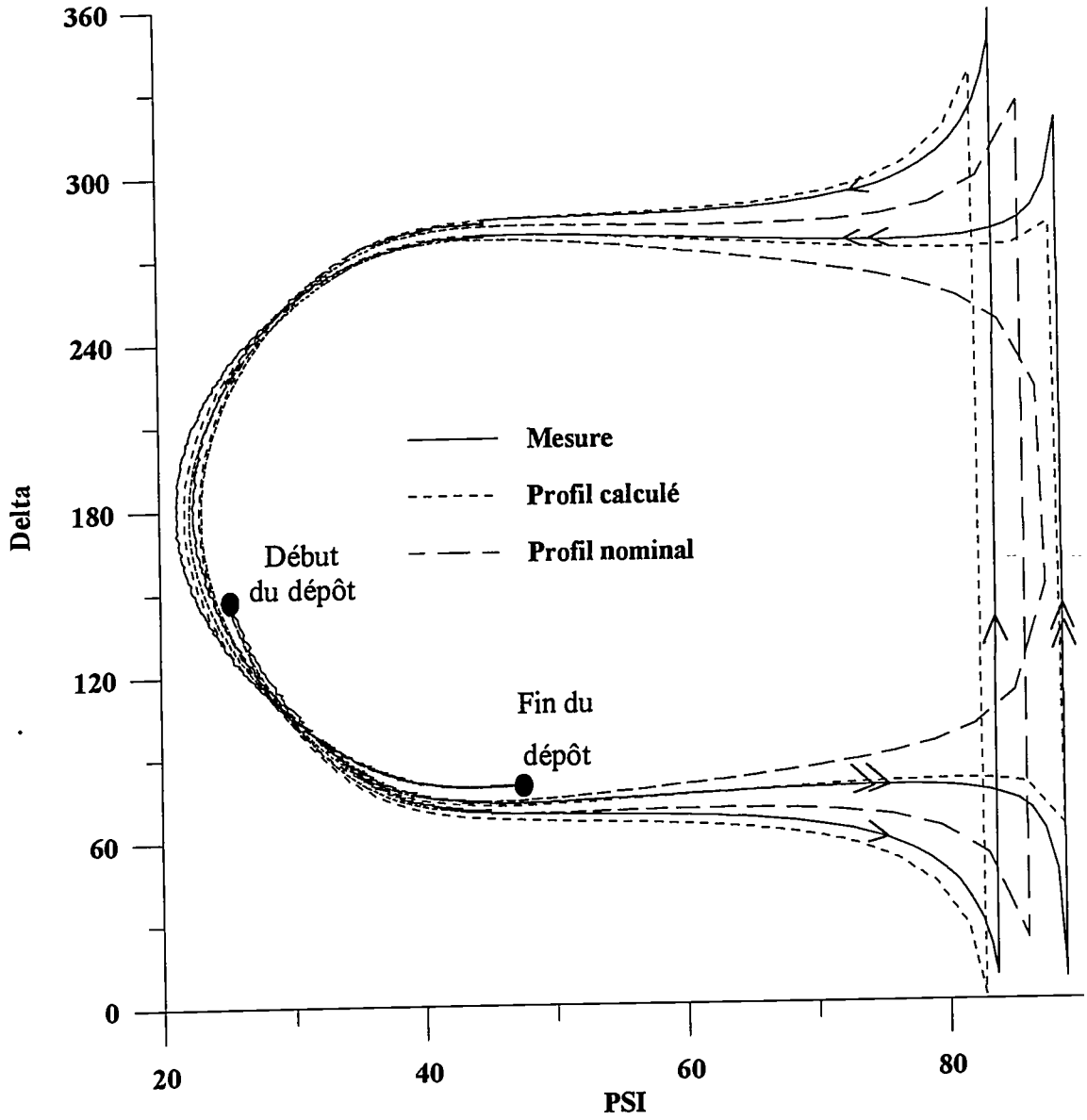


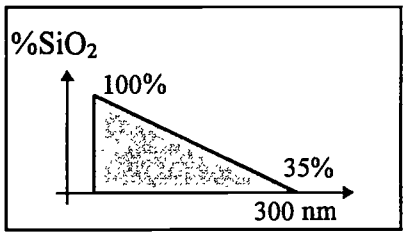
Figure IV-19 : Trajectoire de Ψ et Δ pendant la croissance de SILIN 1 à 340 nm. La trajectoire expérimentale est paramétrée en temps, les trajectoires calculées pour un profil linéaire (tirets et pointillés) sont paramétrées en épaisseur.

Contrairement à la mesure ellipsométrique spectroscopique, l'allure de la trajectoire expérimentale (Ψ,Δ) montre clairement la présence d'un gradient : la trajectoire ne se reboucle pas sur elle-même comme pour une couche homogène. La trajectoire forme des boucles dont la surface diminue avec le temps (i.e. l'épaisseur). Il est connu que la boucle formée par une couche homogène sera d'autant plus large que son indice est élevé. En appliquant grossièrement ce principe, la trajectoire du gradient SILIN1 indique que l'indice de la couche diminue au cours du dépôt. D'autre part, la trajectoire calculée en utilisant le résultat de la

minimisation est très proche de la trajectoire expérimentale. Ceci confirme, par une mesure indépendante, les résultats obtenus par l'analyse spectroscopique du gradient brut.

IV.3.2.2.Gradient d'indice croissant : SILIN2

Nous présentons les résultats obtenus sur le gradient brut. Comme pour le gradient SILIN1, nous avons utilisé trois modèles. Les résultats sont les suivants :



Modèle	Epaisseur	%SiO2 à l'interface	%SiO2 en surface	Coefficient du polynôme	Fonction d'erreur
couche homogène	302.5 nm	71%	71%	0	3.610^{-1}
profil linéaire	292.1 nm	102%	28.3%	-0.253	6.6810^{-2}
profil parabolique	286.1 nm	101%	33.5%	degré1: - 0.36 degré2: 2.110^{-3}	6.310^{-2}

Tableau IV-5

L'analyse spectroscopique propose deux profils : un profil linéaire et un profil légèrement parabolique. Le modèle du profil parabolique présente une fonction d'erreur plus faible que le profil linéaire. Les spectres expérimentaux et calculés sont représentés figure IV-20. On constate qu'il est difficile de départager ces deux solutions autrement que par la valeur de la fonction d'erreur.

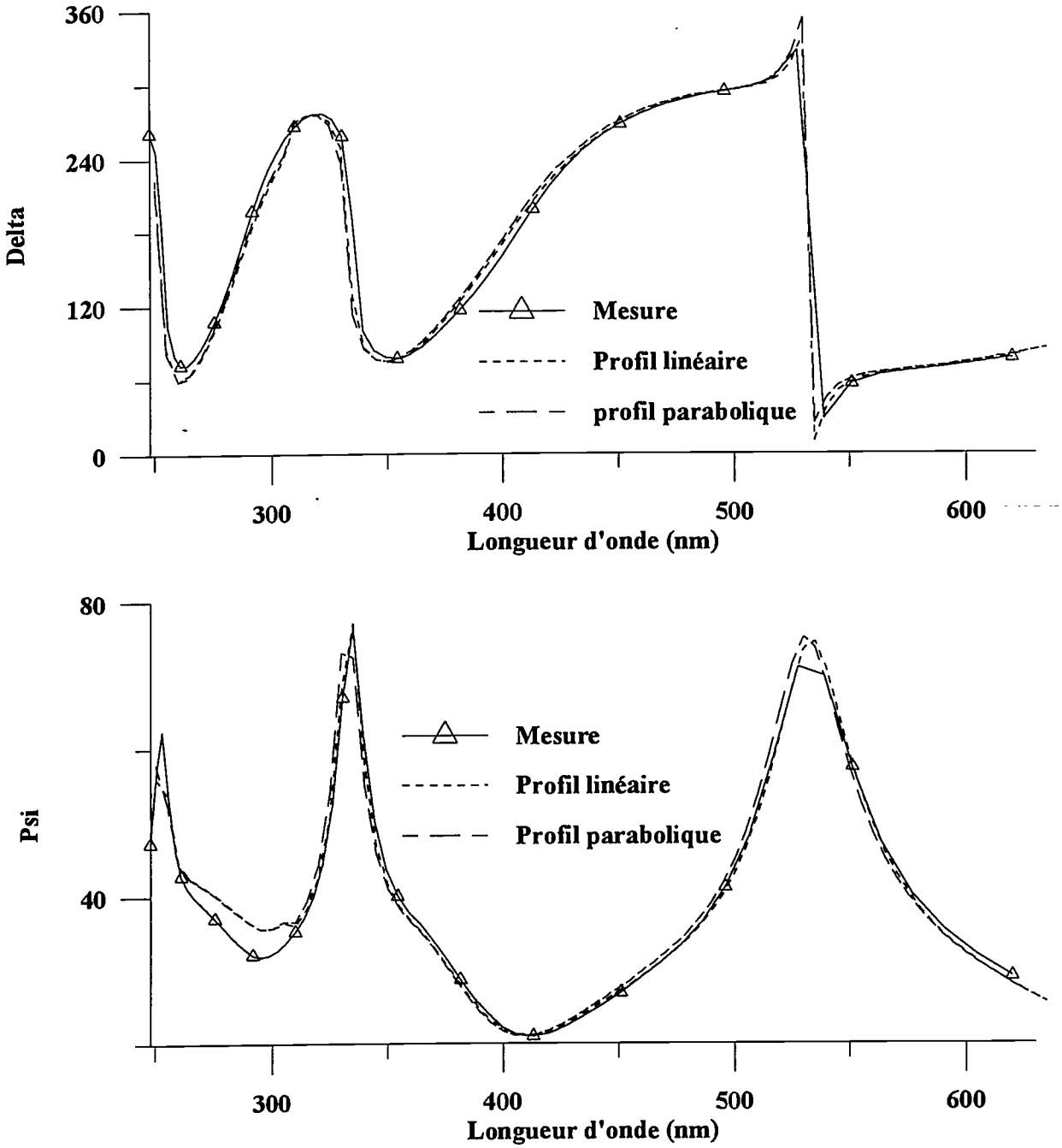


Figure IV-20 : Spectres expérimentaux et calculés.

Les profils calculés et le profil nominal sont représentés figure IV-21. Le profil parabolique est légèrement différent profil linéaire.

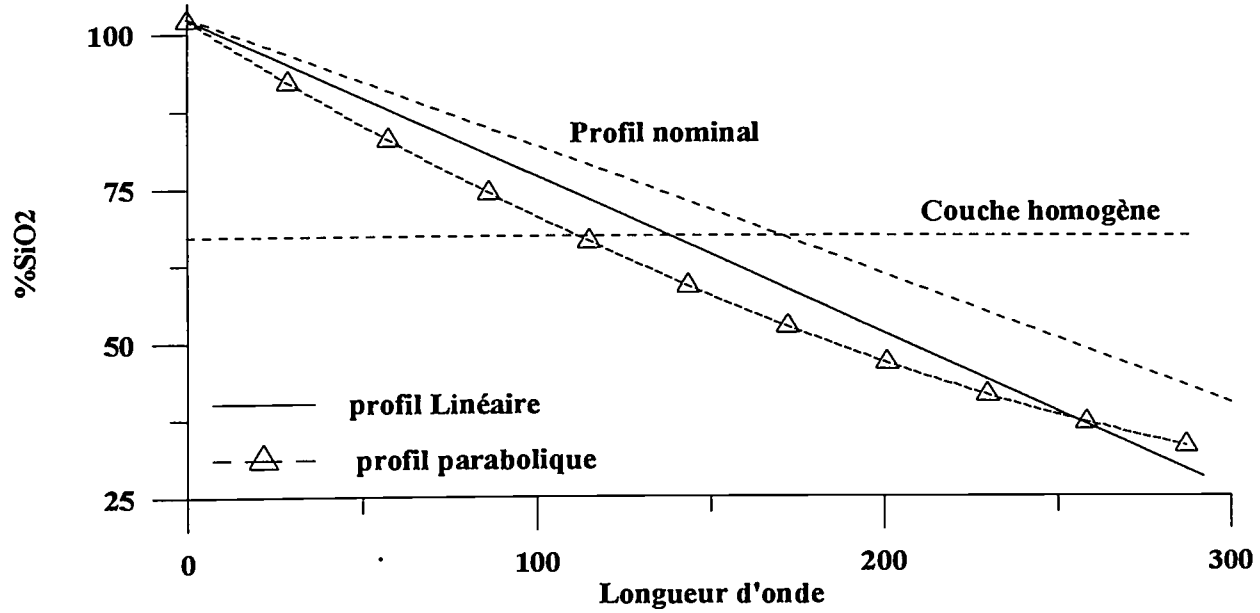


Figure IV-21 : Profils parabolique, linéaire et constant calculés en fonction de l'épaisseur. Le profil nominal est indiqué en pointillé.

Ellipsométrie *in situ*

Nous avons aussi comparé les trajectoires (Ψ, Δ) pour ces profils avec la trajectoire expérimentale. Le suivi *in situ* s'est effectué à 340 nm.

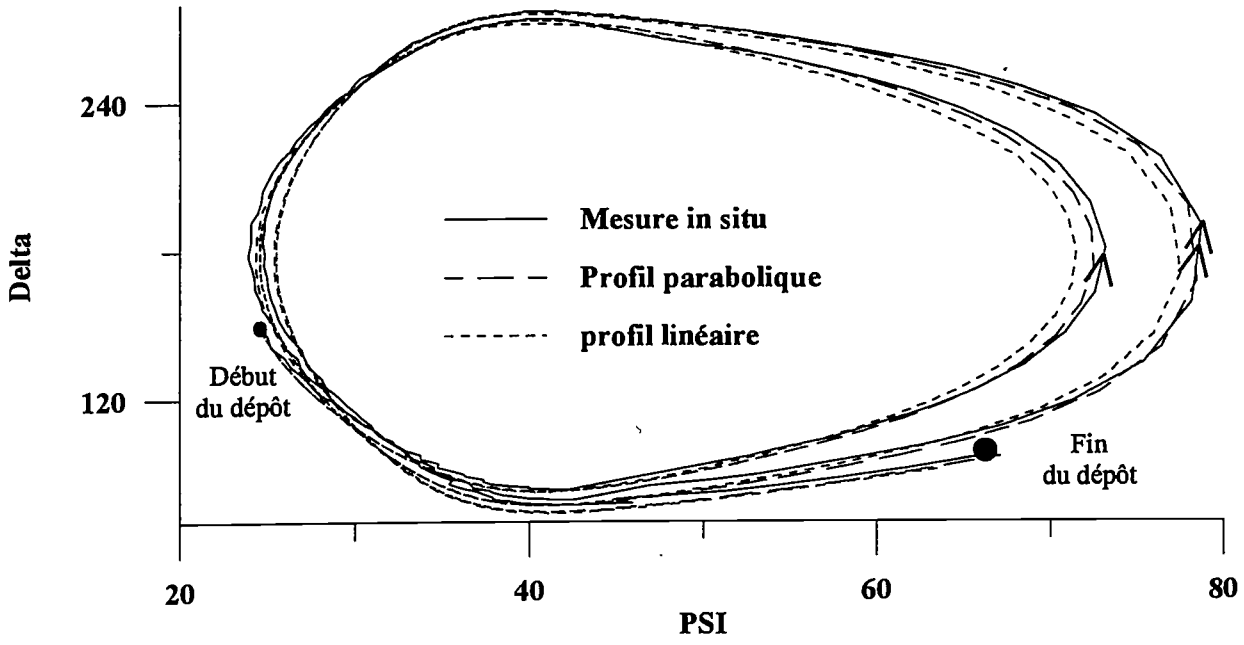


Figure IV-22 : : Trajectoire de Ψ et Δ pendant la croissance de GRAD2 à 340 nm. La trajectoire expérimentale est paramétrée en temps, les trajectoires calculées (tirets et pointillés) sont paramétrée en épaisseur.

Les trajectoires calculées sont proches de la trajectoire expérimentale. Il semble que la trajectoire calculée avec le profil parabolique est plus proche de la trajectoire expérimentale. Compte tenu de ces résultats il est probable que le gradient SILIN2 ne soit pas tout à fait linéaire mais présente un profil légèrement parabolique.

IV.4.Conclusion

Dans cette partie nous avons vu que l'analyse des spectres par ellipsométrie permettait de caractériser sans ambiguïté le profil d'indice d'une couche. Elle est capable de distinguer un profil linéaire d'un profil parabolique.

Nous avons montré, en utilisant deux techniques différentes, que les résultats de l'analyse sur une couche à gradient non-gravée étaient validés :

- Par la gravure :

Les figures IV-9 et IV-14 montrent clairement que l'évolution du profil de concentration respecte, en profondeur, le profil calculé sur le gradient initial. Nous savons à présent qu'un seul spectre est nécessaire.

Le cas échéant, la présence d'une couche superficielle présentant de la rugosité peut être modélisée. Les résultats de cette modélisation permettent d'interpréter les spectres expérimentaux : une valeur trop élevée de la composition de silice de surface peut être expliquée par la présence d'une rugosité.

La gravure est donc une méthode délicate à mettre en oeuvre mais efficace et contrôlable : elle nous a permis ici de valider l'analyse ellipsométrique des couches à gradient d'oxynitrure déposées sur verre.

- Par le suivi insitu

L'ellipsométrie in situ révèle clairement la présence d'un gradient. La comparaison des suivis *in situ* expérimentaux avec les profils déterminés par spectroellipsométrie nous a permis dans ce cas de valider les résultats de l'analyse spectroellipsométrique sur les échantillons déposés sur silicium.

Les résultats obtenus par ellipsométrie montrent que sur silicium, les profils caractérisés sont en accord avec les profils nominaux. Sur les substrats de verre, on constate que si la forme

du gradient est conservée (linéaire et parabolique), les profils ont légèrement dérivés par rapport aux profils nominaux. Le problème vient certainement du contrôle de la température du substrat de verre. Pour améliorer la méthode de dépôt il serait intéressant de développer une méthode de contrôle *in situ* des couches à gradients.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. LIM, H. RYU, J.F. WAGER et L.M. CASAS, « Inhomogeneous dielectrics grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Thin Solids Films*, vol. 236, p. 64-66, 1993.

[2] M.F. OULETTE, R.V. LANG, K.L. YAN, R.W. BERTRAM, R.S. OWLES et D. VINCENT, « Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications », *J. Vac. Sci. Technol.* A. vol. 9(3) , p. 1188-1192, 1991.

[3] A.C. GREENHAM, B.A. NICHOLS, R.M. WOOD et K.L. LEWIS, « Optical interference filters with continuous refractive index modulations by microwave plasma-asisted chemical vapor deposition », *Optical Engineering*, vol. 32(5), p. 1018-1023, 1993.

[4] P.G. SNYDER, Y.M. XIONG, J. WOOLLAM, G. A.AL-JUMAILY et F.J. GAGLIARDI, « Graded refractive index of silicon oxinitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol.* A., vol. 10(4) , aout 1992.

[5] M. LUTMANN, « Ellipsométrie spectroscopique à angle variable. Applications à l'étude des propriétés optiques de semi-conducteur II-VI et à la caractérisation de couches à gradients d'indice », *thèse*, Université Joseph Fourier- Grenoble I, décembre 1994.

[6] S. LIM, « Design, fabrication, and testing of inhomogeneous dielectrics », *thèse*, Oregon States University, mai 1993.

[7] B. AGIUS, M. FROMENT et co-auteur, «Surfaces, interfaces et films minces», Ed Dunod, Bordas Paris,1990

[9] A. GAGNAIRE, « Etude ellipsométrique de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Application à l'InP », *thèse*, Université Claude-Bernard Lyon 1, juillet 1986.

[10] D.E ASPNES, J.B. THEETEN, F. HOTTIER, « Investigation of effective-medium models of microscopic surfaces roughness by spectroscopic ellipsometry », *Phys. Rev.* B, vol. 20(8), 1979.

CONCLUSION

Notre travail a permis de dégager les points suivants:

1. Nous avons montré que la technique de dépôt chimique en phase vapeur activée par plasma micro-onde ECR était adaptée à la fabrication de films minces pour l'optique. Les couches élaborées présentent une surface plane et homogène. Du fait des faibles énergies mises en jeu, cette méthode n'autorise pas des vitesses de dépôts très élevées (<10nm/min) : c'est probablement un avantage pour le dépôt des couches à gradient car l'évolution plus lente des débits des gaz peut permettre de mieux maîtriser le profil de composition de la couche.

2. En prenant l'exemple des miroirs de Bragg, nous avons introduit une méthode d'ellipsométrie *in situ* (AWE) qui permet de contrôler avec précision les indices et les épaisseurs des couches. Cette méthode présente l'avantage d'être simple et indépendante du substrat sur lequel la couche est déposée.

3. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir, par PECVD ECR, des couches à gradients avec un profil d'indice choisi. La flexibilité du système permet de fabriquer toute forme de profil d'indice. Nous avons cependant constaté qu'il était important d'avoir une bonne maîtrise des paramètres de dépôt, notamment de la température. Dans le cas contraire, un contrôle *in situ* du dépôt paraît nécessaire.

4. L'étude des couches à gradient a montré que l''ellipsométrie spectroscopique est sensible à la présence d'un gradient et qu'elle peut distinguer un profil d'indice constant, linéaire et parabolique. En utilisant un procédé de gravure chimique, nous avons validé notre méthode sur verre en comparant les résultats obtenus sur l'échantillon brut avec les résultats de l'analyse en profondeur. Sur silicium, nous avons utilisé les trajectoires des suivis *in situ* pour confirmer les résultats de l'analyse spectroscopique. Ces deux méthodes indépendantes nous ont permis de valider les résultats de l'analyse ellipsométrique sur les couches non-gravées : un seul spectre est donc suffisant pour caractériser le gradient d'indice. Nous avons

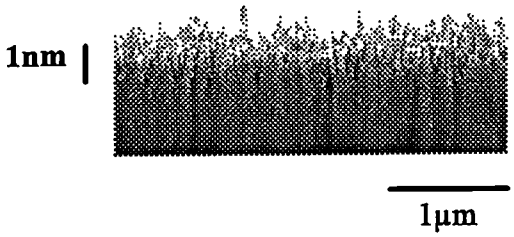
ainsi pu constater qu'il était difficile d'obtenir le profil nominal sans un bon contrôle de la température du substrat. Sur les semi-conducteurs, la maîtrise de la température rend plus facile que sur verre, la réalisation des profils nominaux.

5. Pour les films à gradient, ce travail est une première étape qui montre qu'il est possible de fabriquer des structures pour l'optique par PECVD ECR. Il faudrait maintenant utiliser ces résultats, portant sur l'élaboration, le contrôle et la caractérisation des couches, pour fabriquer des structures fonctionnelles plus complexes. De plus, il serait très intéressant de pouvoir disposer d'une méthode simple de contrôle *in situ* pour le dépôt des couches à gradient d'indice.

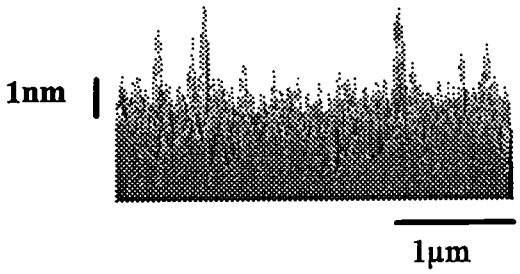
ANNEXE

ANALYSE AFM

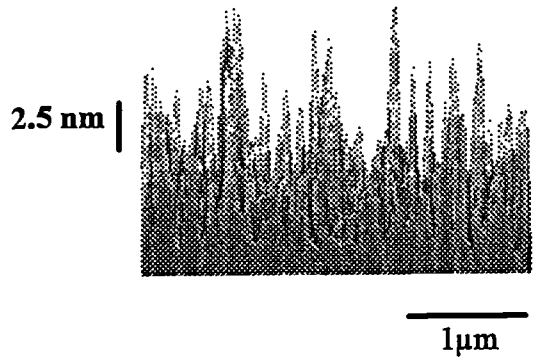
Gradient linéaire d'indice décroissant déposé sur silicium



Echantillon brut 150 nm
Rugosité moyenne 0.4 nm



Milieu de gravure 88 nm
Rugosité moyenne 0.7 nm



Fin de gravure ~10 nm
Rugosité moyenne 1.4 nm

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 Juillet 1984, modifié par l'arrêté du 21 Mars 1988 et l'arrêté du 23 Novembre 1988,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Mr J. JOSEPH — Professeur - Physicochimie des Matériaux - ECOLE CENTRALE DE LYON,

et les rapports de

Mr B. AGIUS — Professeur - UNIVERSITE PARIS SUD XI - I.U.T. - BP 127 - 91403 ORSAY Cedex,

Mr B. DREVILLON — Directeur de Recherche CNRS - LPICM - ECOLE POLYTECHNIQUE - 91128 PALAISEAU,

Mademoiselle **CALLARD Anne-Ségolène**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention

du titre de **DOCTEUR**

Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX ET DES SURFACES

Fait à Ecully, le 8 juillet 1996

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur
de l'Administration de la Recherche

F. LEBOEUF