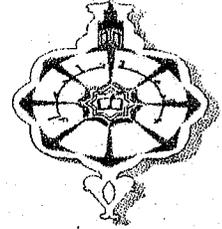


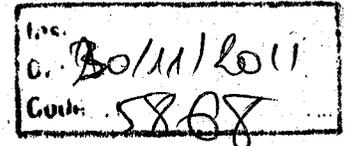
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID

FACULTE DES SCIENCES



Laboratoire de Matériaux et des Energies Renouvelables

THESE DE MAGISTER

Spécialité : Physique Energetique

Thème

**UTILISATION DE L'ELLIPSOMETRIE POUR LA
CARACTERISATION DES MATERIAUX**

Présentée par : M^{elle} **BOUKAIS MERIEM**

Soutenu en 2004 devant la commission d'examen

Président :	Mr. G. MERAD	Professeur à l'Université de Tlemcen
Directeur de thèse :	Mr. N. CHABANE - SARI	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	Mr. B. BENYOUCEF	Professeur de l'Université de Tlemcen
	Mr. K. GHAF FOUR	M.C. à l'Université de Tlemcen
	Mme. A. OULD-ABBAS	C. C. à l'Université de Tlemcen
	Mme. N. GHELLAI	C. C. à l'Université de Tlemcen

Année Universitaire 2004-2005

Avant propos

Ce travail été effectué au Laboratoire de Recherche de Matériaux et des Energies Renouvelables(LMER) au sein de l'équipe de dispositif intégré, de l'Université ABOU-BAKR BELKAÏD. Je suis heureuse de pouvoir exprimer ma gratitude envers Monsieur NASR-EDDINE CHABANE-SARI, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueilli dans son équipe. Monsieur NASR-EDDINE CHABANE-SARI a été mon directeur de thèse et je lui suis extrêmement reconnaissante pour l'aide précieuse et les conseils qu'il n'a cessé de m'apporter.

Je remercie Monsieur B. Benyoucef, professeur à l'université de Tlemcen, pour d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Ma respectueuse reconnaissance s'adresse également à Madame A. BENSAOULA née OULD-ABBAS, chargée de cours à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir dirigée tout au long de ce travail.

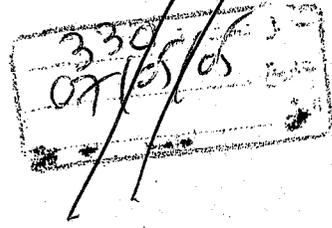
Je tiens également à présenter mes remerciements à Monsieur G. MERAD professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse également mes remerciement à Mme N. GHELLAÏ, chargée de cours à l'université de Tlemcen, pour m'avoir guider tout au long de ce travail.

Que Monsieur K. GHAFFOUR, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, sache combien je suis honorée qu'il ait accepté d'être examinateur de ce travail.

Je souhaiterai également exprimer ma plus sincère reconnaissance à Monsieur Sib Djamel chargé de cours à l'université d'Oran, pour m'avoir guider tout au long de ce travail, sans oublier monsieur Bouhafis Djoudi, enseignant à l'unité de développement de la Technologie de silicium d'Alger.

Je ne saurais oublier de remercier toutes mes amies, pour leur soutien moral et leurs encouragements. Ainsi que tous les membres du laboratoire de matériaux et des énergies renouvelables



Je dédis ce modeste travail :

À mon idole et meilleur exemple: Mon père M'hammed

À ma source de confiance: Ma mère Fatma

À la mémoire de ma grand-mère, ma grand-père et très cher sœur Fouzia

À mes très chers frères Amar, Abdelaziz et à mes très chers sœurs Djamila, Souad, Hassiba et Rabha.

À mes chers amies Djamila, Amel, Fatima, Zakia, Naima, Rabéa, , Halima, Samia, Nadia, Souad, ainsi que tous mes collègues du laboratoire.

Et à tous ceux qui me sont chers

MERIEM BOUKAIS



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: POLARISATION DE LA LUMIERE	
I. RAPPEL THEORIQUE	3
I.1. Les équations de maxwell	3
I.2. Propagation dans un diélectrique en espace libre.....	4
I.2.1. Equation d'onde	4
II. INTRODUCTION	6
II. DEFINITION	7
III. FORME ET ETATS DE POLARISATION	8
III.1. Forme de polarisation	8
III.2. Les états de polarisation.....	9
III. 3. Sens de parcours de l'ellipse.....	12
IV. PRODUCTION DE LA LUMIERE POLARISEE	14
IV.1 Lois de malus.....	14
IV.2 Polarisation par réflexion	14
IV.3 Polarisation par diffusion	15
IV.4 Polarisation par double réfraction	16
V- REPRESENTATION DE L'ETAT DE POLARISATION	18
1. Paramètres de Stokes	18
2. La sphère de Poincaré.....	19
3. Vecteurs de Jones	20
VI. CONCLUSION	22

CHAPITRE II : ELLIPSOMETRIE ET SPECTROELLIPSOMETRIE

I. INTRODUCTION.....	24
II. PROPRIETES OPTIQUES D'UN MILIEU.....	25
III. PRINCIPE DE BASE DE L'ELLIPSOMETRIE.....	26
IV. SIGNIFICATION ET UTILISATION DE ψ ET Δ	29
a) Si l'échantillon est semi-infini	29
b) Si l'échantillon est composé d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) sur un substrat semi-infini.....	30
V. TYPES DE L'ELLIPSOMETRE.....	36
1. Ellipsomètre à polariseur (ou analyseur) tournant (E.P.T).....	38
2. Ellipsomètre auto-compensateur	38
3. Ellipsomètre à modulation de phase	39
VI. ELLIPSOMETRE SPECTROSCOPIQUE	40
1. Définition.....	40
2. Type de fonctionnement	41
3. Mesure et traitement de données	42
VII. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DE L'ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE	43
VIII. DOMAINE D'APPLICATION.....	44
IX. MODELES OPTIQUE DE COUCHE MINCES	44
1. L'Approximation du Milieu Effectif (EMA).....	45
2. Les modèles de lois de dispersion	47
X. CONCLUSION.....	50

CHAPITRE III : PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES: L'OXYDE DE SILICIUM SiO_2 ET LE SILICIUM POREUX

I. INTRODUCTION	52
II. L'OXYDE DE SILICIUM SiO_2	52
II.1. Le silicium pour l'optoélectronique.....	53
II.1.2. Structure cristalline du Si.....	53
II.2. L'OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM	55

II.2.1	Importance de l'oxydation du silicium.....	55
II.2.2.	Principe de l'oxydation	55
II.2.3	La loi de Deal et Grove.....	56
II.2.4	. Modèles de croissance dans le cas des oxydes minces.....	60
II.2.5	Influences des paramètres d'oxydation sur les cinétiques de croissance.....	64
II.2.5.1.	Influence de l'atmosphère oxydante.....	64
II.2.5.1.1	Atmosphère sèche ou humide.....	64
II.2.5.1.2.	Atmosphère gazeuse.....	64
II.2.5.2.	Influence de la température.....	65
II.2.5.2.1	Température d'oxydation.....	65
II.2. 6	Propriété physico-chimique de l'oxyde de silicium SiO ₂	67
II.2.6.1.	Structure du SiO ₂	67
II.2.6.2	Défauts dans le SiO ₂	68
II.2.7	Propriétés électriques du SiO ₂	69
II.2.7.1	Caractéristiques électriques.....	69
II.2.7.2.	Différents types de charges dans l'oxyde.....	70
III.	LE SILICIUM POREUX.....	72
III.1.	INTRODUCTION.....	72
III.2.	FORMATION DU SILICIUM POREUX.....	73
III.2.1	Régime de formation.....	73
III.2.1.1	Cellules électrochimique.....	74
	• Cellule d'anodisation simple	
	• Cellule à double réservoir	
III.2.2	Condition de formation.....	76
III.2.3	Méthode de formation du silicium poreux.....	77
III.2.3.1	Le contact semiconducteur- électrolyte.....	77
III.2.3.2.	Processus d'échange des porteurs de charge.....	80
III.2.3.3.	Dissolution chimique du silicium cristallin.....	81
III.3	Formation des pores.....	82
III.4	Mécanismes de formation.....	83
	1. Modèle électrostatique de Beale	83
	2. Modèle de diffusion limitée.....	84
	3. Modèle quantique de Lehman.....	84
III.5.	La morphologie du silicium poreux.....	85

III.6. Caractérisation du silicium poreux.....	87
III.6.1 La porosité.....	88
III.6.2 L'épaisseur.....	90
III.6.3 La surface spécifique.....	91
III.7. Propriété optique du silicium poreux.....	91
III.8. Oxydation du silicium poreux.....	97
III.8.1 Oxydation électrochimique.....	97
III.8.2. Oxydation thermique.....	98
IV. CONCLUSION.....	100

CHAPITRE IV: CARACTERISATION PAR ELLIPSOMETRIE

I. INTRODUCTION.....	102
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	102
II.1 Description de l'ellipsometre ELX-1/02C.....	102
II.1.1. Appareillage.....	102
II.1.2 Photo de l'ellipsomètre du LMER.....	103
II.2 Méthode de mesure des paramètres n, k et l'épaisseur des matériaux.....	103
III. Modèle du milieu effectif - Modèle de Bruggeman.....	110
1. Définition.....	110
2. Application du modèle de Bruggeman sur le silicium poreux.....	110
IV. RESULTATS DES MESURES ET DISCUSSION.....	121
IV.1. Détermination de l'indice de réfraction pour un échantillon de référence (L'or).....	121
VI.2. Détermination de l'épaisseur de SiO ₂ par spectroellipsométrie.....	122
IV.3. Détermination de la porosité du SiP.....	130
IV.3.1 Détermination de la porosité du SiP par gravimétrie.....	130
IV.3.2. Mesure de la porosité par ellipsométrie.....	131
V. CONCLUSION.....	133
CONCLUSION.....	135
ANNEXES.....	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

L'ellipsométrie est l'une des techniques les plus répandues pour la caractérisation des matériaux en couche minces. Elle est basée sur l'étude du changement de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur un échantillon, et permet la mesure simultanée de deux grandeurs ψ et Δ . A partir de celles-ci, on détermine l'indice complexe de couches minces.

Le but que nous avons proposé est l'étude de la caractérisation optique de deux différents types de matériaux (le silicium poreux (SiP) et l'oxyde de silicium (SiO_2)) par cette technique. En première partie (chapitre I) de ce mémoire on fait un petit rappel sur la polarisation de la lumière.

Dans la deuxième partie (chapitre II) on trouvera un rappel des principes généraux de la mesure ellipsométrique et de l'interprétation des angles ψ et Δ pour différents types d'échantillons (substrat semi - infini, substrat avec une couche mince). Nous y abordons également les différents modèles optique des couches minces.

Dans le chapitre III, nous décrivons les propriétés des échantillons (SiP et SiO_2) que nous avons analysés.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la présentation de la méthode expérimentale et l'appareillage que nous avons utilisé ainsi que nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

Polarisation de la lumière

Chapitre IPOLARISATION DE LA LUMIERE**I. RAPPEL THEORIQUE :**

Le comportement des champs électromagnétiques \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} et \vec{H} est décrit dans le cadre d'un modèle classique par les équations de Maxwell. Ces équations peuvent être considérées de manière à prendre la forme d'une équation d'onde. Les solutions de cette équation décrivent alors la propagation des ondes électromagnétiques, donc de la lumière [1].

I.1. Les équations de Maxwell :

La propagation de la lumière est régie par les équations de Maxwell (EM) : le champ électromagnétique dans l'espace est décrit par les vecteurs de champ électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{H}) : pour tenir compte de l'interaction avec la matière il convient d'introduire un second couple \vec{D} et \vec{B} (induction électrique et magnétique). Ces quatre vecteurs sont reliés par les équations de Maxwell (système MKSA) :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \wedge \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho \\
 \vec{\nabla} \wedge \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \vec{j} \\
 \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{Eq.I.1}$$

Dans ces équations :

\vec{E} et \vec{H} sont les champs électrique et magnétique.

\vec{D} et \vec{B} sont les inductions électrique et magnétique.

\vec{j} est la densité de courant électrique.

ρ est la densité de charge volumique.

Pour caractériser le milieu de propagation, les équations de Maxwell doivent être complétées par d'autres relations. Dans le cas d'un milieu isotrope, ces relations s'écrivent :

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon \cdot \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \cdot \vec{H} \\ \vec{j} &= \sigma \cdot \vec{E}\end{aligned}\tag{Eq.I.2}$$

Avec

ε : permittivité absolue ou électrique (constante diélectrique).

μ : perméabilité magnétique.

σ : conductivité.

Si ces relations sont indépendantes du point choisi, le milieu est dit homogène; par suite, les champs \vec{E} et \vec{D} d'une part, et \vec{H} , \vec{B} d'autre part, sont colinéaires.

En général, les termes ε , μ et σ sont complexes, puisqu'un matériau n'est jamais parfait, qu'il soit diélectrique, conducteur ou magnétique.

I.2. Propagation dans un diélectrique en espace libre :

I.2.1. Equation d'onde :

En supposant que le milieu de propagation des ondes électromagnétiques est un diélectrique parfait ($\sigma=0$) et non limité, les équations de Maxwell permettent d'écrire :

$$\Delta \vec{E} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0\tag{Eq.I.3}$$

$$\Delta \vec{H} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0$$

Par application du théorème de Fourier, tout régime temporel peut être représenté par une série de composantes sinusoïdales; d'où une solution en fonction du temps de la forme $e^{i\omega t}$ est envisagée, les équations (Eq.I.3) appelées équations d'ondes, s'écrivent alors :

$$\Delta \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0\tag{Eq.I.4}$$

$$\Delta \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0$$

avec : $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$ et $\omega = 2\pi\nu$

ν est la fréquence de l'onde et k la constante de propagation ; celle-ci est reliée à la vitesse de propagation v et à la longueur d'onde par les relations suivantes :

$$v = \lambda\nu = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Où: $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$, $\mu = \mu_0\mu_r$.

ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement les permittivités diélectriques du vide et du milieu (dans le système MKSA $\epsilon_0 = 8.842 \times 10^{-12}$ F/m).

On définit de la même façon les perméabilités μ_0 et μ_r : ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m) [1].

Ondes planes :

Considérons une onde électromagnétique dont le champ électrique \vec{E} vibre dans un plan xoy et se propage suivant l'axe \vec{oz} . Dans ce cas, la solution des équations (Eq.I.4) est simple.

Les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} se présentent sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kz)} \\ \vec{H} &= \vec{H}_0 e^{i(\omega t - kz)} \end{aligned} \quad (\text{Eq.I.6})$$

De cette façon on a défini une solution particulière dite « onde plane à polarisation linéaire » des équations d'onde, telle que :

- Les champs \vec{E} et \vec{H} sont orthogonaux et contenus dans un plan xoy perpendiculaire à la direction de propagation \vec{oz} .
- Les amplitudes respectives E_0 et H_0 de \vec{E} et \vec{H} sont liées par la relation $\mu_0 H_0^2 = \epsilon_0 E_0^2$, traduisant l'égalité entre l'énergie magnétique et l'énergie électrique moyenne emmagasinée.
- \vec{E} et \vec{H} vibrent en phase.

II. INTRODUCTION :

La lumière est décrite par une onde électromagnétique de haute fréquence (μ de 4.3 à $7.5 \cdot 10^{14}$ Hz) et par conséquent de courte longueur d'onde (de 400 à 700 nm).

Une onde électromagnétique consiste en la propagation dans l'espace à la vitesse de la lumière d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} vibrant en phase. Cette onde possède une propriété supplémentaire, elle est polarisée.

Une onde électromagnétique plane est dite polarisée linéairement si lors de la propagation les vecteurs du champ électrique restent dans un même plan; les vecteurs du champ magnétiques restent, perpendiculaires au précédent.

Le plan formé par le vecteur \vec{E} et la direction de propagation est appelé plan de polarisation (voir la figure.I.1)

La direction du vecteur \vec{E} est prise par convention comme direction de polarisation de l'onde.

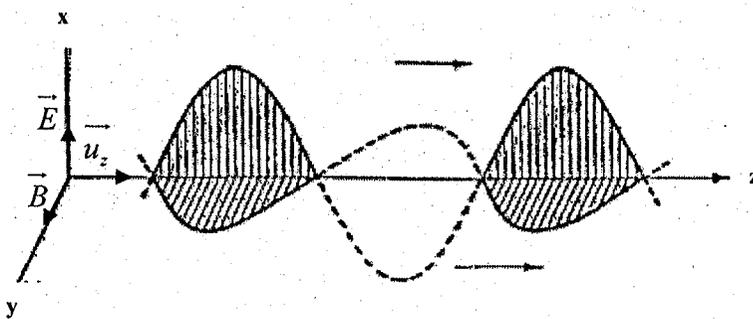


Fig.I.1: onde plane polarisée linéairement.

Une telle onde est caractérisée par sa pulsation ω , son amplitude en champ électrique E_0 et sa direction de propagation \vec{u}_z , elle possède des propriétés structurales remarquables en particulier :

- \vec{E} et \vec{B} sont transverses, c'est-à-dire que leur direction est en tout point et à tout instant orthogonale à la direction de propagation. Ceci permet de définir un plan d'onde, plan généré par les deux directions de \vec{E} et \vec{B} .

-Les normes de ces deux vecteurs sont reliées par $B = \frac{E}{c}$ où c est la célérité de la lumière dans le vide.

-Enfin ces deux vecteurs sont orthogonaux entre eux, et le trièdre $(\vec{E}, \vec{B}, \vec{U}_z)$ est un trièdre direct.

Ces trois propriétés se résument dans la relation : $\vec{B} = \frac{\vec{U}_z \wedge \vec{E}}{c}$.

On voit alors que la donnée vectorielle complète du champ \vec{E} , et de direction de propagation \vec{U}_z suffit à décrire totalement l'onde.

II. DEFINITION:

On entend par état de polarisation de la lumière les propriétés géométriques engendrées par le caractère vectoriel de l'onde lumineuse. A chaque instant t le champ électrique \vec{E} vibre dans un plan normal à la direction de propagation de l'onde, et la courbe décrite par le mouvement de son extrémité M dans le plan d'onde, traduit l'état de polarisation de l'onde lumineuse [2].

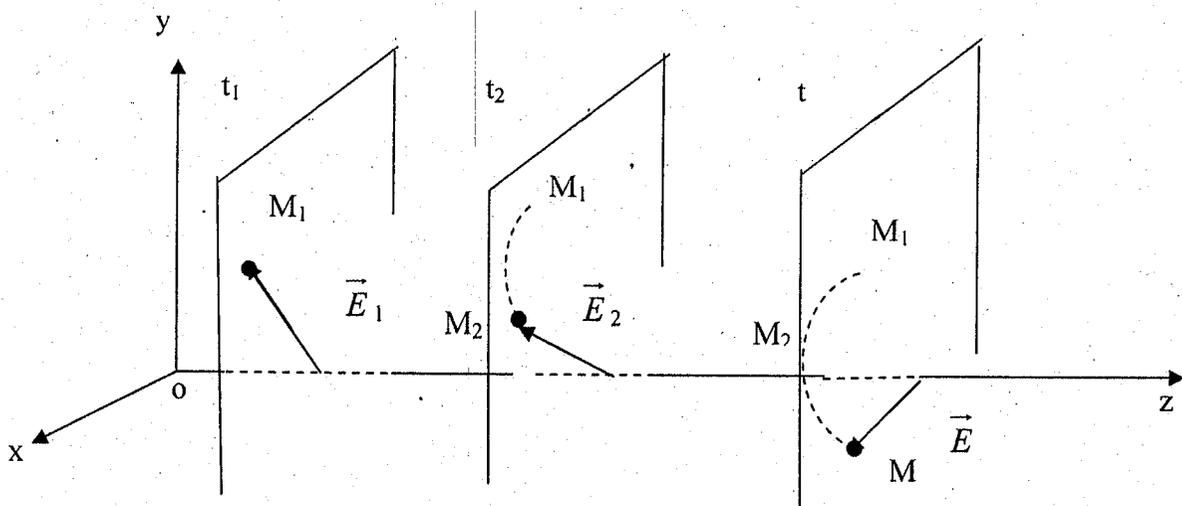


Fig.I.2 : L'évolution du champ électromagnétique au cours du temps.

Si on écrit les composants E_x et E_y du champ électrique \vec{E} dans le plan d'onde sous la forme :

$$\vec{E} = \begin{cases} E_x = E_{0x} \cos(\omega t - \varphi_x) \\ E_y = E_{0y} \cos(\omega t - \varphi_y) \end{cases} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Les deux amplitudes E_{0x} , E_{0y} et les deux phases φ_x, φ_y constituent les quatre paramètres nécessaires pour caractériser l'état de polarisation de l'onde lumineuse.

En choisissant une autre origine du temps, on peut écrire :

$$\vec{E} = \begin{cases} E_{0x} \cos(\omega t) \\ E_{0y} \cos(\omega t - \varphi) \end{cases} \quad (\text{Eq.I.8})$$

avec $\varphi = \varphi_x - \varphi_y$

Enfin on peut se placer en notation complexe et écrire:

$$\vec{E} = \text{Re} \left(\begin{pmatrix} E_{0x} e^{i(\omega t - k \cdot z)} \\ E_{0y} e^{i(\omega t - k \cdot z - \varphi)} \end{pmatrix} \right) \quad (\text{Eq.I.9})$$

Pour décrire ce champ, et donc l'ensemble de l'onde, il est commode de se placer dans le plan $z=0$ et de décrire l'évolution du vecteur \vec{E} dans ce plan. Ceci revient en fait à choisir une origine des coordonnées selon z .

III. FORME ET ETATS DE POLARISATION:

III.1. Forme de polarisation :

Les ondes électromagnétiques étant des ondes transversales, les différentes formes de polarisation peuvent se produire [3] :

- Lumière polarisée rectilignement : le vecteur champ électrique \vec{E} et le vecteur propagation de la lumière se trouvent dans un plan fixe de l'espace (Plan de polarisation).

- Lumière polarisée circulairement : le vecteur champ électrique \vec{E} décrit une hélice autour du vecteur propagation. Dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation, l'extrémité du vecteur champ électrique \vec{E} décrit un cercle.

III.2. Les états de polarisation :

Le champ électromagnétique s'écrit, dans le plan d'onde par l'équation (Eq.I.8) :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \cos(\omega t) \\ E_{0y} \cos(\omega t - \varphi) \end{pmatrix}$$

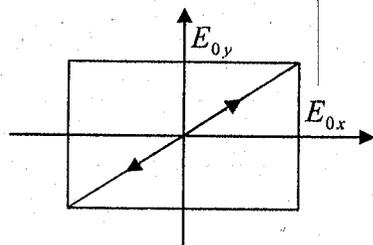
Donc divers cas sont alors envisageables en fonction de la valeur de φ :

a) $\varphi = 0$

Le champ s'écrit alors $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \cos(\omega t) \\ E_{0y} \cos(\omega t) \end{pmatrix}$

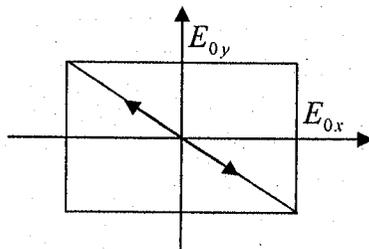
On alors à chaque instant $\frac{E_x}{E_{0x}} = \frac{E_y}{E_{0y}}$, ce qui signifie que le champ \vec{E} garde une direction

fixe. On dit alors que l'onde présente une polarisation rectiligne.



b) $\varphi = \pi$

Ici encore on a la relation $\frac{E_x}{E_{0x}} = \frac{E_y}{E_{0y}}$. La polarisation est toujours rectiligne.



c) φ quelconque:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \cos(\omega t) \\ E_{0y} \cos(\omega t - \varphi) \end{pmatrix} = E_{0y} [\cos \omega t \cos \varphi - \sin \omega t \sin \varphi]$$

Il en résulte :

$$\cos \omega t = \frac{E_x}{E_{0x}} \quad \text{et} \quad \frac{E_y}{E_{0y}} = \cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi, \text{ ou encore:}$$

$$\sin \omega t \sin \varphi = \frac{E_y}{E_{0y}} - \frac{E_x}{E_{0x}} \cos \varphi$$

$$\cos \omega t \sin \varphi = \frac{E_x}{E_{0x}} \sin \varphi$$

En portant chacun des membres au carré et en sommant, on élimine le temps et on obtient:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} \right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 - 2 \cos \varphi \frac{E_x}{E_{0x}} \frac{E_y}{E_{0y}} = \sin^2 \varphi \quad (\text{Eq.I.10})$$

L'équation (Eq.I.10) décrit une ellipse, la polarisation elliptique correspond donc à l'état général de la lumière polarisée. Les axes principaux de l'ellipse forment un système d'axe tourné d'un angle ψ par rapport au système E_{0x}, E_{0y} :

$$E_a = E_x \cos \psi + E_y \sin \psi$$

$$E_x = E_a \cos \psi - E_b \sin \psi$$

$$E_b = -E_x \sin \psi + E_y \cos \psi$$

$$E_y = E_a \sin \psi + E_b \cos \psi ;$$

On introduit cette transformation dans (Eq.I.10), la nouvelle équation se diagonalise quand le terme avec $E_a E_b$ en facteur s'annule, c.à-d. :

$$2E_a E_b \left(\frac{\sin \psi \cos \psi}{E_{0x}^2} + \frac{\sin \psi \cos \psi}{E_{0y}^2} - \frac{\cos^2 \psi - \sin^2 \psi}{E_{0x} E_{0y}} \cos \varphi \right) = 0 \quad (\text{Eq.I.11})$$

Cette équation permet de déterminer l'angle ψ ;

$$\text{tg} 2\psi = \frac{2E_{0x} E_{0y} \cos \varphi}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2} \quad (\text{Eq.I.12})$$

L'équation (Eq.I.10) s'écrit ensuite :

$$\left(\frac{E_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{E_b}{b}\right)^2 = 1 \quad (\text{Eq.I.13})$$

Les paramètres a et b sont les amplitudes des nouveaux modes propre ;

$$E_a = a \cos(\omega t - kz) \quad (\text{Eq.I.14})$$

$$E_b = \pm b \sin(\omega t - kz)$$

Les relations entre les composantes E_x , E_y et E_a , E_b de la polarisation sont illustrés sur la figure (Fig. I.3).

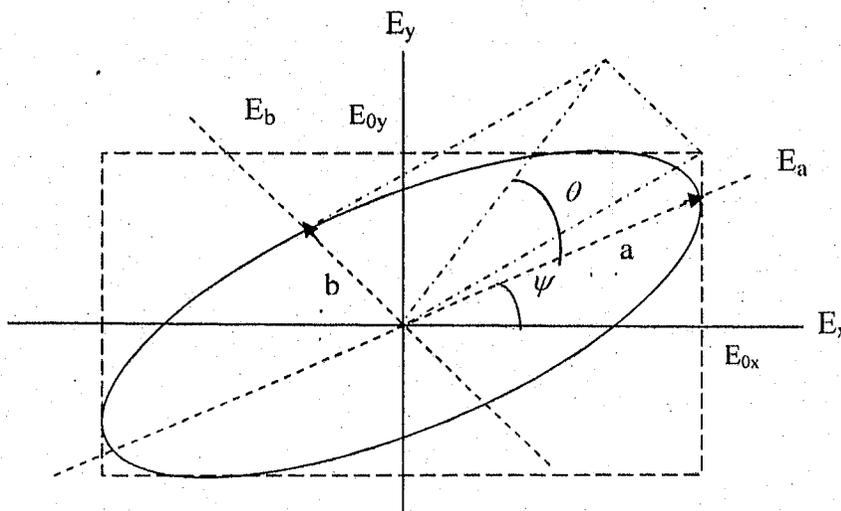


Fig.I.3 : Polarisation elliptique.

Les paramètres principaux de cette ellipse sont:

- L'angle d'inclinaison ψ est l'angle entre l'axe principale majeur (E_a) et l'axe (E_x). Il dépend de la différence de phase φ par l'équation (Eq.I.12)

$$\text{tg} 2\psi = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos\varphi}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2}$$

- L'ellipticité est caractérisé par le rapport entre les deux axes principaux a et b. Elle est

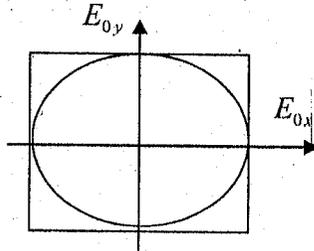
décrit par un angle θ par : $\text{tg} \theta = \frac{b}{a}$ avec $-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2}$

d) $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ou $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ et $E_{0x} = E_{0y}$:

Un cas particulier apparaît dans l'équation de l'ellipse pour une telle configuration : celle-ci s'écrit alors :

$$E_x^2 + E_y^2 = E_{0x}^2$$

L'extrémité de \vec{E} décrit alors un cercle de rayon E_{0x} .



III. 3. Sens de parcours de l'ellipse :

Pour savoir dans quel sens se déplace l'extrémité M du champ électrique, en fonction du temps, pour décrire la courbe géométrique de la polarisation, il est intéressant de connaître le sens de variation des composants E_x et E_y à l'instant initiale $t=0$.

Dans le cas le plus général de la polarisation elliptique :

$$\begin{cases} E_x(0) = \frac{dE_x}{dt} = 0 \\ E_y(0) = \frac{dE_y}{dt} = E_{0y} \omega \sin \varphi \end{cases} \quad (\text{Eq.I.15})$$

Sachant qu'au même instant $t=0$, l'extrémité du vecteur \vec{E} a pour coordonnées :

$$\begin{cases} E_x(0) = E_{0x} \\ E_y(0) = E_{0y} \cos \varphi \end{cases} \quad (\text{Eq.I.16})$$

Il est évident que le sens de parcours de l'ellipse ainsi que son orientation dépendent de φ :

1. $0 < \varphi < \pi \rightarrow E_y(0) > 0$

L'ellipse est décrite dans le sens contraire des aiguilles d'une montre. On dit que l'ellipse est gauche.

2. $\pi < \varphi < 2\pi \rightarrow E_y(0) < 0$

L'ellipse est décrite dans le sens des aiguilles d'une montre. On dit que l'ellipse est droite.

Les différents états de polarisation que nous avons établi sont illustrés dans la figure suivante :

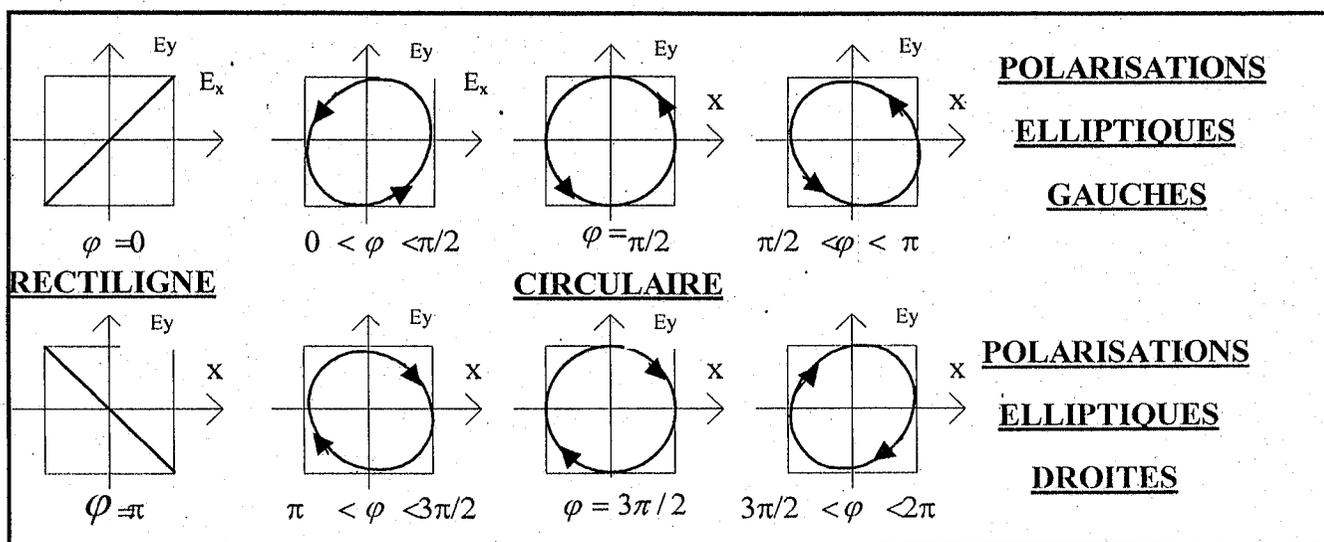


Fig.1.4 : les états de polarisation

IV. PRODUCTION DE LA LUMIERE POLARISEE :

IV.1 Lois de malus :

Considérons une onde polarisée rectilignement, issue d'un polariseur P, qui tombe sur un second polariseur A (figure.I.5). Notons θ l'angle que font entre elles les directions des vibrations que transmettent P et A. Seule la composante suivant la direction de l'analyseur du champ électrique de l'onde incidente d'amplitude réelle A est transmise : par conséquent l'intensité de l'onde transmise, égale au carré de son amplitude, a pour expression

$$I = (A e_p \cdot e_a)^2 = A^2 \cos^2 \theta$$

avec e_p, e_a sont respectivement le vecteur unitaire défini par la direction du polariseur P et l'analyseur A. Cette loi de variation de l'intensité transmise est connue sous le nom de loi de Malus.

Si $\theta = \frac{\pi}{2}$, les deux polariseurs P et A sont « croisés » et $I = 0$.

Lorsque $\theta = 0$, on dit que les polariseurs P et A sont « parallèle » et l'intensité transmise est maximale [4].

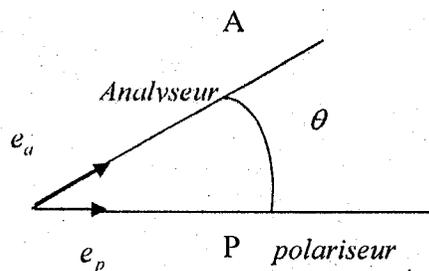


Fig.I.5

IV.2 Polarisation par réflexion :

Un des moyens les plus simples pour produire de la lumière polarisée est la réflexion par la surface séparant deux milieux diélectriques d'indices n_1 et n_2 (Figure.I.6).

Pour une incidence dite de Brewster, seule la composante de la lumière naturelle perpendiculaire au plan d'incidence est réfléchie.

La formule de l'angle de Brewster est déduite comme suit :

D'après la loi de Descartes : $n_1 \sin i_B = n_2 \sin i_2$

On sait qu'à l'angle de Brewster i_B , les rayons réfléchies et réfractés sont perpendiculaires puisque $i_B + i_2 = \frac{\pi}{2}$, en remplaçant par cette valeur dans la loi Snell-Descartes, on trouve :

$$\operatorname{tg} i_B = \frac{n_2}{n_1} . \text{ C'est ce que on appelle la loi de Brewster.}$$

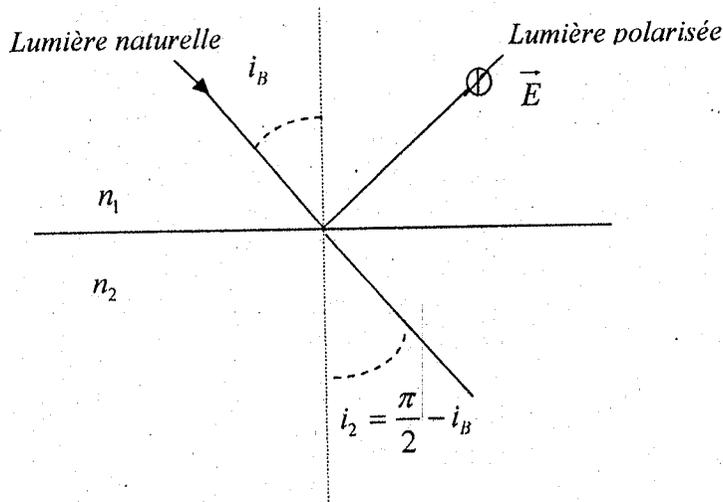


Fig.I.6 : Polarisation par réflexion.

IV.3 Polarisation par diffusion :

Le phénomène de diffusion par des molécules, plus généralement par des particules en suspension, est une autre source de polarisation de la lumière naturelle.

Lorsqu'une onde lumineuse se propageant selon l'axe des z tombe sur un gaz (figure I.7), les électrons de chaque atome absorbent l'énergie, puis réémettent un rayonnement dipolaire dans toutes les directions, sauf selon l'axe de chaque dipôle.

On dit que l'onde a été diffusée. Un observateur qui reçoit le rayonnement dans une direction perpendiculaire au faisceau incident, ne peut pas voir un champ E le long de l'axe des x , car cela impliquerait la présence d'une composante longitudinale de l'onde. L'onde diffusée est donc linéairement polarisée [5].

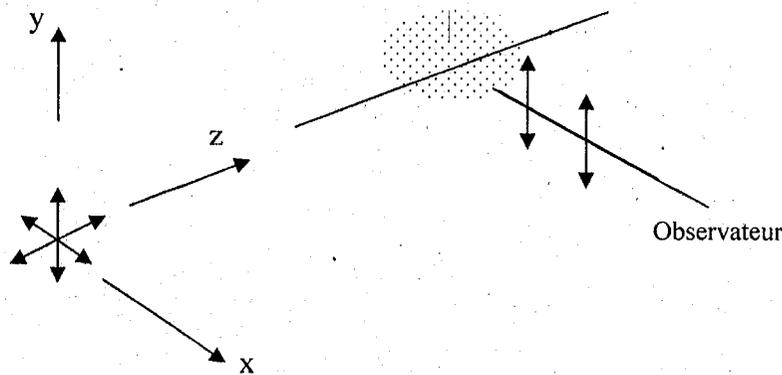


Fig.I.5: Polarisation par diffusion.

IV.4 Polarisation par double réfraction :

Les liquides, les solides amorphes (verre) et les solides cristallins offrant une symétrie cubique sont optiquement isotropes : la vitesse de la lumière (donc aussi l'indice de réfraction) ne dépend pas de la direction de propagation à l'intérieur de la substance.

D'autres solides cristallins, calcite ou spath d'Island, sont anisotropes. Ces cristaux sont biréfringents (doublement réfringents). En effet un rayon de la lumière naturelle, arrivant sur l'une des faces du cristal de calcite est dédoublé. Les deux faisceaux réfractés sont polarisés linéairement et leurs plans de polarisation sont perpendiculaires (figI.6).

Certains cristaux biréfringents plus complexes (cristaux biaxes) requièrent trois indices de réfraction, aucun rayon ne suit alors la loi de la réfraction.

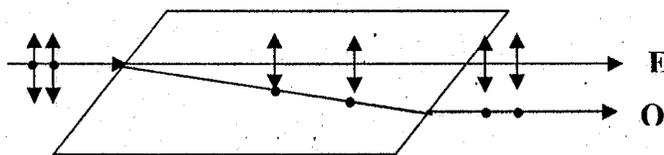


Fig.I.6 Cristal biréfringent

Polariseurs :

Les cristaux biréfringents permettent de fabriquer de petits polariseurs. Les polariseurs biréfringents sont constitués de deux prismes biréfringents d'axes optiques parallèles séparés par une mince couche d'un matériau d'indice de réfraction différent de celui des prismes.

Les indices sont choisis de manière à ce qu'un des deux faisceaux (ordinaire ou extraordinaire) soit totalement réfléchi à l'interface et que l'autre traverse complètement cette couche et le deuxième cristal [1].

Le polariseur de Glan-Thompson :

Dans le plupart des cas, on utilise de calcite pour sa fabrication. La figure I.7 montre un schéma possible, développé par Glan-Thompson.

La face d'entrée du premier prisme est taillée de telle sorte qu'elle contienne l'axe optique. Les deux prismes de calcite sont séparés par une substance appelée Baume du Canada, choisis à cause de son indice de réfraction $n_c = 1.55$ qui est compris entre les valeurs d'indices du rayon extraordinaire $n_e = 1.4864$ et ordinaire $n_o = 1.6584$ de la calcite (fig.I.7).

Le polariseur de Glan-Thompson ne laisse donc passer que la lumière polarisée parallèlement à la direction de son axe optique. La face en bas du prisme est souvent noircie pour absorber le rayon ordinaire.

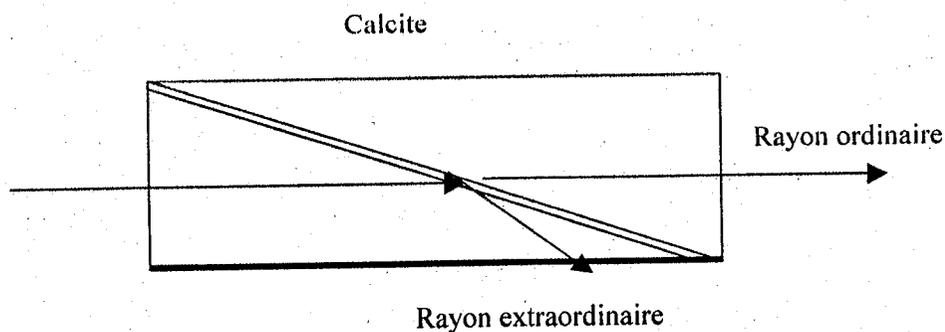


Fig.I.7: Polariseur de Glan-Thompson.

Le polariseur polaroïd :

Il existe des cristaux biréfringents où une des composantes de la polarisation est fortement absorbée. Ce phénomène est appelé dichroïsme.

Ces polariseurs sont moins performants que les précédents : la transmission de la lumière est moins bonne que celle des polariseurs à prisme en raison d'une absorption résiduelle de la composante transmise. Le facteur d'extinction est environ 2 ordres de grandeur plus élevée, sont entre 10^{-2} et 10^{-3} .

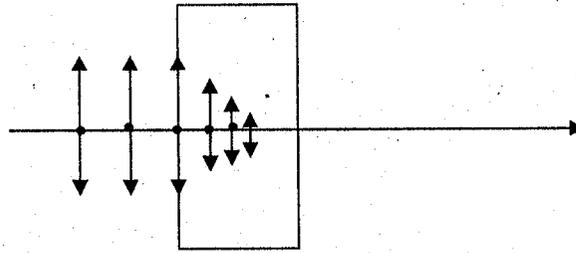


Fig.I.8 : Principe de lame à polaroïd.

V- REPRESENTATION DE L'ETAT DE POLARISATION:

1. Paramètres de Stokes :

L'état de polarisation et l'intensité d'une vibration lumineuse monochromatique peuvent être caractérisés par quatre quantités ayant la même dimension, nommées paramètres de Stokes [6], ce sont :

$$\begin{cases} S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 = I_x + I_y \\ S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2 = I_x - I_y \\ S_2 = E_{0x}E_{0y}2\cos\varphi = I_{45} + I_{-45} \\ S_3 = E_{0x}E_{0y}2\sin\varphi = I_G + I_D \end{cases} \quad (\text{Eq.I.17})$$

E_{0x} et E_{0y} désignent les amplitudes suivant deux directions perpendiculaires OX et OY dans le plan d'onde et φ la différence de phase entre elle.

Il est facile de voir que ces quatre paramètres ne sont pas indépendants puisqu'il ne dépend que du déphasage φ .

De plus les expressions précédentes montrent que :

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (\text{Eq.I.18})$$

S_0 : est l'intensité totale de la forme de la lumière.

S_1 : est la différence des intensités de polarisations linéaire suivant (X) et (Y).

S_2 : est la différence des intensités de polarisations linéaire à 45° et 135° de la direction (X).

S_3 : est la différence des intensités de polarisations circulaires gauche et droite.

Toute lumière polarisée peut être représentée par un point dans l'espace euclidien tridimensionnel associé aux trois derniers paramètres de Stokes S_1 , S_2 et S_3 : Cet espace est l'espace de Poincaré, par extinction la représentation des états de polarisation sur une sphère par Poincaré.

2. La sphère de Poincaré :

Nous caractérisons chaque état de polarisation de la lumière polarisée par une ellipse dont le grand axe est repéré par l'angle ψ et dont l'aplatissement est donné par la tangente de l'angle θ ; Le sens de parcours de l'ellipse (polarisation droite ou gauche) étant donné par le signe de φ . Il existe plusieurs représentations graphiques des états de polarisation : représentation dans un plan complexe, représentation sur la surface d'une sphère... Nous allons considérer cette dernière représentation qui s'appelle sphère de Poincaré (voir la figure. I.9).

L'état de polarisation (ψ, θ) est représenté sur la surface de la sphère par un point de longitude 2ψ et de latitude 2θ . Ainsi, l'équateur est le lieu des états de la lumière polarisée rectilignement : La polarisation horizontale ($\psi = 0$) évolue de façon continue vers la polarisation verticale ($\psi = \frac{\pi}{2}$) lorsqu'on se déplace le long de l'équateur. Le pôle nord (resp. Sud), représente la lumière circulaire gauche (resp. Droite).

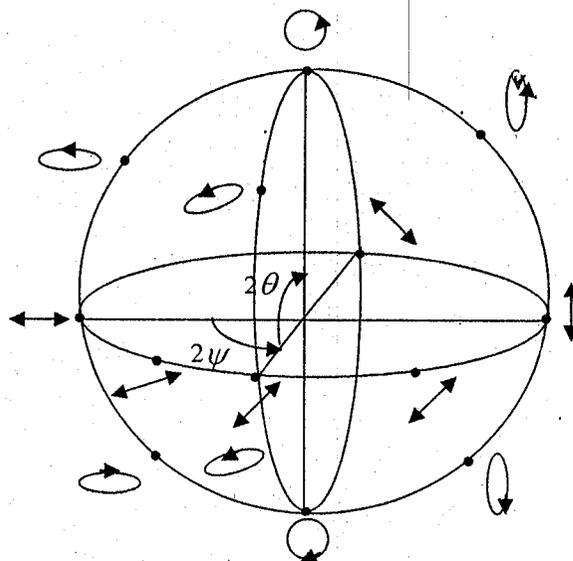


Fig.I.9 : La sphère de Poincaré.

3. Vecteurs de Jones :

Les composantes du vecteur champ électrique caractérisant une onde plane électromagnétique transverse, se propageant dans le vide et dont la direction de propagation dans un repère $oxyz$ est colinéaire à l'axe z sont de la forme :

$$\vec{E} = E_{0x} \exp i\omega \left(t - \frac{z}{c}\right) \vec{u}_x + E_{0y} \exp i\omega \left(t - \frac{z}{c}\right) \vec{u}_y \quad (\text{Eq.I.19})$$

E_{0x} , et E_{0y} représente respectivement l'amplitude du champ suivant les directions x et y .

ω est la pulsation de l'onde.

Dans une notation matricielle, ce champ électrique est représenté par le vecteur colonne suivant :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \exp i\omega \left(t - \frac{z}{c}\right) \quad (\text{Eq.I.20})$$

où $\begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix}$ est appelé vecteur de Jones et on note :

$$J = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.I.21})$$

Par conséquent, la modification de l'état de polarisation d'une onde par un élément optique linéaire, sera décrite par une transformation linéaire du vecteur de Jones correspondant, soit une matrice 2×2 .

Cette matrice est généralement donnée suivant les axes principaux de l'élément optique puisqu'on peut toujours se ramener à ce système d'axe à l'aide de la matrice de rotation

$$R(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.I.22})$$

φ est l'angle que fait le système d'axe du laboratoire avec celui de l'élément optique.

Représentation quelque cas particuliers

1. cas d'une polarisation linéaire formant un angle φ avec l'axe x

Dans ce cas le vecteur de Jones est écrit sous la forme :

$$J = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \cos\varphi \\ E_0 \sin\varphi \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.I.23})$$

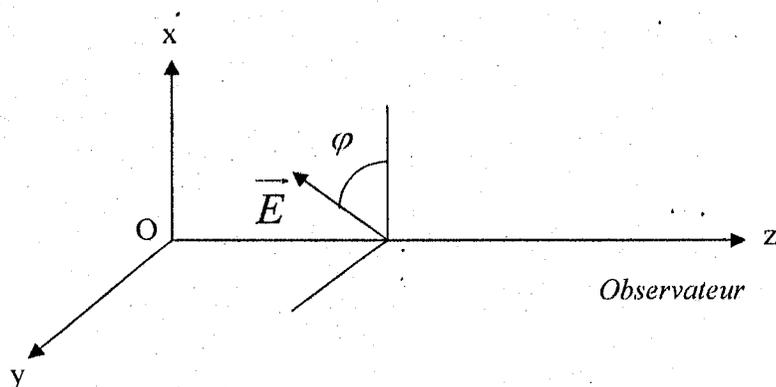


Fig.I.20 : Représentation du vecteur champ électrique de l'onde polarisée rectilignement selon l'angle ψ

2. cas d'une polarisation circulaire ($E_{0x} = E_{0y}$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$)

Le champ électromagnétique est écrit sous la forme suivante :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_0 \\ iE_0 \end{pmatrix} e^{i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)}, \quad \text{par suite le vecteur de Jones est donné par}$$

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} E_0 \\ iE_0 \end{pmatrix}$$

3. cas d'une polarisation elliptique :

Dans ce cas on aura, $\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} e^{i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)}$, et les amplitudes E_{0x} et E_{0y} sont données par

$$|E_{0x}| = \text{Re}\left(E_x \exp i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right) \quad ; \quad |E_{0y}| = \text{Re}\left(E_y \exp i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right).$$

VI. CONCLUSION:

Dans ce chapitre nous avons montré que l'état de polarisation d'une onde plane électromagnétique dans un milieu infini était l'état de polarisation elliptique. Lorsque l'ellipse dégénère en un segment de droite ou se transforme en un cercle on parle alors d'état rectiligne ou d'état circulaire.

Nous montrons également qu'il existe une représentation purement géométrique de l'état de polarisation. En effet tout état de polarisation peut être représenté par un point sur une sphère, la sphère de Poincaré. La représentation de Poincaré permet d'introduire les paramètres de Stokes. Ces paramètres peuvent être regroupés en un vecteur à quatre composantes.

CHAPITRE II

Ellipsometrie et spectroellipsometrie

Chapitre II

L'ELLIPSOMETRIE ET SPECTROELLIPSOMETRIE

Avant tout, il est nécessaire de rappeler le formalisme de la mesure ellipsométrique et le principe général de l'ellipsomètre. Ce chapitre présente la technique mise en œuvre pour analyser les échantillons.

I. INTRODUCTION :

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface, utilisée pour caractériser une interface ou un film entre deux milieux. Cette technique repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée, après réflexion sur, ou transmission à travers, l'interface [1]. L'utilisation croissante de traitements de surface dans de nombreux domaines (optique, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au développement des techniques optiques d'analyse de surface [2] : outre l'ellipsométrie, on peut citer l'interférométrie et la réflectométrie.

L'ellipsométrie, dont le principe a été découvert il y a plus d'un siècle [3], a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique des moteurs, ce qui a permis l'automatisation et l'optimisation des mesures [2]. Les principaux atouts de cette technique sont son caractère non destructif, qui autorise des mesures *in situ* [1,2], sa sensibilité, qui permet de mesurer des épaisseurs jusqu'à une fraction de couche moléculaire [1,2], ainsi que la possibilité de suivre la croissance d'une couche en temps réel [2]. Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, que nous utiliserons, de l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre de longueurs d'onde et permet parfois d'interpréter des structures plus complexes: multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, etc [2,4].

II. PROPRIETES OPTIQUES D'UN MILIEU :

Dans un milieu de permittivité relative ϵ_r et de conductivité σ , la propagation d'une onde électromagnétique déduite des équations macroscopiques de Maxwell [5].

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \vec{E}}{dt^2} - \mu_0 \sigma \frac{d \vec{E}}{dt} = \vec{0} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Où ϵ_0 et μ_0 sont la permittivité et la perméabilité du vide.

La solution de cette équation s'écrit sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp -i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

Ce qui conduit à la définition de la constante diélectrique complexe du milieu :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_r - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = \epsilon_r - i \epsilon_i \quad (\text{Eq.II.2})$$

Cette grandeur détermine les propriétés optiques d'un milieu.

Le comportement optique d'un milieu peut être caractérisé aussi par un indice de réfraction complexe \tilde{N} qui est défini par l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k par la relation :

$$\tilde{N} = n - ik \quad (\text{Eq.II.3})$$

En outre, l'indice complexe \tilde{N} et la fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$ sont liées par la relation :

$$\tilde{N}^2 = \tilde{\epsilon} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Ceci nous permet d'écrire les relations suivantes entre les parties réelles et imaginaires de \tilde{N} et $\tilde{\epsilon}$:

$$\begin{cases} \epsilon_r = n^2 - k^2 \\ \epsilon_i = 2nk \end{cases} \quad (\text{Eq.II.5})$$

III. PRINCIPE DE BASE DE L'ELLIPSOMETRIE :

Comme nous l'avons souligné auparavant, l'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surfaces et de couches minces, fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface de l'échantillon.

Cette technique de caractérisation permet la mesure simultanée de deux grandeurs pour chaque longueur d'onde. A partir de celles-ci, l'on peut déterminer en une seule mesure à la fois l'indice complexe et l'épaisseur de couches minces.

Ces deux grandeurs sont les angles ellipsométrique ψ et Δ .

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1) (figure II.1). Une partie de l'onde est transmise, ou «réfractée», et une autre partie est réfléchie. Le plan de la figure (II.1) est appelé plan d'incidence.

Le faisceau incident est caractérisé par son vecteur champ électrique dont l'une des composantes (fig.II.1), E_{ip} est parallèle au plan d'incidence et l'autre, E_{is} , est perpendiculaire à ce même plan. On caractérise de la même façon l'onde réfléchie par les composantes E_{rp} et E_{rs} .

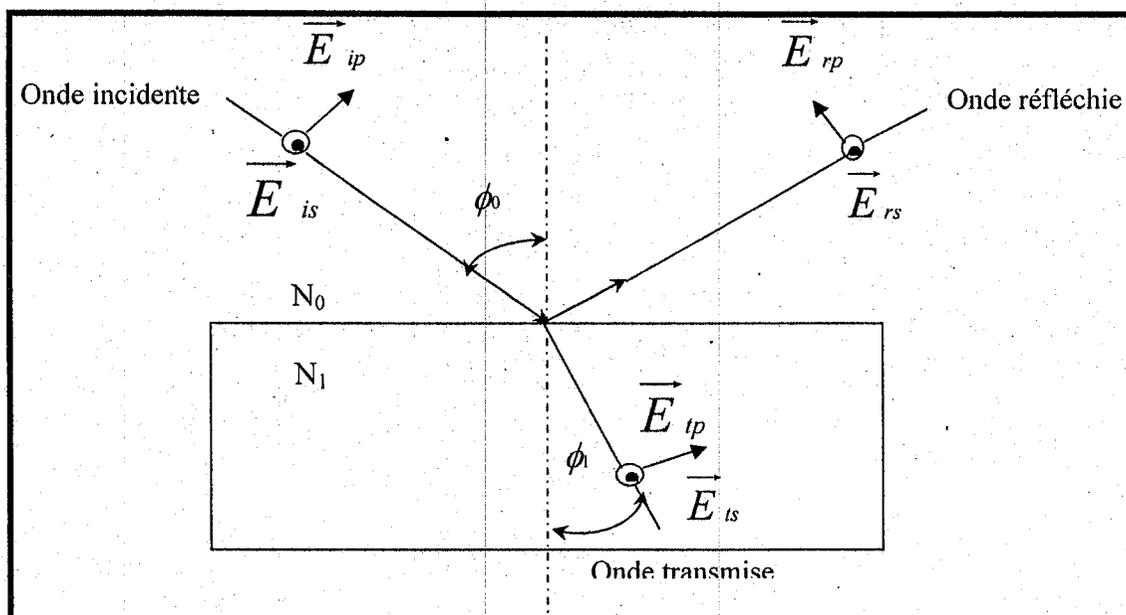


Fig.II.1 : Réflexion d'une onde plane à l'interface entre deux milieux semi-infinis

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface se traduit par un coefficient de réflexion du champ électrique pour chaque polarisation. Nous n'étudierons ici que l'onde réfléchie, mais il est possible de définir également des coefficients de transmission [1].

Par définition, les coefficients de réflexion r_p pour les composantes parallèles et r_s pour les composantes perpendiculaire au plan d'incidence sont :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (\text{Eq.II.6})$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules, δ_s et δ_p sont les phases de r_p et r_s .

On définit également la réflectivité pour la polarisation p, R_p , et la réflectivité pour la polarisation s, R_s , par les relations :

$$R_p = |r_p|^2 \quad (\text{Eq.II.8})$$

$$R_s = |r_s|^2 \quad (\text{Eq.II.9})$$

Si l'interface entre (0) et (1) est une **interface de Fresnel**, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince et si l'on note ϕ_0 l'angle (complexe) d'incidence, ϕ_1 l'angle (complexe) de réfraction, et N_0 et N_1 les indices de réfraction complexes des milieux (0) et (1), alors la relation entre les angles ϕ_0 et ϕ_1 est donnée par la loi de Snell- Descartes [1,2] :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (\text{Eq.II.9})$$

Par ailleurs, les équations de Fresnel traduisent la continuité de la composante tangentielle du champ électrique à l'interface :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (\text{Eq.II.11})$$

La loi de Descartes (Eq.II.9) permet de réécrire ces équations uniquement en fonction des angles de réflexion et de réfraction :

$$r_p = \frac{\tan(\phi_0 - \phi_1)}{\tan(\phi_0 + \phi_1)} \quad (\text{Eq.II.12})$$

$$r_s = \frac{-\sin(\phi_0 - \phi_1)}{\sin(\phi_0 + \phi_1)} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Les coefficients de réflexion r_p et r_s peuvent être reliés aux grandeurs ellipsométriques ψ et Δ par la relation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{Eq.II.14})$$

avec :

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{Eq.II.15})$$

et

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{Eq.II.16})$$

Les paramètres ellipsométrique ψ et Δ , appelés respectivement azimuth et déphasage. Dans le cas général, leurs domaines de définition sont :

$$\psi \in [0, 90] \quad \text{et} \quad \Delta \in [0, 360].$$

La mesure des deux paramètres ellipsométriques ψ et Δ ($\tan \psi$ et $\cos \Delta$) permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant.

IV. SIGNIFICATION ET UTILISATION DE ψ ET Δ :

a) Si l'échantillon est semi-infini :

C'est-à-dire si l'échantillon est composé d'un seul matériau (substrat de silicium ou de verre par exemple), et si le faisceau « ne voit pas » sa face arrière (soit parce qu'il absorbe la lumière, soit par ce que l'on a dépoli la face arrière pour qu'elle diffuse la lumière).

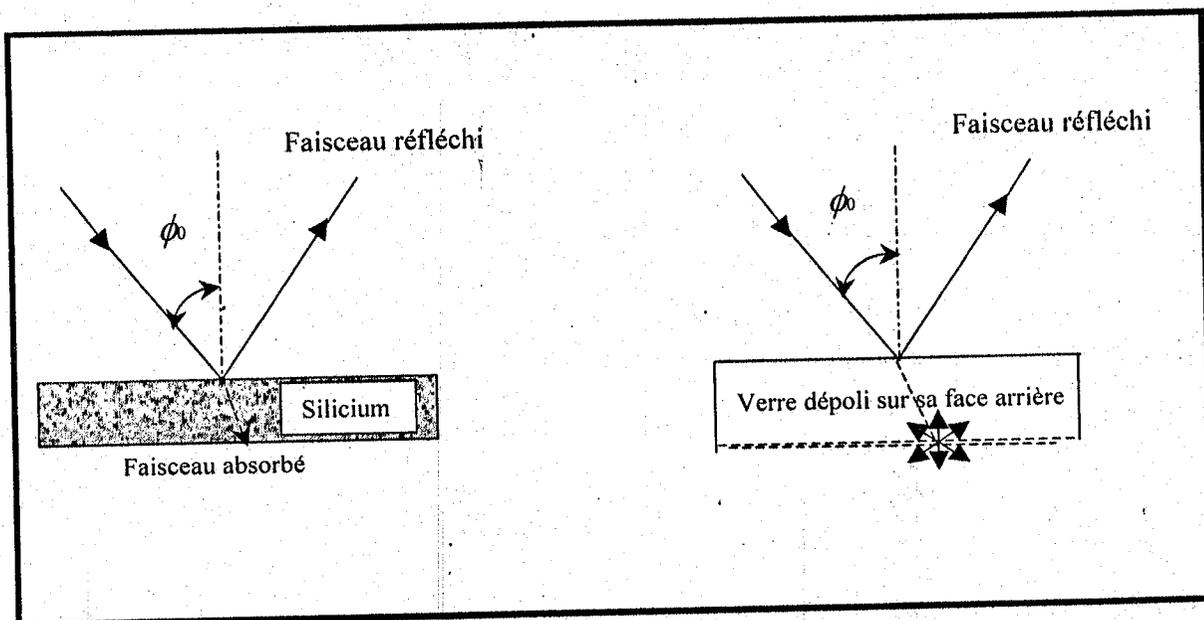


Fig.II.2 Echantillon semi-infini

Dans ce cas r_p et r_s sont tout simplement les coefficients de Fresnel à l'interface air/échantillon (données par les équations (Eq.II.10) et (Eq.II.11), donc ψ et Δ donnent directement l'indice du matériau N_1 selon la relation suivante :

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2 \phi_0} \quad (\text{Eq.II.17})$$

dans ce cas, en connaissant l'indice du milieu (0) incident (l'air ou le vide la plupart du temps), la mesure ellipsométrique est une mesure directe de l'indice N_1 du matériau, ou plutôt de sa constante diélectrique ϵ_1 , selon la formule :

$$\epsilon_1 = N_1^2 = \epsilon_0 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \tan^2 \phi_0 \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \right], \quad N_1 = n - iK$$

avec n : indice de réfraction et k : coefficient d'extinction ($k \geq 0$).

b) Si l'échantillon est composé d'une ou plusieurs couche(s) mince(s) sur un substrat semi-infini

- **Cas d'un film mince sur substrat opaque :**

La réflexion de la lumière par une telle structure est représenté par la figure (II.3) Le faisceau incident se propage dans le milieu ambiant (0) d'indice complexe N_0 avant d'arriver sur la surface d'une couche mince (1) avec un angle ϕ_0 . Il est divisé, d'une part, en un faisceau réfléchi et, d'autre part, en un faisceau réfracté avec un angle de réfraction ϕ_1 . Le faisceau réfracté traverse toute l'épaisseur d_1 du film mince, d'indice optique complexe N_1 , et se trouve lui-même divisé en un faisceau réfléchi et un autre réfracté dans le substrat opaque (2) d'indice optique complexe N_2 à l'angle ϕ_2 . Le faisceau réfléchi dans le film va être réfléchi et réfracté plusieurs fois sur chacun des dioptrés séparant le film du milieu ambiant et du substrat.

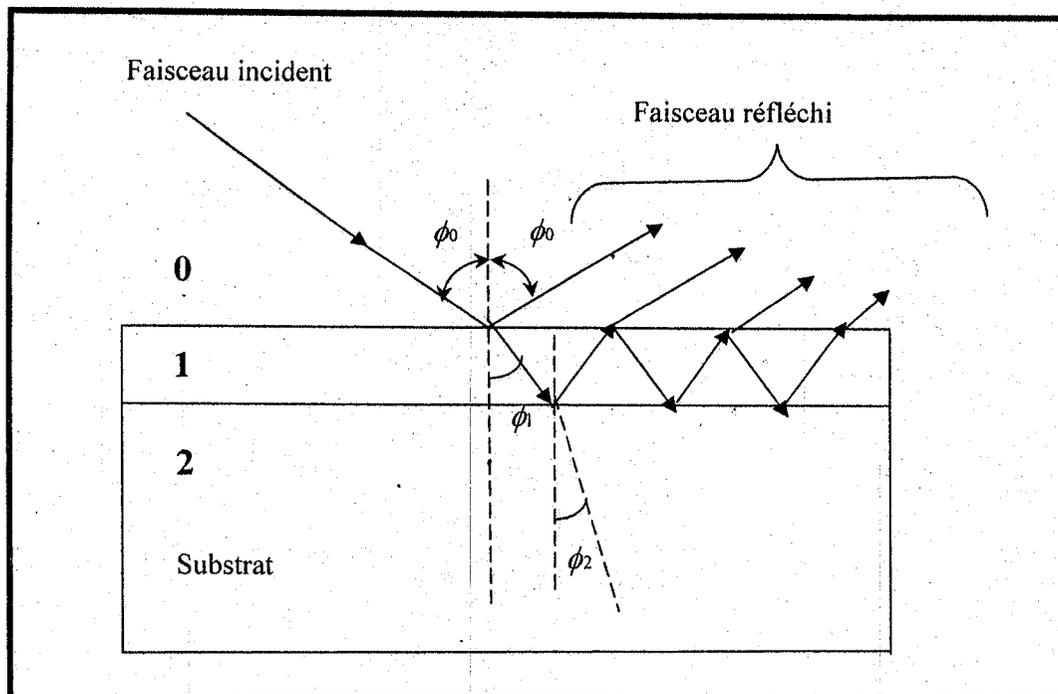


Fig. II.3 : Echantillon composé d'une couche mince (milieu 1) sur un substrat opaque (milieu 2) (le milieu 0 est représentatif de l'environnement de l'échantillon).

Dans ce cas, comme le montre la figure II.3, L'expression de r_p et r_s est plus délicate, car il faut tenir compte des réflexion multiples dans la couche.

ψ et Δ dépendent de :

- L'indice de la couche et celui du substrat (celui du substrat étant, par ailleurs, généralement connu).
- L'épaisseur de la couche (d).
- L'angle d'incidence ϕ_0 (connu, comme pour un échantillon semi-infini).
- La longueur d'onde λ (connue comme pour un échantillon semi-infini).

Avec la relation $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$, on considère, dans le cas général, le coefficient de réflexion en amplitudes :

$$r_x = \frac{r_{x01} + r_{x12} \exp(-2i\beta_1)}{1 + r_{x01} \cdot r_{x12} \exp(-2i\beta_1)} \quad \forall x \in \{p, s\} \quad (\text{Eq.II.19})$$

avec β_1 est le facteur de phase (dépend de l'épaisseur du film et de la longueur d'onde du faisceau), définit par la relation suivante:

$$\beta_1 = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \phi_1 \quad \text{et} \quad N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 \quad (\text{Eq.II.20})$$

avec N_0, N_1, N_2 sont les indices complexes de l'air, de la couche mince et du substrat, et ϕ_0, ϕ_1, ϕ_2 , respectivement les angles d'incidence du faisceau dans l'air, dans la couche et dans le substrat.

De façon générale, pour deux milieux (i, j), on peut écrire les coefficients de Fresnel en réflexion sous la forme :

$$r_{p,ij} = \frac{N_j \cos \phi_i - N_i \cos \phi_j}{N_j \cos \phi_i + N_i \cos \phi_j} \quad (\text{Eq.II.21})$$

$$r_{s,j} = \frac{N_i \cos \phi_i - N_j \cos \phi_j}{N_i \cos \phi_i + N_j \cos \phi_j} \quad (\text{Eq.II.22})$$

Donc ces coefficients de Fresnel pour un dioptre séparant le milieu ambiant (0) et la couche mince (1) sont :

$$r_{p,01} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (\text{Eq.II.23})$$

$$r_{s,01} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (\text{Eq.II.24})$$

et pour le dioptre séparant la couche mince (1) du substrat (2) ;

$$r_{p,12} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2}$$

$$r_{s,12} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (\text{Eq.II.25})$$

On en déduit alors le rapport des coefficient de réflexion par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{p,01} + r_{p,12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{p,01} r_{p,12} \exp(-2i\beta)} \frac{1 + r_{s,01} r_{s,12} \exp(-2i\beta)}{r_{s,01} + r_{s,12} \exp(-2i\beta)} \quad (\text{Eq.II.26})$$

- **Cas des structures multicouches :**

On a vu que dans le cas d'une couche semi-infinie, les angles ellipsométriques et l'indice du matériau étaient reliés. Supposons maintenant que l'on dispose d'un échantillon constitué de C couches isotropes, indexées de 1 en surface à C pour le substrat. On note chaque épaisseur d_i et chaque indice complexe N_i . Connaissant ces paramètres, on peut calculer des coefficients de Fresnel globaux pour un tel échantillon, à l'aide du formalisme matriciel d'Abelès. On en déduira alors ses angles ellipsométriques [6].

On illustre ce cas à la figure II.4. À la coté z , le champ électrique total est la somme de deux composantes, se propageant, l'une vers les z croissants (vers le substrat).

L'autre vers les z décroissants $E^+(z)$ et $E^-(z)$. On suppose le faisceau polarisé linéairement, selon p et s , propriété conservée à la traversée des couches. Le champ à deux profondeurs z et z' est relié par transformation matricielle :

$$\begin{pmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.II.27})$$

On supposant z et z' , de part et d'autre de l'interface $i/i+1$, on montre que la matrice de traversée d'interface s'écrit :

$$I_{i,i+1} = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.II.28})$$

où r et t sont les coefficients de Fresnel, dont nous rappelons les expressions, dépendantes du type de polarisation :

$$r_{pi,i+1} = \frac{N_{i+1} \cos \phi_i - N_i \cos \phi_{i+1}}{N_{i+1} \cos \phi_i + N_i \cos \phi_{i+1}} ; r_{si,i+1} = \frac{N_i \cos \phi_i - N_{i+1} \cos \phi_{i+1}}{N_i \cos \phi_i + N_{i+1} \cos \phi_{i+1}} \quad (\text{Eq.II.29})$$

$$t_{pi,i+1} = \frac{2N_i \cos \phi_i}{N_{i+1} \cos \phi_i + N_i \cos \phi_{i+1}} ; t_{si,i+1} = \frac{2N_i \cos \phi_i}{N_i \cos \phi_i + N_{i+1} \cos \phi_{i+1}} \quad (\text{Eq.II.30})$$

On définira donc deux matrices I selon le mode de polarisation considéré.

En illustration, notons que la matrice S , d'un échantillon semi-infini, se réduit à la matrice d'interface I air-matière. Alors, le rapport définissant les angles ellipsométriques vérifie :

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{S_{21p} S_{11s}}{S_{11p} S_{21s}} \quad (\text{Eq.II.31})$$

Revenons à notre empilement. En supposant z et z' dans une même couche i , distants de d_i , on montre que la matrice de traversée de couche s'écrit :

$$T_i = \begin{pmatrix} e^{j\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{j\beta_i} \end{pmatrix} \quad \text{avec } \beta_i = \frac{2\pi d_i N_i}{\lambda} \cos \phi_i \quad (\text{Eq.II.32})$$

N_i et d_i sont l'indice complexe de réfraction, et l'épaisseur d'une couche i , ϕ_i est l'angle d'incidence à l'interface $i(i+1)$, et λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

ϕ_i est en général l'angle complexe, elle peut être calculé par la loi de Descartes :

$$N_i \cos \phi_i = N_0 \cos \phi_0 \quad (\text{Eq.II.33})$$

Où N_0 et ϕ_0 sont l'indice de réfraction et l'angle d'incidence de l'ambient.

Les matrices T ne dépendent pas du mode de polarisation, mais ne conservent un sens que si la couche traversée est isotrope.

La réponse de l'empilement total à la traversée du faisceau est régit par une formule du type (Eq.II.27) avec z' au niveau du substrat, et z au niveau du milieu ambient. Les angles successifs dans chaque couche sont définis par la loi de Snell-Descartes. La matrice S s'exprime alors sous la forme du produit :

$$S = I_{01} T_1 I_{12} T_2 \dots I_{i+1} T_{i+1} \dots T_{c-1} I_{c-1c} \quad (\text{Eq.II.34})$$

En développant ce produit matriciel pour les deux modes de polarisations, c'est-à-dire, pour les deux types de matrices I , on définit des pseudo-coefficients de Fresnel pour le système multicouche :

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} ; R_s = \frac{S_{21s}}{S_{11s}} \quad (\text{Eq.II.35})$$

On démontre que ces valeurs permettent la détermination des angles ellipsométriques par la formule (Eq.II.31). Dans le cas particulier classique d'une couche transparente (indice 1) sur un substrat (2), on a :

$$\rho = \frac{(r_{p01} + r_{p12} e^{-2j\beta_1}) (1 + r_{s01} r_{s12} e^{-2j\beta_1})}{(1 + r_{p01} r_{p12} e^{-2j\beta_1}) (r_{s01} + r_{s12} e^{-2j\beta_1})} \quad (\text{Eq.II.36})$$

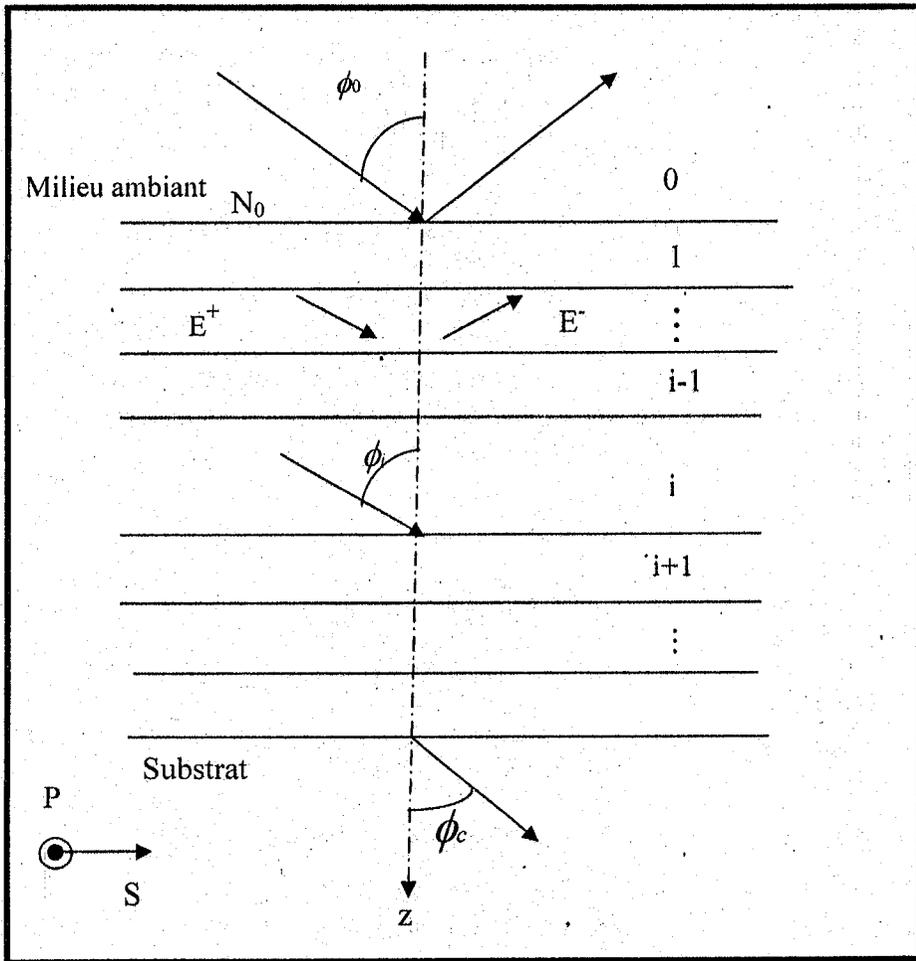
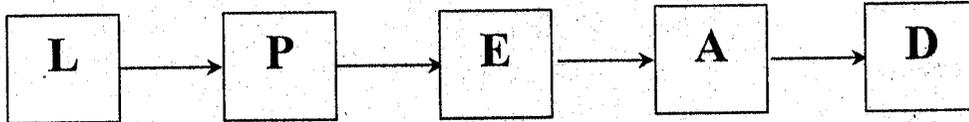


Figure II.4 : Structure multicouches.

V. TYPES DE L'ELLIPSOMETRE :

Il y a eu plusieurs développements dans la conception des ellipsomètres, bien que tout se compose d'une source lumineuse (L), de polariseur (P), l'échantillon à l'étude (E), un analyseur pour déterminer l'état de polarisation après réflexion (ou transmission) de l'échantillon (A) et finalement d'un détecteur optique (D) pour déterminer l'intensité.



Les premiers ellipsomètres dits à annulation fonctionnent sur un principe expérimenté depuis le XIX^e siècle [7], et ne sont évidemment plus compétitifs aujourd'hui, du fait de la lourdeur de mise en œuvre d'une mesure.

Ils étaient constitués d'une source de lumière, puis successivement, d'un polariseur (P), d'un compensateur (C) de l'échantillon (E), d'un analyseur (A) et d'un détecteur.

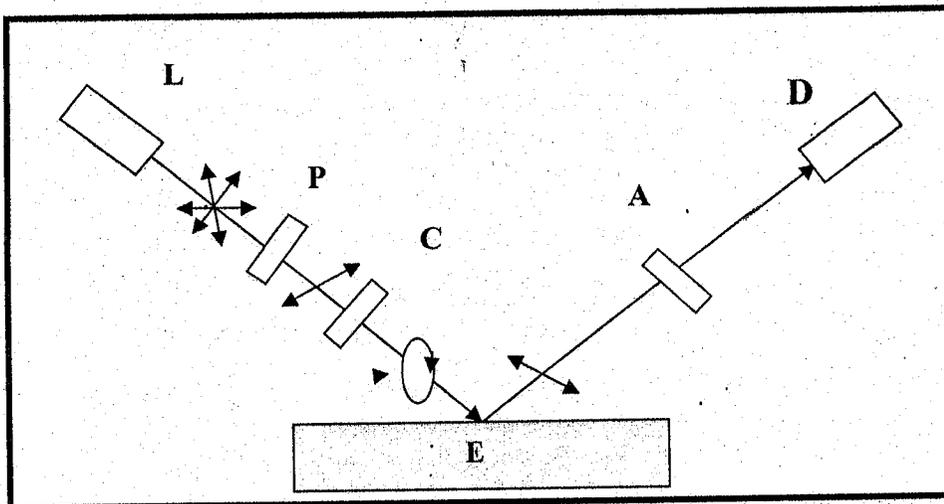


Fig.II.5 : Ellipsomètre à annulation

La polarisation, linéaire après le polariseur, est transformée en polarisation elliptique par le compensateur. On oriente ce dernier de manière à obtenir une polarisation linéaire après réflexion sur l'échantillon. L'analyseur est par la suite orienté de manière à être croisé avec la polarisation linéaire obtenue jusqu'à l'extinction du faisceau.

La mesure sur un tel système [8] se fait par ajustements successifs des orientations du polariseur et de l'analyseur jusqu'à extinction. Alors, les deux angles d'orientation des composants sont liés aux angles ellipsométriques.

Dans les premières versions, le détecteur était l'œil, et même si aujourd'hui, on y a substitué un photomultiplicateur, la procédure manuelle d'orientation prend environ une minute, ce qui exclut son utilisation, aussi bien en temps réel qu'en spectroscopie. Cet instrument utile à la caractérisation d'épaisseurs et des propriétés optiques statiques, c'est-à-dire sur un échantillon massifs, fut largement utilisé dans les domaines de l'électrochimie, de la biologie, et surtout, de la microélectronique du silicium [6].

Depuis 1960 environ, se sont développés des ellipsomètres automatiques. La figure II.6 représente le schéma fonctionnel de ces ellipsomètres actuels.

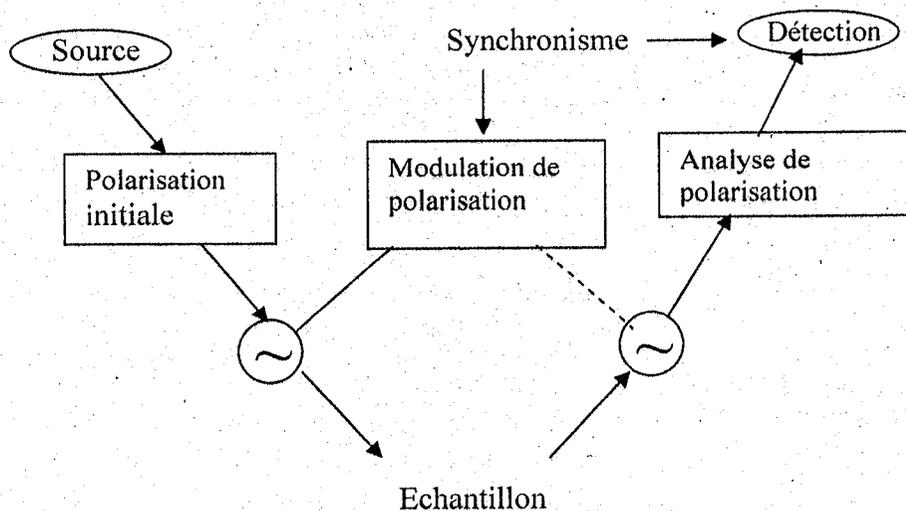
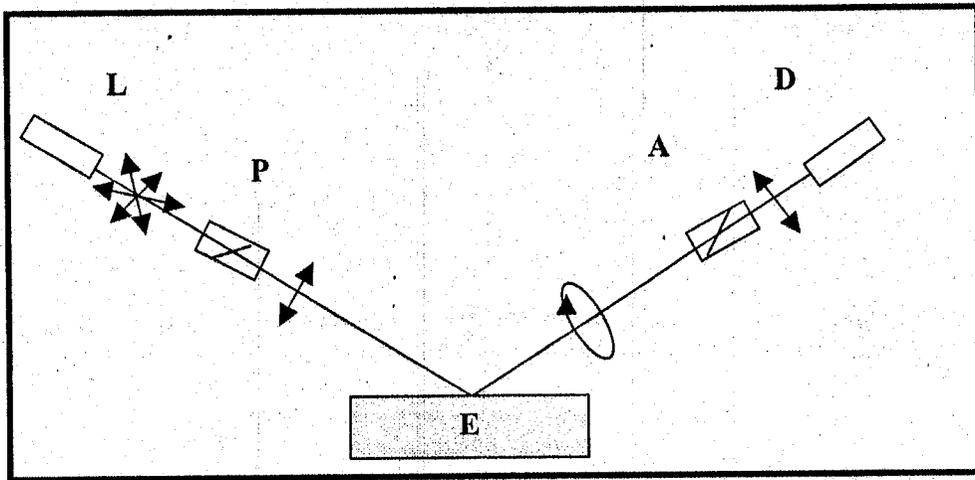


Fig.II.6 : Schéma fonctionnel d'un ellipsomètre automatique

Sur le trajet du faisceau est situé au moins un élément qui « module » la polarisation. C'est la nature de cet élément qui distingue les types d'ellipsomètres contemporains. Nous les décrivons ci-dessous. Dans tous les cas, au niveau du détecteur, on recueille l'information sous forme d'une intensité modulée. On effectue alors une analyse harmonique du signal, relativement à la fréquence de modulation de la polarisation. Cette analyse est effectuée, soit par détection synchrone, soit par un traitement numérique. La connaissance des amplitudes des différents harmoniques permet de remonter aux angles ellipsométriques.

Aujourd'hui on peut considérer trois catégories d'ellipsomètres.

1. Ellipsomètre à polariseur (ou analyseur) tournant (E.P.T) :



FigII.7: Ellipsomètre à analyseur tournant.

Les plus courants sont dits à polariseur tournant. Leur chaîne optique est constituée d'une source (L), d'un polariseur (P), de l'échantillon (E), d'un analyseur (A) (second polariseur) et d'un détecteur (D) (fig.II.7) dans une telle configuration la lumière issue de la source (L) est polarisée rectilignement à l'aide d'un polariseur (P), par réflexion sur le système étudié sa polarisation est transformée en polarisation elliptique, analysée par un second polariseur (analyseur) tournant puis détectée par un détecteur (la configuration à polariseur tournant peut aussi être utilisée).

La fréquence de rotation de l'élément tournant est de l'ordre de la centaine de Hertz.

Ce système, qui est à ce jour le plus répandu, présente néanmoins l'inconvénient majeur d'une grande sensibilité aux vibrations mécaniques. La vitesse d'acquisition maximale d'un ellipsomètre à polariseur ou à analyseur tournant est de l'ordre de quelques dizaines de Hertz.

En conclusion, nous dirons que l'ellipsomètre à polariseur tournant, ou un de ses dérivés, constitue l'appareil idéal pour les analyses spectroscopiques de haute précision. La plupart des ellipsomètres spectroscopiques disponibles maintenant sur le marché sont de ce type.

2. Ellipsomètre auto-compensateur

Le principe de fonctionnement de l'ellipsomètre auto-compensateur est d'obtenir l'annulation, comme les premiers ellipsomètres. Cette annulation est obtenue automatiquement sous l'effet de cellules de Pockells ou de Faraday, situées après le polariseur et avant l'analyseur

succinctement. L'effet de ces cellules est le suivant : elles ont un pouvoir rotatoire ou de compensation sur la polarisation qui les traverse. Cet effet est produit par induction électromagnétique. L'asservissement électronique de l'ensemble permet des acquisitions très rapides, typiquement de l'ordre du millième de seconde. Les appareils de ce type sont peu courants et leurs performances actuelles semblent limitées en spectroscopie, par l'étroitesse de la bande passante des cellules de Pockells.

3. Ellipsomètre à modulation de phase :

Leur montage optique est constitué des éléments suivant : source (L), polariseur (P), analyseur (A), détecteur (D) et on ajoute un modulateur après le polariseur (voir fig.II.8)

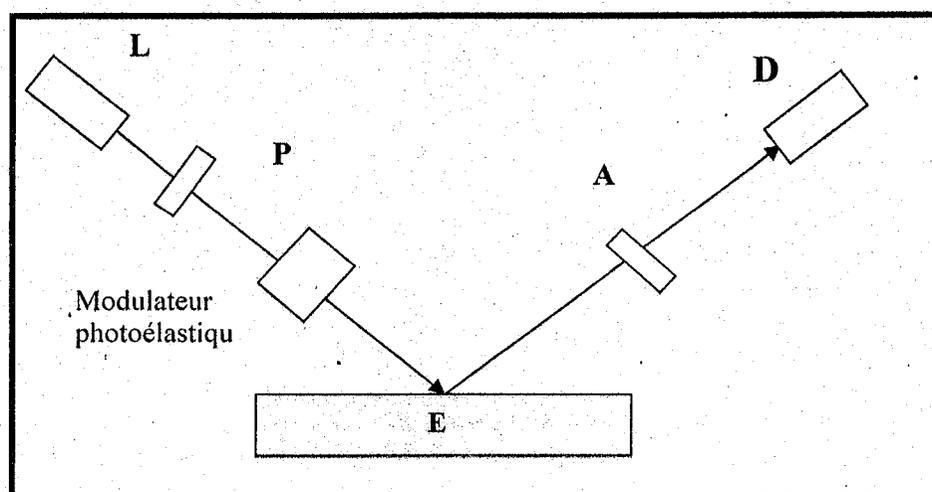


Fig.II.8 : Ellipsomètre à modulation de phase.

Le faisceau lumineux initialement polarisé linéairement, traverse un modulateur photoélastique avant d'atteindre l'échantillon. A la sortie du modulateur photoélastique, les composantes du vecteur champ électrique caractérisant la radiation lumineuse sont déphasées d'une quantité modulée à la fréquence d'excitation du modulateur.

La lumière réfléchi par l'échantillon passe ensuite à travers un analyseur linéaire avant d'arriver sur le détecteur.

L'intérêt essentiel de l'ellipsomètre à modulateur de phase réside dans l'utilisation d'un modulateur photoélastique placé après le polariseur.

Cette technique permet, en effet, d'obtenir une grande vitesse d'acquisition et une excellente précision grâce à une fréquence de modulation élevée.

L'avantage de cette technique est que tous les composants optiques sont fixes durant les mesures, ce qui nous affranchit des problèmes de fluctuations mécaniques. De plus, la fréquence de modulation étant typiquement de 50 kHz, elle permet d'éviter les perturbations par les bruits habituels d'un laboratoire (pompes, réseau électrique...).

L'inconvénient du modulateur est son caractère chromatique. Toutefois, des travaux récents sur la modulation de cet élément permettent de placer ce type d'ellipsomètre au niveau des plus précis.

VI. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE :

1. Définition

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique qui peut répondre à certaines demandes des technologies de la microélectronique. L'origine de cette appellation est liée à l'état de polarisation le plus général de la lumière: elliptique.

Les ellipsomètres spectroscopiques utilisent toujours un polariseur (ou analyseur) tournant, mais utilisent l'analyse Fourier du signal du détecteur pour déterminer les paramètres ellipsométriques plus rapidement et avec plus de précision. Le schéma dans la figure II.9 montre les différentes parties d'un ellipsomètre spectroscopique et le trajet du faisceau [2,9].

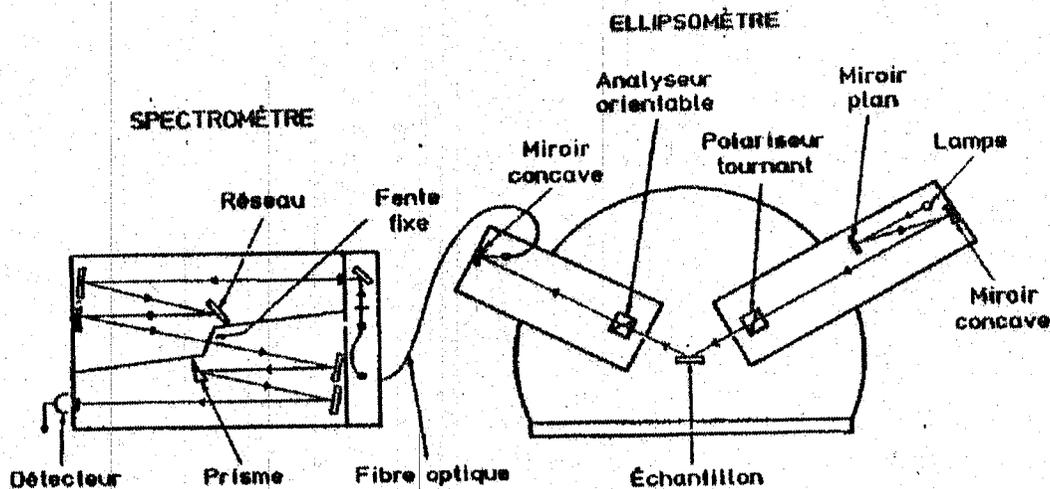


Fig.II.9 : Schéma du trajet optique d'un ellipsomètre spectroscopique.

La source est une lampe à arc court au xénon à haute pression et à polarisation résiduelle très faible. Elle émet dans le domaine du spectre visible, ultraviolet et infrarouge proche. Le faisceau issu de l'arc est collimaté par un miroir de grande distance focale pour obtenir un faisceau faiblement divergent, ce qui assure une précision élevée de l'angle d'incidence et la planéité de l'onde incidente.

Le faisceau collimaté est ensuite polarisé linéairement par un polariseur tournant. Le diamètre du faisceau incident venant du polariseur (\varnothing_p) est limité à $\varnothing_p=0.55$ mm à l'aide d'un diaphragme. Après sa focalisation par une lentille le diamètre de la surface analysée est de 0.3 mm.

Le support de l'échantillon est orientable dans l'axe optique suivant deux directions. L'orientation de la surface optique peut être repérée à l'aide d'une lunette autocollimatrice. L'échantillon est maintenu sur le support par aspiration pour éviter des contraintes à la surface.

L'analyseur est installé de façon à être orienté parallèlement à l'axe optique. Similaire à \varnothing_p , le diamètre du faisceau entrant dans l'analyseur (\varnothing_A) est limité à $\varnothing_A=0.7$ mm par un diaphragme. Après son passage à travers l'analyseur, le faisceau est focalisé à l'entrée d'une fibre optique assurant la liaison optique avec le spectromètre.

Le faisceau entre par une fente dans le spectromètre à miroir type Czerny-Turner de focale 500 mm, puis elle est détectée par un photomultiplicateur multicanaux.

L'instrument est couplé à un ordinateur, qui permet l'acquisition des données mais aussi la commande des moteurs (polariseur et analyseur).

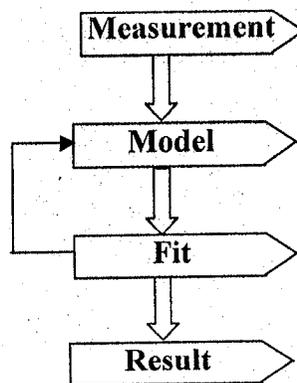
2. Type de fonctionnement

L'ellipsométrie peut fonctionner avec différentes sources lumineuses, cristaux liquides ou faisceau laser. Les ellipsomètres mono-longueur d'onde utilisent pour source lumineuse un faisceau laser. Les enseignements qu'ils fournissent sont limités. Lorsqu'un ellipsomètre fournit des mesures à plusieurs longueurs d'onde, il est qualifié de spectroscopique. On peut par exemple associer plusieurs lasers émettant des longueurs d'ondes différentes.

L'ellipsométrie spectroscopique fonctionne classiquement sur des surfaces suffisamment lisses, c'est-à-dire avec une rugosité nettement inférieure à un quart de la longueur d'onde lumineuse. Certains modèles permettent de traiter des rugosités très supérieures, à condition qu'elles soient statistiquement homogènes. Typiquement, l'ellipsométrie spectroscopique permet d'analyser des couches d'une épaisseur variant entre 0,5 nm et 5 μm , avec une

précision de 5.10^{-3} . Si l'épaisseur est supérieure au micromètre, il vaut mieux utiliser la réflectométrie, plus simple. Davantage que la précision, la grandeur qui caractérise un ellipsomètre est la stabilité dans le temps, c'est-à-dire la répétabilité sur une journée d'une mesure. Elle est de l'ordre de 0,1nm. La sensibilité, quant à elle, donne le seuil de détection de la différence d'épaisseur entre deux couches. Par exemple une couche d'atomes qui se remplit est détectée, soit une sensibilité meilleure que 0,1 nm. Précision élevée, mais des contraintes de planéité, d'isotropie et de rugosité limitent cette technique. Il n'est pas étonnant de constater que la plupart des utilisations de l'ellipsométrie ont concerné, jusqu'à présent, le domaine de la micro-électronique, et donc les semi-conducteurs, et l'oxyde de silicium SiO_2 . De manière plus générale, les domaines d'applications sont l'analyse des états de surfaces (cristaux en particulier), la mesure des épaisseurs de couches très minces (ou systèmes multicouches) en optique et en microélectronique, la croissance et la gravure des matériaux, la mesure des contraintes mécaniques...

3. Mesure et traitement de données :



Déroulement d'une mesure ellipsométrique

Nous allons donner un exemple du déroulement typique d'une mesure d'ellipsométrie spectroscopique. L'ellipsométrie spectroscopique requiert :

Les inconvénients de cette technique de métrologie optique sont :

- La nécessité d'une bonne connaissance du modèle physique des matériaux étudiés.
- La surface et l'état de surface des échantillons sont prépondérants.
- L'homogénéité en épaisseur de la couche mesurée.
- L'état de la surface et/ou de l'interface d'un échantillon joue un rôle important : les mesures doivent être faites sur des zones planes.
- L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon.

VIII. DOMAINES D'APPLICATION :

L'ellipsométrie spectroscopique trouve ses applications dans plusieurs domaines [2]:

- L'optique : caractérisation des épaisseurs et des indices (en fonction de la longueur d'onde) de diélectriques ou de métaux, de couches antireflet, de surfaces polarisantes, ...
- La physique du solide : mesure de la permittivité qui permettent de caractériser la cristallinité ou le degré d'amorphisation d'un matériau, la structure de bande d'un composé de semiconducteurs, ...
- La métallurgie : avec l'analyse des alliages, la mesure de concentration, de rugosité, ...
- La microélectronique : caractérisation du taux d'implantation, de la rugosité de surface, de couches d'oxyde natif, de multicouches (indices et épaisseurs).
- La chimie et la biologie : caractérisation de liquides, d'interfaces liquide-solide, liquide-liquide,...

IX. MODELES OPTIQUE DE COUCHE MINCES :

En fonction de leur nature et de leurs méthodes d'élaboration, les couches minces peuvent présenter certaines inhomogénéités : porosité, mélange de phase, rugosité... Dans le cas où ces défaut sont de taille négligeable devant la longueur d'onde à l'échelle atomique, les propriétés optiques de ces matériaux inhomogènes se décrivent par l'approche des milieux effectifs [6].

1. L'Approximation du Milieu Effectif (EMA)

La théorie de milieu effectif la plus utilisée est celle connue sous le nom de théorie de Bruggeman [12]. Elle est la mieux adaptée pour représenter la fonction diélectrique d'une structure formée à partir d'un mélange aléatoire de plusieurs composés.

L'approximation des milieux effectifs initiée par Bruggemann est basée sur le phénomène d'additivité des polarisabilités des composantes d'un matériau. A partir de l'équation de Clausius-Mossotti, on établit la relation suivante, à partir de laquelle il est possible de déduire l'indice d'un milieu recevant des particules sphériques de matériaux [13] :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (\text{Eq.II.37})$$

où ϵ_e est la permittivité diélectrique du milieu effectif.

ϵ_m est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques.

ϵ_i est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau i

f_i est la fraction atomique de chaque matériau i.

Deux modèles sont couramment utilisés, selon les proportions des phases en présence dans le mélange, appelés du nom de leurs auteurs, respectivement, Maxwell-Garnett et Bruggeman.

1.1 le modèle de Maxwell-Garnett (MG) :

Ce modèle s'appuie sur la relation de Clausius-Mosotti, qui définit la constante diélectrique d'un ensemble de sphères, suffisamment éloignées entre elles, immergées uniformément dans un milieu hôte. Ce modèle définit la constante diélectrique ϵ_e , du milieu effectif constitué de particules sphériques de constante ϵ_i , en fraction volumique f dans un milieu hôte de constante ϵ_h , selon la formule :

$$\epsilon_e = \epsilon_h \frac{\epsilon_i(1+2f) + 2\epsilon_h(1-f)}{\epsilon_i(1-f) + \epsilon_h(2+f)} \quad (\text{Eq.II.38})$$

Ce modèle de Maxwell-Garnet (MG) est valide dans le cas d'inhomogénéités de formes granulaires. Un paramètre supplémentaire, le facteur d'écrantage peut être introduit dans la formule (Eq.II.34) pour d'autres morphologies. Cependant, les inclusions doivent exister en proportions relativement faibles dans le milieu hôte, sinon on utilise l'autre modèle.

1. 2. Le modèle de Bruggemann (ou EMA : Effective Medium Approximation) :

La spécificité du second modèle provient du fait qu'il traite les constituants du mélange de manière équivalente, sans hypothèses préalables sur leurs proportions relatives.

Ce modèle est auto-cohérent et décrit le mieux un mélange de matériaux isotropes et homogènes. L'équation décrivant l'EMA se simplifie et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} = 0 \quad (\text{Eq.II.39})$$

Cette équation est un polynôme de degré égal au nombre de constituants du mélange.

La théorie des milieux effectifs et plus particulièrement la formulation approchée donnée par Bruggeman (EMA) est très largement utilisée. Il faut pour cela que le matériau soit homogène à l'échelle macroscopique (c'est à dire à l'échelle de la surface du spot de lumière) et présente des inclusions d'une taille d telle que $2 \text{ nm} < d \ll \text{longueur d'onde}$, c'est à dire que la dimension des inclusions doit être plus grande que la distance inter-atomique, mais plus petite que la longueur d'onde du faisceau sonde, pour ne pas avoir à considérer les phénomènes tels que la diffusion de l'onde incidente.

L'utilisation de modèle du milieu effectif est limitée en deux cas :

a- La couche est réellement hétérogène, c'est le cas en particulier d'une rugosité de surface ou l'interface. La présence d'aspérités est modélisée par une interface d'épaisseur d_1 , constitué d'un mélange physique de substrat et de couche [14].



Fig.II.10

b- La couche peut être différente de la couche de référence par sa densité et/ou sa cristallinité, tout en conservant des propriétés optiques semblables. On modélise alors la couche comme un mélange d'air et de couche de référence : un pourcentage d'air positif correspond à un indice moins élevé (donc à une couche moins dense), un pourcentage d'air négatif à un indice plus élevé (donc à un matériau plus dense).

2. Les modèles de lois de dispersion

La seconde approche généralement suivie pour la modélisation des échantillons a consisté à adopter des expressions analytiques décrivant l'indice et le coefficient d'extinction du matériau déposé. Parmi les nombreuses expressions existantes (Cauchy, Classique, Sellmeier, Tauc-Lorentz...).

- Le modèle de dispersion Classique de Forouhi-Bloomer:

Le modèle dit classique ou le modèle de Forouhi-Bloomer [15] est plus adapté, car il s'applique essentiellement aux matériaux semi-conducteurs et isolants amorphes.

Les lois de dispersion de Forouhi-Bloomer pour le coefficient d'extinction $k(E)$ et l'indice de réfraction $n(E)$ s'expriment comme :

$$\begin{cases} k(E) = \frac{A(E - E_g)}{E^2 - BE + C} \text{ si } E > E_g; k(E) = 0 \text{ si } E < E_g \\ n(E) = n_\infty - BE + C \end{cases} \quad (\text{Eq.II.40})$$

avec :

- E est l'énergie de l'onde en eV, et E_g est le gap optique,
- A, B, C , des fonctions qui dépendent des temps de vie de niveaux excités, de probabilités de transitions et des écarts d'énergie entre deux niveaux d'orbitales de liaisons tétraédriques,
- B_0, C_0 fonctions de A, B, C et E_g tel que :

$$\begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{cases} \quad (\text{Eq.II.41})$$

L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'obtenir la réponse optique de l'échantillon sous forme analytique, sans la contrainte imposée de l'approximation du milieu effectif. En revanche, si on peut déterminer plus précisément les grandeurs optiques de l'échantillon, on ne peut pas remonter à sa composition, ce que permet l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs.

- Le modèle de Sellmeier :

Il consiste à représenter les variations de l'indice optique, dans la zone de transparence, par l'approximation bien connue de Sellmeier [16] :

$$\tilde{n}^2 - 1 = \sum_k \frac{a_k}{v_k^2 - v^2} \quad (\text{Eq.II.42})$$

où a_k et v_k sont des constantes dépendant des fréquences d'adsorption.

Dans le cas de la silice, l'indice optique peut être représenté au premier ordre, à l'aide d'une seule longueur d'onde d'adsorption λ_0 , on a alors :

$$\tilde{n}^2 - 1 = \frac{a \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{Eq.II.43})$$

Dans ce modèle, les paramètres ajustables sont la constante a et la fréquence λ_0 . Pour la silice fondue on a $\lambda_0 = 93,3$ nm et $a = 1,099$. Ce modèle permet un accord avec les données de MALITSON [4], jusqu'à la quatrième décimale.

- Le modèle du mélange chimique [17]

Il permet de calculer les propriétés optiques de l'interface SiO_2/Si en considérant comme une zone de transition de composition SiO_x (avec $0 \leq x \leq 2$). Celle-ci est considérée comme un mélange inhomogène à l'échelle atomique, de liaison Si-Si et Si-O distribuées de manière statistique. La fonction diélectrique de SiO_x est alors calculée à partir de la théorie du milieu effectif :

$$\tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_x}^2 + \tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_x} (A \tilde{\epsilon}_{\text{Si}} - B \tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_2}) - (A - B + 1) \tilde{\epsilon}_{\text{Si}} \tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_2} = 0 \quad (\text{Eq.II.44})$$

A et B sont des facteurs dépendant de la composition chimique x du mélange.

La figure II.11 donne les indices optiques du silicium monocristallin et du silicium amorphe, la figure II.12 donne les indices du SiO_x pour différentes valeurs de x .

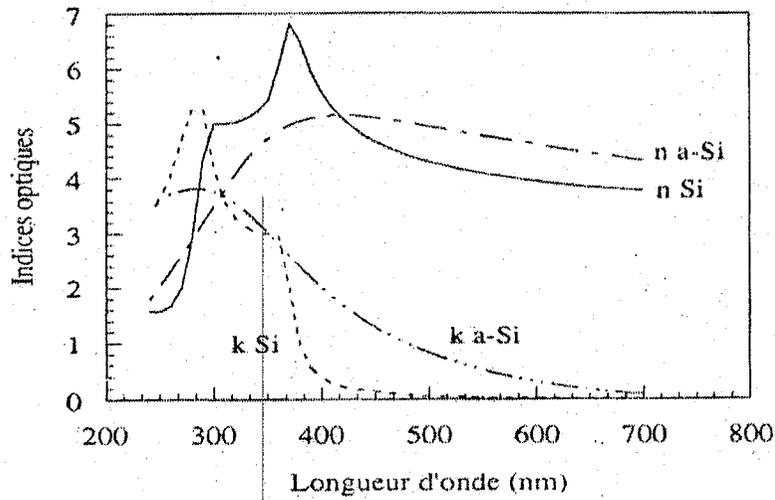


Fig.II.11: Indices optiques du silicium monocristallin et du silicium amorphe (14)

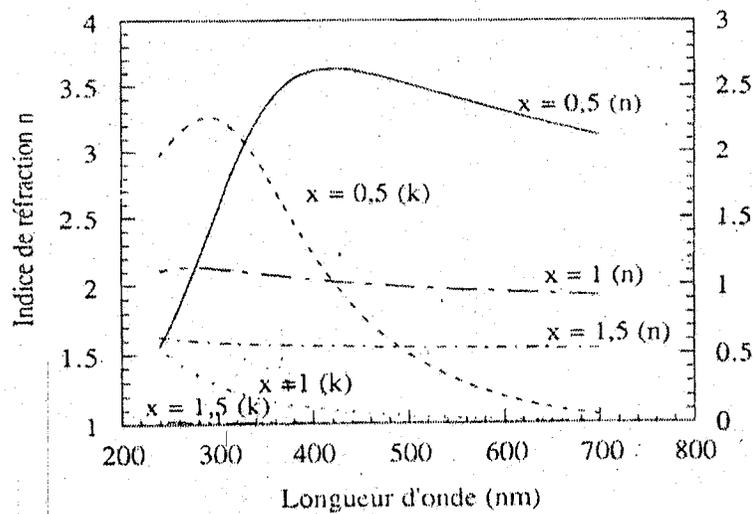


Fig.II.12: Indices optiques de SiOx pour différentes valeurs de x calculés à l'aide du mélange chimique (14)

On remarque que pour $x=0.5$ on a une variation des indices optiques avec la longueur d'onde similaire à celle du silicium amorphe mais pour des valeurs d'indices plus faibles. Pour les autres valeurs de x (1 et 1.5), on a une variation d'indice avec la longueur d'onde quasiment nulle.

X. CONCLUSION :

L'ellipsométrie est une technique optique basée sur la réflexion de la lumière polarisée. En effet, la réflexion de la lumière sur une surface plane induit une modification de l'état de polarisation qui dépend des caractéristiques du matériau (l'indice de réfraction...).

Le type d'information accessible dépend de la configuration et du domaine de la longueur d'onde utilisé. Dans le domaine visible-proche ultraviolet, qui correspond à l'absorption électronique, l'ellipsométrie permet de caractériser la composition, la structure (amorphe ou cristallin) et la morphologie (densité, rugosité,...) des matériaux.

Dans l'infrarouge, l'ellipsométrie est souvent utilisé pour identifier les modes de vibrations des diverses liaisons chimiques. En outre, l'ellipsométrie permet de sonder des épaisseurs variables en fonction de la longueur d'onde utilisée. Par exemple dans le cas des semi-conducteurs la profondeur analysée peut varier de quelques nanomètres (proche-ultraviolet) jusqu'à plusieurs microns (proche infrarouge).

L'ellipsométrie est généralement utilisée en incidence oblique. En incidence normale le signal mesuré dépend de l'anisotropie de surface des matériaux, propriété essentielle pour caractériser, la croissance des semi-conducteurs cristallins. C'est pour quoi cette dernière technique est connue sous le nom "reflectance anisotrope".

La plupart des utilisations de l'ellipsométrie ont concerné, jusqu'à présent, le domaine des semi-conducteurs et de la micro-électronique. Mais de manière plus générale, on peut citer : la croissance et la gravure des matériaux, la physico-chimie des surfaces et des interfaces, les couches minces et les systèmes multicouches.

Dans le domaine de l'électronique, l'ellipsométrie peut, par exemple, être utilisée pour tester directement dans la chaîne de production des composants de grandes dimensions (écrans plats de visualisation...).

CHAPITRE III

***Presentation des materiaux utilisé:
l'oxyde de silicium SiO_2 et le silicium
poreux***

Chapitre III

PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES: L'OXYDE DE SILICIUM SiO_2 ET LE SILICIUM POREUX

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons deux matériaux utilisés au cours de la caractérisation par ellipsométrie, qui sont l'oxyde de silicium et le silicium poreux.

II. L'OXYDE DE SILICIUM SiO_2

En microélectronique, la silice ou dioxyde de silicium SiO_2 est utilisée pour la conception de différentes sortes de films dont le rôle est de passiver (rendre inactif ou inerte) ou d'isoler (empêcher le transfert de charges). Ces films sont utilisés à tous les niveaux de la conception des circuits intégrés : isolation (substrat, zone active), transistor (canal, grille isolée, source et drain), interconnexions (protection du transistor, contact, métallisation, passivation finale) [1].

Dans cette partie de ce chapitre, après un bref rappel des principes généraux concernant l'oxydation thermique du silicium, nous rappelons les différentes théories proposées pour expliquer les cinétiques de croissance des oxydes minces ainsi l'influence de différents paramètres de croissance sur ces cinétiques. Puis nous, étudierons les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de silicium.

II.1. LE SILICIUM POUR L'OPTOELECTRONIQUE:**II.1.1 Structure cristalline du Si**

Le silicium est un élément abondamment présent dans la nature sous forme de dioxyde de silicium. Il n'existe pas dans la nature sous forme pure, Il est situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendeleïev, inséré entre le carbone, plus léger, et le germanium, plus lourd. Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Le cristal de silicium présente la structure du diamant, c'est à dire deux réseaux CFC (cubique à faces centrées) intercalés (fig.III.1) [2].

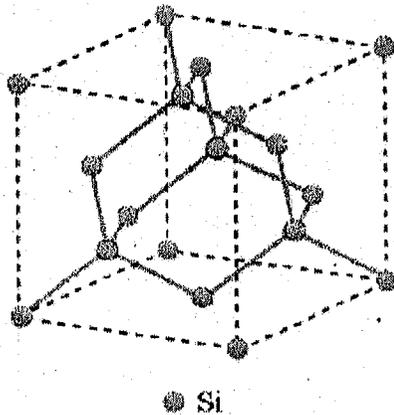


Fig.III.1 : Représentation schématique des structures cristallines du Si

La structure de bandes électroniques est représentée par les variations de l'énergie d'un électron en fonction de son vecteur d'onde telles qu'elles résultent du calcul de l'équation de dispersion $E = f(\vec{k})$. La première zone de Brillouin du silicium, représentée par la figure III.2 [2,3], correspond à la maille élémentaire du réseau réciproque définie à partir de la structure diamant du réseau direct. La structure de bandes du silicium dans cette zone de Brillouin est illustrée sur la figure III.3 (a) [2]. Elle montre que le minimum de la bande de conduction et le ^{maximum} minimum de la bande de valence ne se situent pas au même vecteur d'onde, mais leur différence d'énergie représente la largeur de la bande interdite qui atteint une valeur maximale de 1.17 eV à 0 eV. Pour satisfaire la loi de conservation de la quantité de mouvement, toute transition radiative de porteurs de charge entre les extrema des deux bandes doit faire intervenir un phonon. On dira que la structure de bande du silicium est indirecte,

contrairement à celle de l'arséniure de gallium GaAs, par exemple, dont la structure de bandes directe est illustrée sur la figure III.3 (b), où l'on voit la coïncidence à la même valeur de vecteur d'onde des extrema des bandes de valence et de conduction.

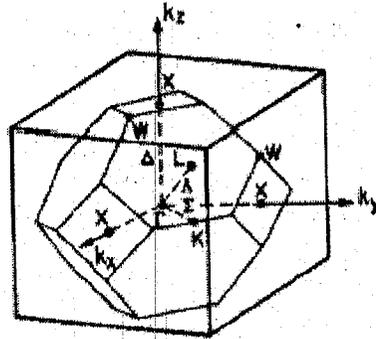


Fig.III.2 : Représentation de la première zone de Brillouin (dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} correspondant à la structure diamant du silicium (d'après [2]).

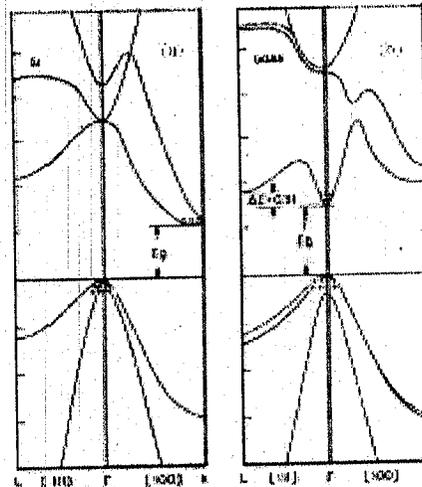


Fig.III.3: Structure de bande électronique de deux semiconducteurs: le silicium Si (a) et l'arséniure de gallium GaAs (b). (d'après [2]).

Le silicium est un matériau incontournable dans la microélectronique, son importance et son efficacité dans ce domaine ne sont plus à démontrer. Ce semi-conducteur n'a plus de secret pour les scientifiques que ce soit pour son obtention ou pour ses propriétés en volume. Ce matériau idéal a pourtant un inconvénient majeur si nous voulons qu'il émette de la lumière de façon efficace: sa bande interdite est indirecte. En effet le minimum de la bande de conduction ne correspond pas au maximum de la bande de valence dans l'espace réciproque.

II.3. L'OXYDATION THERMIQUE DU SILICIUM

III.3.1 Importance de l'oxydation du silicium

L'oxydation est une étape très importante dans la réalisation des circuits intégrés au silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium, qui n'est pas a priori un très bon semi-conducteur, est devenu le matériau le plus utilisé en microélectronique. Cette opération est nécessaire tout au long des procédés modernes de fabrication des circuits intégrés. Il est donc primordial de savoir réaliser un oxyde de bonne qualité.

L'oxyde peut servir :

- de masque d'implantation ou de diffusion de dopant,
- couche passivante à la surface du silicium,
- de zone d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée,
- de couche active dans les transistors MOS (oxyde de grille),
- d'isolation électrique entre les différents niveaux de métallisation ou de couches conductrices en silicium polycristallin fortement dopé,
- de couche sacrificielles permettant d'améliorer les performances et l'intégration des circuits.

Ces couches sacrificielles peuvent aussi être utilisées pour fabriquer des microstructures à base de silicium polycristallin et intervenir dans des microsystèmes intégrés (MEMS : micro-electro-mechanical systems).

II.3.2 Principe de l'oxydation

La couche d'oxyde est obtenue, soit par oxydation directe telle que l'oxydation thermique ou anodique, soit par le dépôt d'une couche d'oxyde tel que le dépôt chimique sous pression atmosphérique, *chemical vapor deposition* (CVD), ou le dépôt à basse pression ou assisté par plasma, *low pressure CVD* ou *plasma-assisted CVD*.

L'oxydation thermique du silicium est l'une des techniques la plus couramment utilisée depuis les années 50, car c'est elle qui donne les oxydes de meilleure qualité, ce type d'oxydation est obtenue dans un four chauffé dans lequel les plaquettes de silicium, maintenues debout dans un tube de quartz, sont portées à des températures de 900 à 1200°C, et dans lesquels on fait circuler de l'oxygène, sec ou humide, ou de la vapeur d'eau.

La figure III.4 montre le schéma d'une installation d'oxydation thermique.

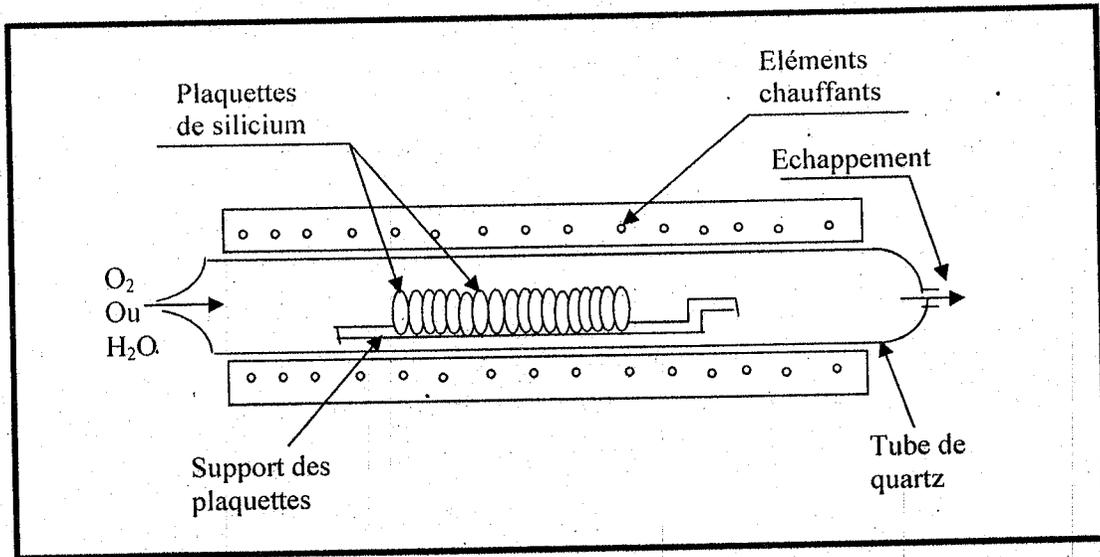
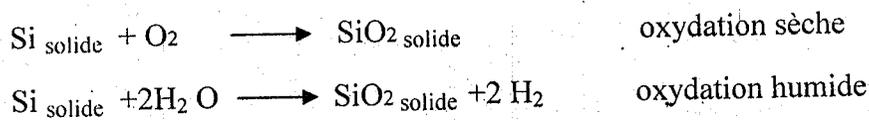


Fig.III.4 : Schéma d'une installation d'oxydation thermique de plaquettes de silicium

Les réactions principales de l'oxydation thermique de silicium sont les suivantes :



Pour obtenir un oxyde d'épaisseur de 2000Å à 1000°C, il faut près de 8 heures en oxydation sèche, contre moins d'une heure en oxydation humide. L'oxydation sèche, qui donne un oxyde de meilleure qualité et d'épaisseur mieux contrôlée, est réservée à l'obtention d'oxydes minces (de grille...), tandis que l'oxydation humide est utilisée pour la formation d'oxyde épais (de masquage, de champ, d'isolation de grands substrats...).

La croissance de l'oxyde et sa qualité dépendent de la qualité de substrat de silicium et en particulier de sa surface, à partir de laquelle il doit croître. Une surface rugueuse donnera un oxyde de mauvaise qualité. C'est pour cela que des procédés de nettoyage sont mis en œuvre avant l'oxydation afin d'assurer une surface propre et lisse [4].

II.2.3 La loi de DEAL et GROVE [1]

Cette loi établie en 1965, est devenue le modèle théorique classique de l'oxydation thermique du silicium, pour une large gamme de température (700°C-1000°C), de pression partielles (0,2 - 1atm), d'épaisseur d'oxyde (> 20 nm) et sous atmosphère sèche ou humide.

Elle s'applique dans le cas d'un substrat de silicium recouvert par une couche d'oxyde d'épaisseur initiale x_0 et est basée sur le fait que la réaction formant l'oxyde a lieu dans un plan à l'interface Si/SiO₂. Les espèces oxydantes qui atteignent la surface du silicium sont soumises à trois mécanismes (figure III.5) :

- Le transport du volume vers l'interface oxyde- gaz, qui est représenté par le flux F_1 .
- La diffusion à travers la couche d'oxyde déjà réalisée, qui est représentée par le flux F_2 .
- La réaction à la surface du silicium, qui est représentée par le flux F_3 .

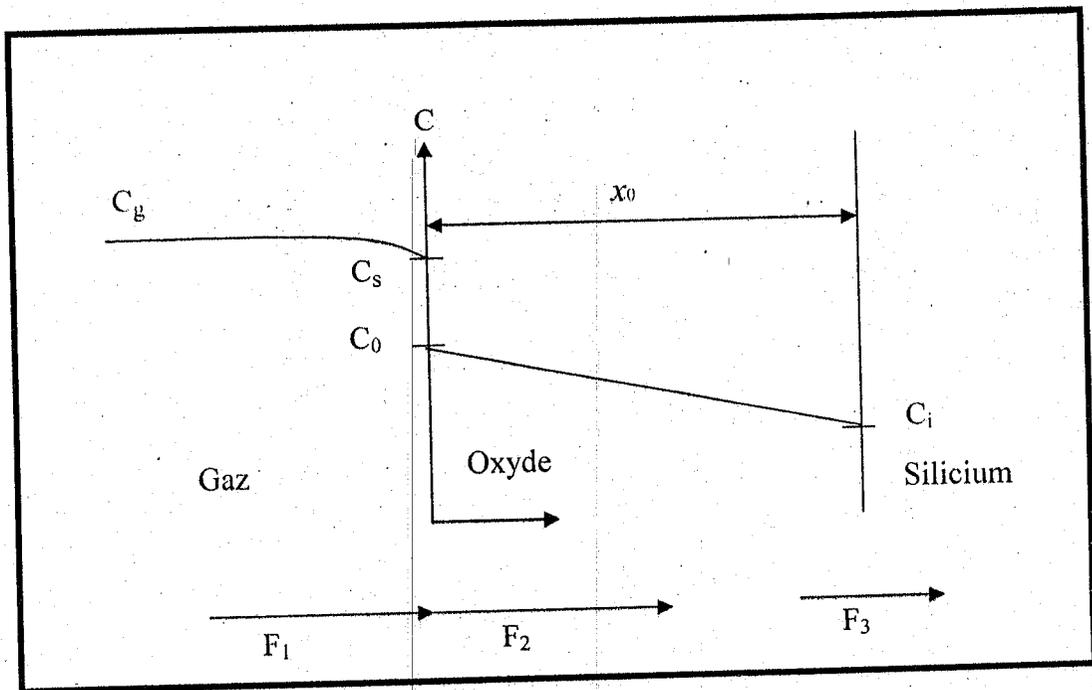


Fig.III.5 : Mécanisme d'oxydation

Ces trois flux sont donnés par les expressions suivantes :

$$F_1 = h_g (C_g - C_s)$$

$$F_2 = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

$$F_3 = k_s C_i \quad \text{avec}$$

h_g : coefficient de transport dans le gaz

D : coefficient de diffusion

C_g : concentration de l'oxydation dans le gaz

C_s : concentration de l'oxydant dans le gaz près de la surface de l'oxyde

C_i : concentration de l'oxydant près de l'interface SiO_2/Si

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration de l'oxydant dans l'oxyde

k_s : concentration de vitesse de réaction de surface

Dans l'état stationnaire :

$$F_1 = F_2 = F_3 = F$$

Ceci impose donc au flux F_2 d'être constant en tout point de l'oxyde, c'est à dire un profil linéaire de $C(x)$ à travers l'oxyde soit :

$$F_2 = D \frac{(C_0 - C_i)}{x_0}$$

avec C_0 : concentration de l'espèce oxydant dans la silice à l'interface gaz/ SiO_2 .

La loi de Henry impose qu'à l'équilibre la concentration d'une espèce à l'intérieur d'un solide soit proportionnelle à la partielle de cette espèce dans le gaz en contact. Cependant pour que cette loi soit applicable, il faut qu'il n'y ait pas d'association ou de dissociation de l'oxydant à la surface extérieure de l'oxyde. Cette hypothèse étant faite, on peut alors écrire :

$$C_0 = H p_s \quad \text{et} \quad C^* = H p_g \quad \text{avec}$$

H : constante de Henry

p_s : pression partielle d'oxygène à la surface de l'oxyde

p_g : pression partielle d'oxygène dans le gaz

C^* : concentration d'équilibre dans l'oxyde sous la pression p_g

En utilisant la loi des gaz parfaits : $C = P/(k_B T)$, avec k_B = constante de Boltzman, on obtient :

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad \text{avec} \quad h = h_g / (k_B H T)$$

L'ensemble de ces hypothèses nous donne alors l'expression du flux suivant :

$$F = \frac{k_s C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}}$$

Le flux F est le nombre de molécules d'espèces oxydantes par unité de surface et de temps soit :

$$F = N_1 \frac{dx_0}{dt}$$

N_1 étant le nombre de molécules de l'oxydant incorporées par unité de volume dans la couche d'oxyde.

On peut alors déduire la vitesse de croissance de l'oxyde, de l'équation différentielle suivantes ;

$$\frac{F}{N_1} = \frac{\frac{k_s C^*}{N_1}}{\left(1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}\right)}$$

En résolvant cette équation avec la condition initiale suivante, à $t=0$, $x_0=x_i$, x_i étant l'épaisseur de la couche d'oxyde ayant pu se former pendant le temps écoulé d'atteindre l'équilibre statique, on obtient comme solution :

$$x_0 = \frac{A}{2} \left[\left(1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

avec $A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right)$ $B = \frac{2DC^*}{N_1}$ $\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B}$

Deux cas limites sont alors envisageables :

1. x_0 est faible : $t+\tau \ll A^2/(4B)$ et $x_0 = B/[A(t+\tau)]$
2. x_0 est grande : $t \gg A^2/(4B)$ et $x_0 = (Bt)^{1/2}$

On remarque donc qu'il existe deux sortes de croissance, une croissance linéaire pour les faibles valeurs de la couche de silice et une croissance parabolique pour les fortes valeurs.

Les coefficients, A , B et τ sont données dans les tableaux qui suivent (d'après B.E.Deal et Grove[6]). Ils dépendent du type de l'oxydation, sèche ou humide, et fortement de la température.

Constantes d'oxydation pour une oxydation humide du silicium

Température D'oxydation °C	$A (\mu m)$	$B (\mu m^2/h)$	B/A	τ (heures)
1200	0.050	0.72	14.40	0
1100	0.110	0.510	4.64	0
1000	0.226	0.287	1.27	0
920	0.500	0.203	0.406	0

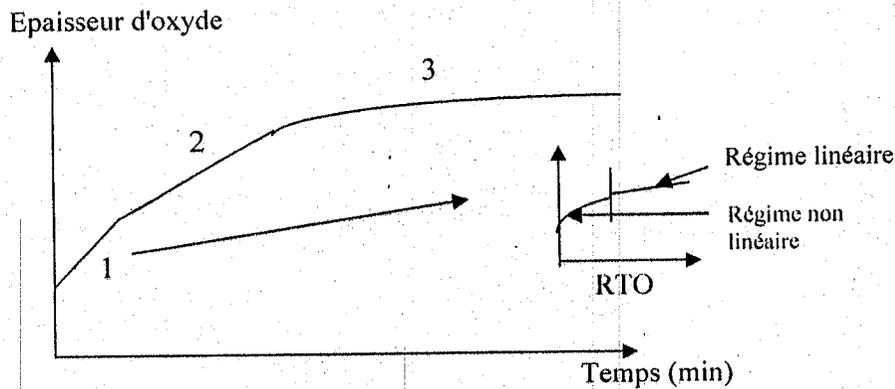
Constantes d'oxydation pour une oxydation sèche du silicium

Température D'oxydation °C	$A (\mu m)$	$B (\mu m^2/h)$	B/A	τ (heures)
1200	0.040	0.045	1.12	0.0019
1100	0.090	0.027	0.30	0.00693
1000	0.165	0.0117	0.071	0.029
920	0.253	0.0049	0.0208	0.098
800	0.370	0.0011	0.0030	0.687

II.2.4 MODELES DE CROISSANCE DANS LE CAS DES OXYDES MINCES

La figure III.6 montre les différents régimes de croissances lors de l'oxydation thermique du silicium comme proposés par Marou [7]. On remarque que dans le cas de l'oxydation thermique rapide (RTO), le régime initial (n°1 sur la figure III.6) peut se décomposer en deux régimes différents :

- Un régime non linéaire
- Un régime linéaire plus rapide que celui proposé par Deal et Grove.



- 1 : Régime rapide initial (épaisseur < 30 nm)
 2 : Régime linéaire
 3 : régime parabolique
- } Régime classique de Deal et Grove

Fig.III.6 : Courbe type d'une cinétique d'oxydation obtenue dans un four classique.

Le modèle de Deal et Grove [6] trouve sa limite de validité dans le cas d'oxydation sous atmosphère sèche, pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 300 angströms. Ce domaine d'épaisseur correspond à celui des oxydes réalisés par oxydation thermique rapide. Plusieurs mécanismes de croissance ont été proposés pour expliquer le régime rapide initial observé.

1. Mécanismes électrochimiques

La diffusion des espèces oxydantes est affectée par un champ électrique dans l'oxyde. Ce champ est dû à la présence d'une charge d'espace à l'interface Si/SiO₂. Pour Deal et Grove, les espèces oxydantes sont sous forme ionique O₂⁻, le champ électrique interne de l'oxyde, accélère la diffusion de l'oxygène, ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse d'oxydation. Ce phénomène existe jusqu'à ce que l'épaisseur d'oxyde atteigne l'étendue de la zone de charge d'espace qui correspond à la longueur de Debye, soit pour une température de 1000°C sous oxygène sec : 150 angströms[6].

Pour Hamasaki [8], des charges fixes positives sont générés par la réaction d'oxydation. Elles créent un champ électrique qui empêche les espèces oxydantes chargées négativement de réagir avec le silicium à l'interface Si/SiO₂. On a donc un régime rapide initial qui correspond à la formation des charges fixes positives. Quand ces dernières sont en nombre suffisant pour ralentir la diffusion des espèces oxydantes, la vitesse d'oxydation diminue.

Lu et Cheng [9], donnent un modèle où au contraire, le champ électrique interne favorise la diffusion des espèces oxydantes vers l'interface Si/SiO₂.

Hu [10] propose un modèle d'oxydation, où les molécules d'oxygène peuvent soit réagir directement avec le silicium à faible vitesse, soit se dissocier lentement en oxygène atomique, lequel réagit rapidement avec le substrat. Le régime initial serait alors le résultat d'un flux parallèle d'atomes d'ions oxygène négatifs (O⁻) qui serait plus important pour les faibles épaisseurs. Comme les atomes sont plus petits que les molécules, ils sont sensés diffuser plus rapidement. Cette diffusion des atomes O⁻ est possible seulement s'il existe une faible conduction par effet tunnel à travers l'oxyde. Le mécanisme s'arrête donc pour des oxydes d'épaisseur supérieure à 150 angströms, à partir de laquelle cette conduction tunnel n'existe plus.

Blanc et Lyon [11], font l'hypothèse que le facteur principal contrôlant la vitesse de croissance durant la phase initiale d'oxydation, est la densité de liaisons pendantes à l'interface Si/SiO₂. Ils suggèrent qu'une accumulation de charges fixes positives se développant durant l'oxydation, a pour conséquence une baisse de la densité de liaisons pendantes, donc une diminution de la vitesse d'oxydation avec la croissance de l'oxyde.

2. Mécanismes structuraux

Pour expliquer le régime rapide initiale, Revez et Evans [12] ont invoqués le fait que les films de silice contiennent des microhétérogénéités telles que des microcanaux, le long desquels diffusent préférentiellement les espèces oxydantes. On a donc une augmentation de la diffusion qui entraîne une accélération de la vitesse d'oxydation. La présence de micropores (5 à 8 angströms) a été mise en évidence par Srivastava et Wagner [8].

3. Mécanisme de contraintes

L'existence de contraintes lors de l'oxydation, a été montrée par Eernisse [13]. L'accommodation des réseaux du silicium et de la silice entraîne une forte contrainte compressive localisée à l'interface Si/SiO₂ lorsque l'oxyde croît. Fargeix et Ghibardo [14] suggèrent que la diffusion des espèces oxydantes est ralentie par la présence de cette contrainte. Cette dernière s'étend sur une certaine épaisseur caractéristique de la relaxation par écoulement visqueux. Cette épaisseur est fortement liée à la température (50 angströms à 980°C et 650 à 780°C). Ceci est en contradiction avec les résultats de Massoud, Plummer et Iren [8], qui trouvent cette épaisseur indépendante de la température.

4. Effets de substrat

Murali et Muraka [15] ont émis l'hypothèse d'une couche d'oxygène diffuse près de l'interface Si/SiO₂. Ce modèle prend en compte la diffusion des espèces oxydantes dans le silicium pendant l'exposition initiale à ces espèces, qui serait favorisée par la présence à la surface du silicium d'une couche d'oxyde interfaciale créant des contraintes en fragilisant le substrat.

Les espèces oxydantes diffusent en très grande quantité et ne sont pas toutes consommées à l'interface. Une part diffuse dans le substrat créant une couche sursaturée en oxygène dans le silicium. Lors de l'oxydation on a une réaction à l'interface et une réaction en volume, donc une vitesse de croissance accrue. Quand l'épaisseur d'oxyde augmente, le transfert des espèces oxydantes est ralenti et la couche d'oxygène est consommée et disparaît.

Massoud et Plummer [8] suggèrent que l'augmentation de la vitesse d'oxydation peut être exprimée par un terme exponentiel qui décroît avec l'épaisseur :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{2x+A} + C_2 \exp\left(-\frac{x}{L_2}\right)$$

Où L_2 est l'épaisseur caractéristique correspondant à la couche contrainte de Fargeix et Ghibaudo.

5. Mécanisme d'oxydation parallèle

Un modèle d'oxydation qui prend en compte initialement deux réactions séparées mais parallèles, a été proposé pour expliquer le régime rapide initial.

Han et Helms [16] ont émis l'hypothèse d'une oxydation due à plusieurs espèces oxydantes qui diffusent parallèlement, mais sans aucune corrélation entre elles. La vitesse totale d'oxydation est la somme des vitesses d'oxydation de chaque oxydant. Ce modèle est une modification du modèle linéaire-parabolique de Deal et Grove :

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{B_1}{2x_0 + A_1} + \frac{B_2}{2x_0 + A_2}$$

où B_1 , B_2 et A_1 , A_2 sont les valeurs des constantes respectivement pour les processus 1 et 2.

Elles ont la même signification physique que celles de Deal et Grove. A_1 est supposé nulle et on trouve alors trois régimes :

- ❖ Un régime initial parabolique pour $x < 100$ angströms.
- ❖ Le régime linéaire de Deal et Grove pour $100 < x < 1000$ angströms.
- ❖ Le régime parabolique de Deal et Grove avec $B=B_1=B_2$ pour $x > 1000$ angströms.

Ghez et Van der Meulen [17] proposent un modèle avec deux réactions en parallèle : soit les molécules d'oxygène réagissent directement avec le silicium pour donner de la silice plus un atome d'oxygène, soit elles se dissocient en atomes d'oxygène qui eux réagissent avec le silicium ou se recombinent pour former des molécules d'oxygènes. La première réaction est dominante à haute température et la seconde à basse température

II.2.5 Influences des paramètres d'oxydation sur les cinétiques de croissance :

II.2.5.1. Influence de l'atmosphère oxydante

II.2.5.1.1 Atmosphère sèche ou humide

La figure III.7 représente les cinétiques de croissance sous atmosphère sèche ou humide pour un oxyde réalisé dans un four classique à 920°C sur un substrat de type P dopé au bore ($1.32 \Omega \cdot cm$) et d'orientation $\langle 111 \rangle$ [1]. On distingue deux types de différences selon que l'oxydation soit réalisée sous atmosphère sèche ou humide :

- L'ordonnée à l'origine est nulle dans le cas de l'oxydation humide, alors qu'elle est supérieure à 20nm pour une oxydation sous atmosphère sèche.
- La vitesse d'oxydation est plus élevée dans le cas d'oxydation en milieu humide. Ceci s'explique par la présence du terme C^* dans l'expression des vitesses de croissance B et B/A (§III.3). En effet, la concentration d'équilibre de l'eau dans la silice est supérieure à celle de l'oxygène dans la silice.

II.3.5.1.2. Atmosphère gazeuse

D'autres facteurs tels que l'atmosphère oxydante modifient la vitesse de croissance. Par exemple, une oxydation sous protoxyde d'azote (N_2O) présente des vitesses de croissance plus faibles qu'une oxydation sous oxygène [18]. La figure III.8 nous montre les cinétiques de croissance obtenues par oxydation thermique rapide sous protoxyde d'azote sur un substrat de type P dopé au bore ($5 \Omega \cdot cm$) d'orientation $\langle 100 \rangle$. On remarque que les vitesses de croissance semblent saturer pour des temps d'oxydation supérieurs à 100 secondes. Une explication de ce phénomène est donnée par Kwong et col. [18] par la présence à l'interface Si/SiO₂ d'une couche riche en azote qui ralentit la vitesse d'oxydation.

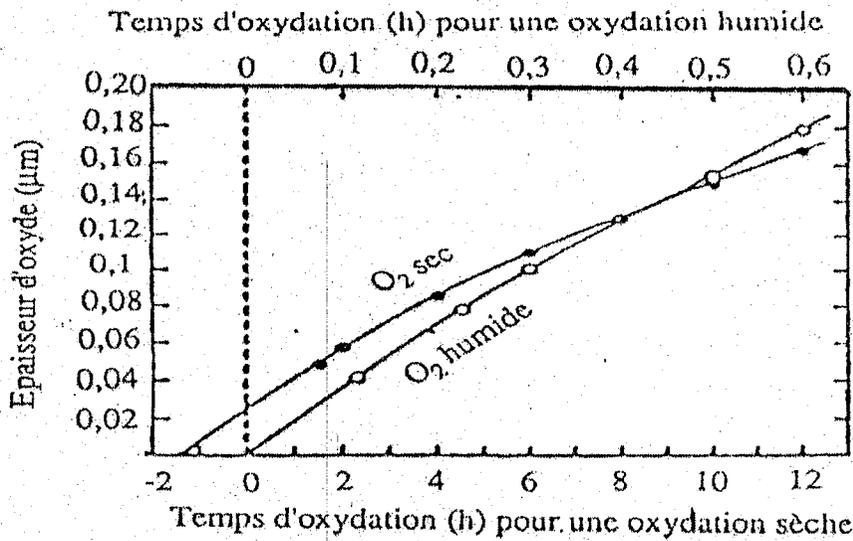


Fig.III.7 : Comparaison des épaisseurs obtenues au four classique à 920°C sous atmosphère humide (95 % H_2O) et sous oxygène sec [1]

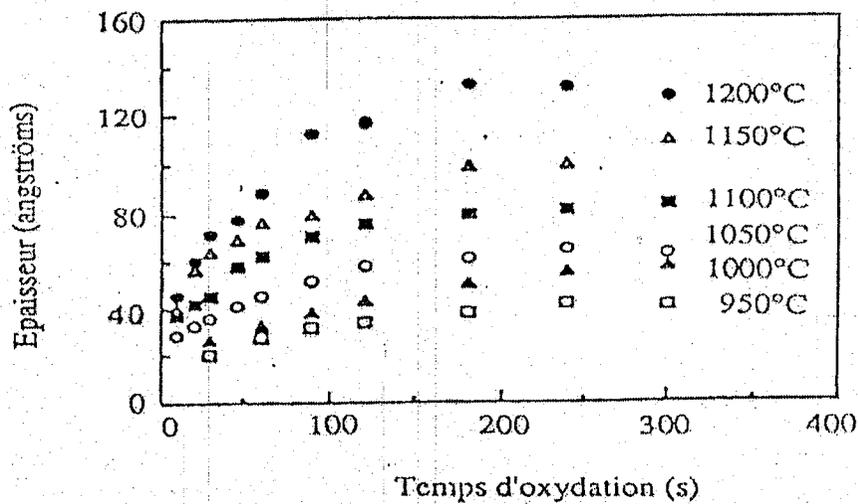


Fig.III.8: Cinétique d'oxydation obtenue par oxydation thermique rapide sous protoxyde d'azote [14]

II.2.5.2. Influence de la température:

II.2.5.2.1 Température d'oxydation

La figure III.9 représente la variation des constantes de vitesse B et B/A pour deux types d'oxydation sèche ou humide. On remarque une augmentation du taux de croissance avec la température. D'après les expressions données au paragraphe III.3, B a la même variation que

le coefficient de diffusion D et B/A a la même variation que la constante de vitesse de réaction en surface K_s . On obtient pour B/A dans le cas d'une oxydation sous oxygène sec, une énergie d'activation de 2 eV. Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour briser une liaison Si-Si.

Dans le cas des oxydes minces, Nulman [19] et Lassig et Col. [20] ont observé comme l'indique la figure III.10, deux types de variations de B/A en fonction de la température pour des oxydes réalisés par oxydation thermique rapide sous oxygène sur un substrat de type p dopé au bore ($20 \Omega \cdot cm$ pour Lassig et col. et $10 \Omega \cdot cm$ pour Nulman) d'orientation $\langle 100 \rangle$:

- Une énergie d'activation unique [19], souvent inférieure à la valeur de 2 eV donnée par Deal et Grove.
- Deux énergies d'activation [20], les courbes obtenues faisant apparaître une rupture de pente pour des températures proches de $1000^\circ C$.

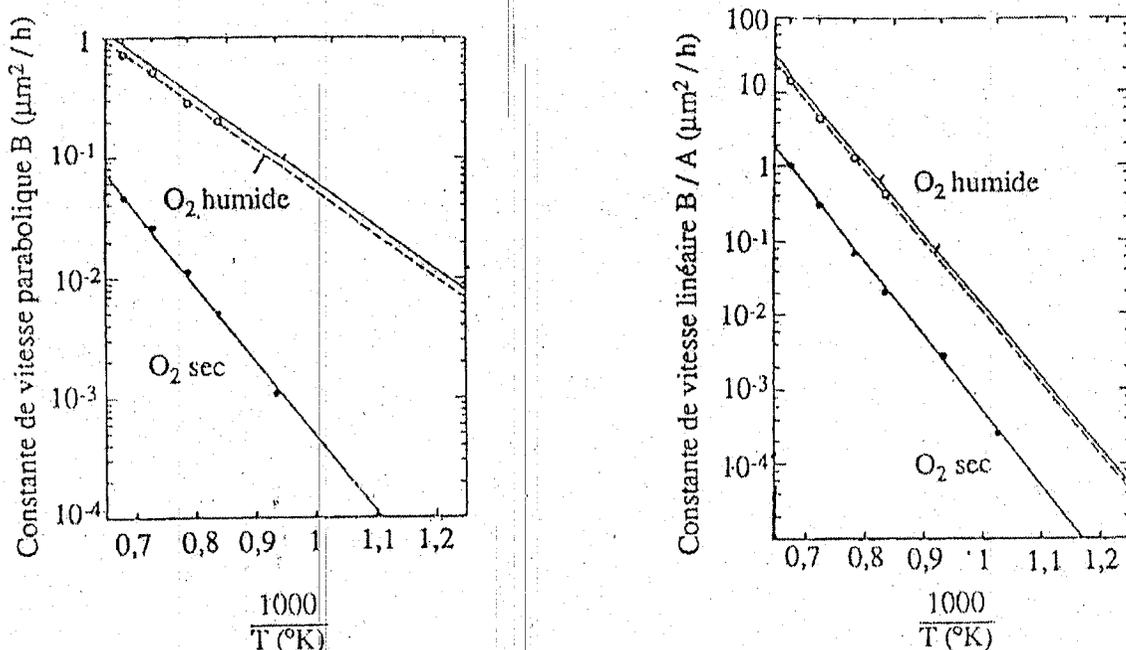


Fig.III.9 Variation des constantes de vitesse B et B/A pour une oxydation thermique classique sous oxygène en fonction de la température [6]

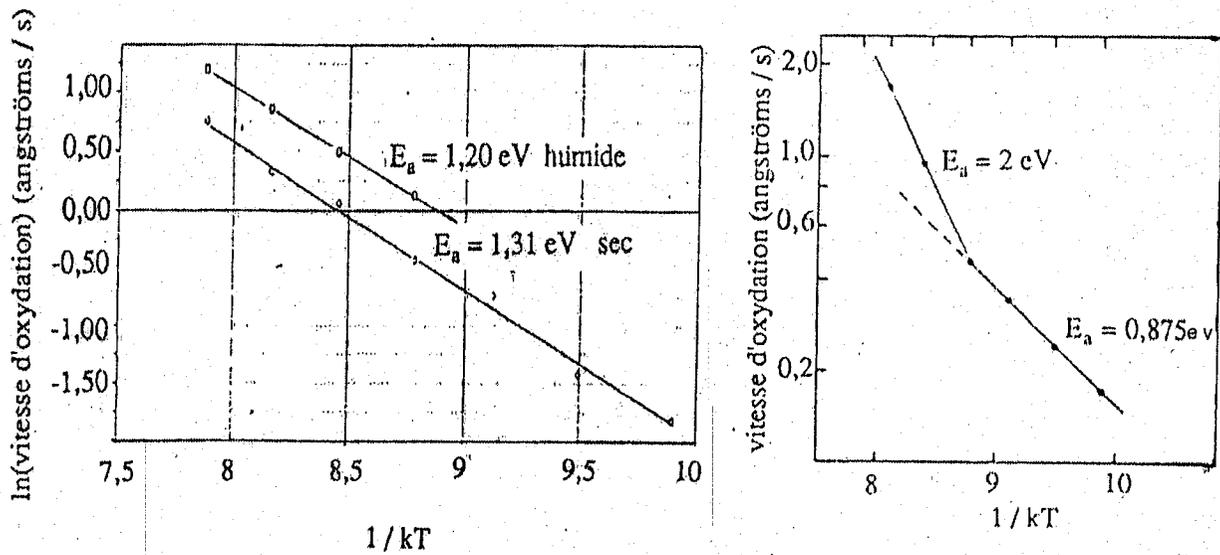


Fig.III.10: Variation de B/A avec la température pour les oxydes minces réalisés par oxydation thermique rapide sous oxygène [19, 20]

II.2. 6 Propriété physico-chimique du l'oxyde de silicium SiO_2 :

II.2.6.1 Structure du SiO_2

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [21]. La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde.

La structure de base de l'oxyde de silicium est tétraèdre de la silice dont laquelle chaque atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium comme dans la structure cristalline (figure III.3).

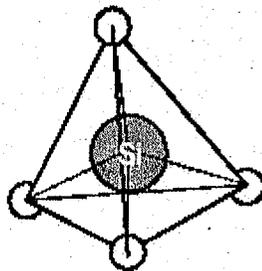


Fig.III.11 : Motif de base de la silice

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygène. La distance entre les atomes de O et de Si est de 1.61 \AA avec des petites variations. Les angles de liaisons Si-O-Si présentent une variation, amenant une répartition aléatoire des tétraèdres SiO_4 . Habituellement, cet angle est de 145° , mais il peut varier entre 100° et 170° [22].

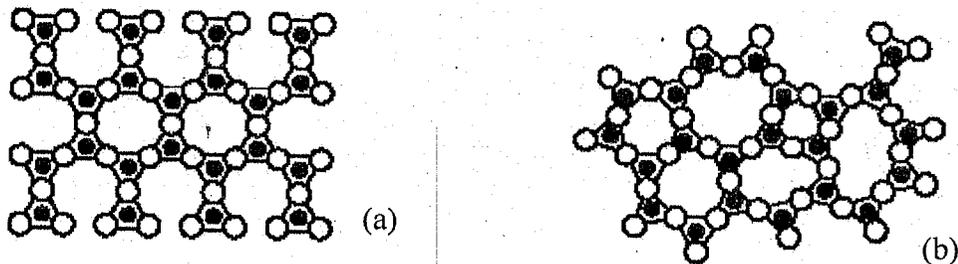


Fig.III.12: Représentation plane du réseau de la silice
(a) cristalline et (b) amorphe

II.3.6.2 Défauts dans le SiO_2

Les défauts résultent des conditions de croissance de l'oxyde, mais aussi des traitements que subit le transistor, antérieurs (qualité de la surface sur laquelle l'oxyde va croître) et postérieurs (implantations, diffusion, traitements thermiques, contraintes mécaniques...) à la croissance de l'oxyde.

a. Défauts intrinsèques

Ils sont liés à l'arrangement des atomes de silicium et d'oxygène entre eux : si la structure est telle que localement les distances et les angles entre les atomes varient, mais pas suffisamment pour qu'il y ait rupture de liaisons entre atomes, alors on parle de micro-hétérogénéités (réseau continu mais orienté de façon aléatoire). Sinon, peuvent apparaître des défauts ponctuels (imperfections qui perturbent la périodicité du réseau sur un ou deux sites atomiques), qui, combinés entre eux, conduisent à la formation de défauts complexes.

Ponctuels ou complexes, ces défauts sont dus à des interstitiels (substitution d'un atome du réseau par un autre) ou à des lacunes (d'oxygène ou de silicium) associés à des liaisons contractées, cassées ou pendantes.

b - Défauts extrinsèques

Ils sont liés à la présence dans l'oxyde d'atomes étrangers qui se combinent avec le réseau de nombreuses manières, selon la valeur de leur rayon atomique, selon qu'ils sont ionisés ou non ou selon les conditions thermodynamiques de leur introduction.

Un atome de silicium peut, par exemple, être remplacé par un atome de type accepteur (groupe III) ou de type donneur (groupe V), tandis qu'un atome d'oxygène peut être remplacé par un autre anion. De façon analogue aux défauts intrinsèques, on parlera de défauts ponctuels ou complexes. Les impuretés peuvent pénétrer à l'intérieur de l'oxyde à différents moments du processus technologique :

- durant l'oxydation thermique, si elles sont déjà présentes dans le substrat de silicium (cas des atomes dopants As, B, P...) ou si elles ont été introduites, volontairement ou non, dans le gaz oxydant (cas de l'eau et des composés chlorés) ;
- durant la croissance de la silice, si elles sont présentes dans l'ambiance (cas des ions alcalins Ca, K, Na ...)
- durant les étapes qui suivent la croissance ou la déposition de l'oxyde [métallisation, implantation ionique, traitements haute température (Ar, H₂, N₂ ...)].

II.2.7 Propriété électrique du SiO₂

II.2.7.1 Caractéristiques électriques

1. Diagramme de bandes

Un diagramme de bandes représente les états d'énergie permis des électrons. La théorie des bandes repose sur celle des orbitales atomiques. Le premier diagramme de bandes du système Si-SiO₂ a été obtenu par Williams à partir de mesures de photo-émission [23].

Ce diagramme est représenté ci dessous :

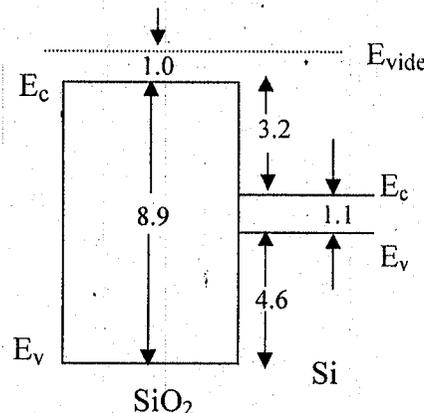


Fig.III.11 : Diagramme de bandes du système Si-SiO₂

A partir de ce diagramme on constate que la largeur de la bande interdite de l'oxyde est relativement importante (environ 8,8 eV contre 5,1 eV pour le nitrure de silicium, Si_3N_4 , par exemple), ce qui est à l'origine du caractère isolant du SiO_2 [24]. Les valeurs des hauteurs de barrière vues par les porteurs sont élevées : 3,2 eV pour les électrons et 4,6 eV pour les trous. L'oxyde est donc assez bien protégé contre les injections de porteurs, en particulier de celle des trous. C'est ce que confirment les expériences de séparation de porteurs dans le SiO_2 [25].

2. Propriétés électrique de l'oxyde

La résistivité élevée de l'oxyde (de l'ordre de 10^{15} à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$), confirme sa propriété d'isolant électrique.

A température ambiante, les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique, sont assez faibles (respectivement $0,014 \text{ Wcm}^{-1}\text{°C}$ et $0,006 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

La mobilité des porteurs dans le SiO_2 thermique et à la température ambiante, est de 10 à 20 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et de l'ordre de 10 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous. Ces valeurs sont très nettement inférieures à celles généralement rencontrées dans le silicium cristallin (typiquement $1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons, et $400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous).

L'oxyde présente cependant une constante diélectrique relativement faible par rapport à celle du Si_3N_4 , par exemple (respectivement $3,9 \cdot \epsilon_0$ et $7 \cdot \epsilon_0$).

II.3.7.2 Différents types de charges dans l'oxyde

On distingue quatre types de charge dans l'oxyde: charge fixe, la charge piégée, la charge mobile ionique et la charge des états d'interface.

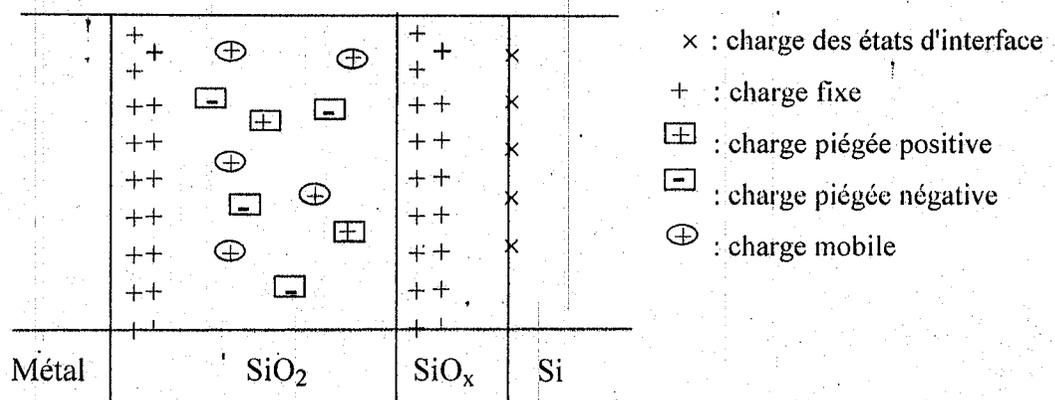


Fig.III.14: Les types de charge de l'oxyde et leur situation

La charge fixe

C'est une charge positive localisée très près des interfaces Si-SiO₂ et grille-SiO₂. Cette charge est attribuée à un excès de silicium figé à la fin du processus d'oxydation [26].

La charge fixe d'un oxyde thermique humide est plus grande que celle d'un oxyde sec puisque dans le premier cas, la vitesse de réaction étant plus grande, la réaction d'oxydation à l'interface est plus incomplète.

La charge piégée

C'est une charge stockée par les pièges du volume de l'oxyde (interfaces non comprises). Elle peut être positive ou négative. Cette charge n'est pas permanente au même titre que la charge fixe, puisqu'un apport thermique ou un champ électrique appropriés peuvent favoriser sa diminution (dépiégeage des charges stockées).

La charge mobile ionique

C'est une charge due à la contamination de l'oxyde par des impuretés ioniques, ou d'un accroissement de la densité des états électroniques à l'interface Si-SiO₂. Cette charge est généralement Na⁺ et K⁺, et il est repoussé vers la surface externe de l'oxyde.

La charge piégée des états d'interface

Ce type de charge est piégée par les défauts qui résultent de la discontinuité de réseau à l'interface Si-SiO₂. Ces défauts jouent un rôle primordial dans le fonctionnement du transistor MOS, car contrairement aux défauts de volume de l'oxyde, ils sont en communication électrique directe avec le semiconducteur. Le signe de cette charge dépend des conditions de polarisations appliquées au dispositif, qui font que selon sa nature (donneur ou accepteur) et sa position par rapport au niveau de Fermi, un état d'interface est chargé négativement, positivement ou neutre.

III. LE SILICIUM POREUX

III.1. INTRODUCTION

Le silicium occupe une place prédominante dans le domaine de la microélectronique, 98% des circuits intégrés sont fabriqués. Toutefois il est incapable d'émettre efficacement de la lumière à cause de caractère indirect de sa bande interdite: les transitions radiatives bande à bande avec une énergie inférieure à 3eV sont assistées par phonons et sont donc peu probables. Les propriétés optiques du silicium ont été étudiées dans les années 50. Haynes a observé une faible luminescence dans l'infrarouge suite à l'excitation du matériau soit par éclairage en lumière visible soit en polarisant des diodes de silicium polarisées dans le sens direct [27]. Puisque la luminescence de ces matériaux s'est avérée décevante, la recherche sur le dispositif électroluminescent s'est plutôt concentrée sur des semiconducteurs à gap direct, notamment le GaAs. L'union scientifique a continué de s'intéresser aux propriétés optiques du silicium dans l'espoir de réaliser une diode électroluminescente à base de ce matériau [28].

Le silicium poreux a été découvert en 1956 par les chercheurs UHLIR et TURNER [29,30] dans les laboratoires Bell (EtatsUnis), ils observent au cours de polissages électrochimique d'échantillons de silicium, la formation d'un film sous certaines conditions expérimentales. La nature de ce film indésirable ne fut connue qu'avec les travaux des laboratoires Philips qui identifièrent ce film comme une manifestation particulière de l'attaque électrochimique, alors localisée en certains points de l'échantillon, dissolvant, localement le silicium [29]. Il fallait croire que ce film était en avance sur son temps puisque les premières applications intéressantes ne furent conduites qu'à partir de 1974 [30]. Des laboratoires importants travaillent alors sur ce sujet: IBM aux Etat Unis, RSRE en Angleterre, NTT au japon, le CENT en France. Les applications technologiques concernaient alors essentiellement la réalisation de structure SOI (Silicon On Insulator) puis FIPOS (Full Insulation by Porous Silicon), travaux réalisés par V.Watanab et K.Ian, démontrant la possibilité d'isolation totale de circuits silicium en utilisant le silicium poreux. En effet, le silicium poreux, par sa surface spécifique gigantesque (plusieurs centaines de m^2/cm^3) présente une réactivité très importante et des couches épaisses d'oxyde de silice peuvent être rapidement formées. De plus, il apparaît que la formation du silicium poreux dépende du niveau du matériau. Ainsi, en créant des zones de dopage différent sur le matériau, on favorise la formation de silicium poreux aux endroits souhaités.

La luminescence du silicium poreux n'a été mise en évidence qu'en 1990 lorsque L.T.Canham, chercheur britannique eut l'idée d'augmenter le taux de porosité du film qui, jusqu'alors ne dépassait pas 60% car ce taux est celui pour lequel les pores sont tout juste compensés par la dilatation lors de la formation d'oxyde. Or ce taux est insuffisant pour l'observation d'une luminescence. Avec des taux de porosité supérieurs, Canham observe une forte luminescence allant du rouge au jaune, caractérisée par un spectre large, lorsque ses échantillons sont soumis à une excitation lumineuse dans le bleu ou l'ultraviolet[31]. Cette luminescence dans le visible est alors difficilement compréhensible puisque la luminescence "classique" dans les semi-conducteurs est habituellement due à la retombée d'un électron d'un état d'énergie élevée vers un état de plus basse énergie. Or l'énergie dégagée par la recombinaison électron-trou se trouve, dans le cas du silicium, essentiellement sous forme de chaleur puisque ce matériau est à gap indirect.

L'origine de la photoluminescence de silicium poreux est un sujet assez controversé qui engendra un nombre important de communications tentant d'expliquer le phénomène à travers les observations de la microstructure et les analyses spectroscopiques d'émission de lumière.

III.2. FORMATION DU SILICIUM POREUX

III.2.1 Régime de formation

Le silicium poreux se présente par une « éponge » constituée de nombreux pores de taille nanométriques. Cette structure poreuse est le résultat de la dissolution électrochimique localisée du silicium qui progresse dans la profondeur du substrat, laissant derrière elle un squelette du silicium (Fig.III.15).

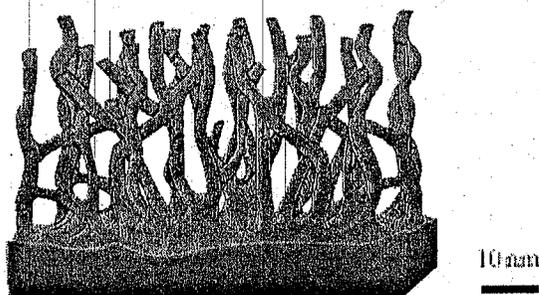


Fig.III.15 Représentation schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium cristallin

La formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif monocristallin. Le silicium constitue l'anode d'une cellule électrochimique (fig.III.16) remplie d'un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF) dilué. Une électrode de platine (cathode) est plongée dans l'électrolyte pour permettre le passage du courant.

Il existe différents électrolytes utilisés au cours de l'attaque électrochimique:

- HF en différentes concentrations aqueuses [31], [32].
- mélange HF-éthanol-eau qui constitue l'électrolyte le plus couramment utilisé [33]

Les deux électrodes sont reliées à un générateur de tension qui maintient un courant constant pendant la durée de formation du silicium poreux.

Pour les substrats de type P, ce montage est suffisant, mais pour les substrats de type N il faut illuminer le silicium afin de photo-générer des trous dans la bande de valence.

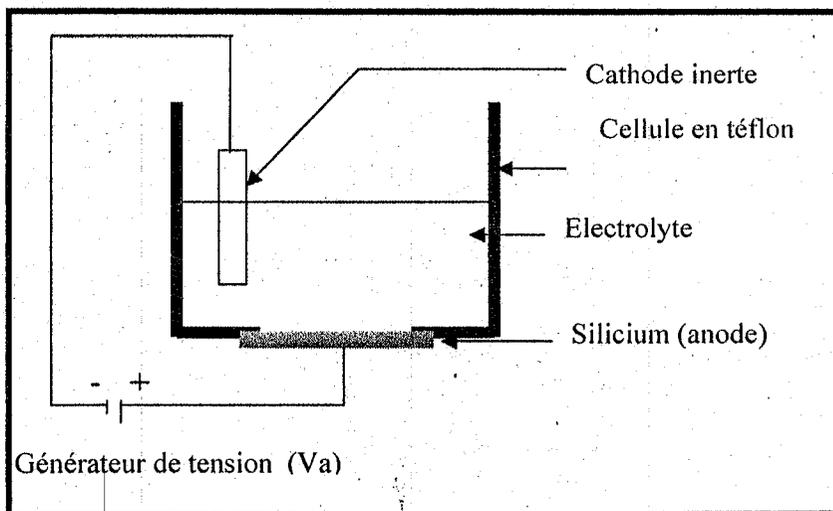


Fig.III.16 Cellule électrochimique

III.2.1.1 Cellules d'électrochimique :

La cellule électrochimique est constituée de deux électrodes immergées dans des solutions conductrices et entre lesquelles une réaction rédox peut avoir lieu. En général il existe deux types de cellules d'anodisation, cellule d'anodisation simple et cellule d'anodisation à double réservoir.

- **Cellule d'anodisation simple**

La cellule électrochimique utilisée la plus simple est faite en téflon (fig.III.17). La plaque de Si forme l'anode, la cathode est en platine (Pt), matériau conducteur et résistant au HF. Cette cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en œuvre, la simplicité et la facilité de cet équipement.

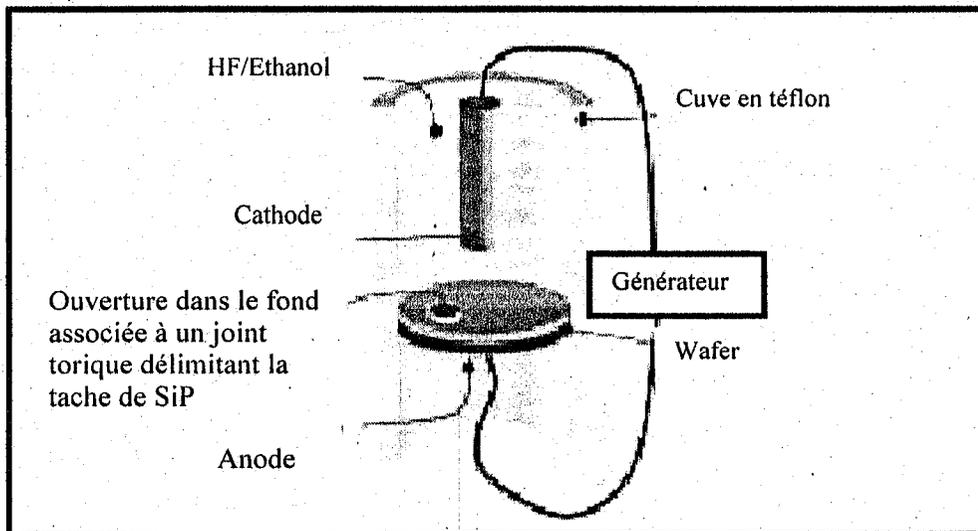


Fig.III.17 Cellule d'anodisation simple à contact anodique métallique (anode en cuivre)(d'après [35])

- **Cellules à double réservoir**

Cette cellule est composée de deux demi réservoirs dans lesquels les deux électrodes sont en platine immergées dans les mélanges HF/Ethanol (Fig.III.18). Par ailleurs, on doit appliquer à la face qu'on veut attaquer un masque en téflon ayant une ouverture entourée par un joint torique. Le contact de l'autre face est assuré par le mélange HF/éthanol [34]. Les résultats obtenus avec cette cellule sont comparables à ceux obtenus avec la cellule simple.

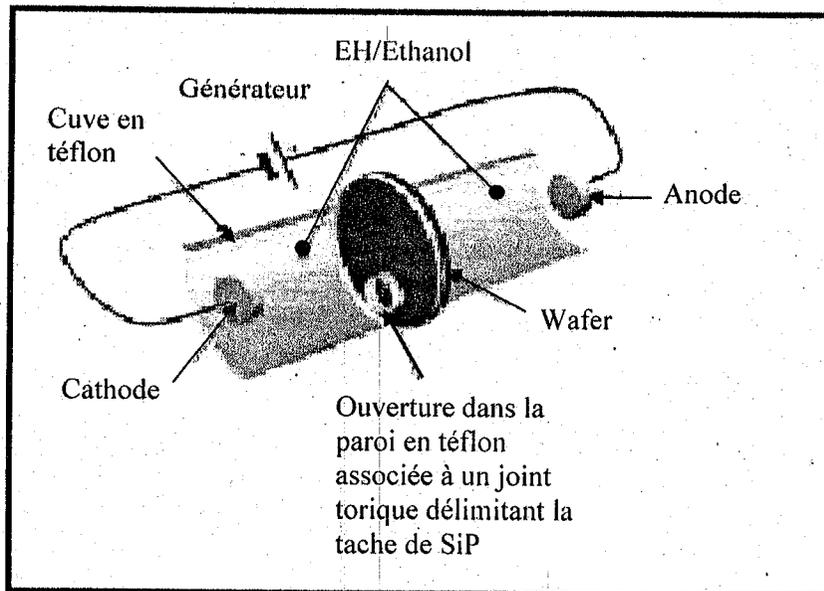


Fig.III.18 Cellule d'anodisation à double réservoir à contact anodique par électrolyte (d'après [35])

III.2.2 Condition de formation

Les propriétés des couches de silicium poreux comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores sont fortement dépendants, de façon critique des paramètres d'anodisation suivants :

1. La densité de courant et le temps d'anodisation.
2. La concentration d'acide fluorhydrique (HF).
3. L'illumination éventuelle.
4. La température d'anodisation.

La maîtrise du processus de formation et de reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation qu'on vient de citer sont attentivement contrôlés.

On sait que l'application d'un potentiel au silicium conduit à un courant externe traversant le système.

Dans la fig.III.19 on lui montre les courbes caractéristiques de la densité de courant (j - V) avec (j : densité de courant = $I.S$) pour le silicium de type P^+ enduit dans une électrolyte acide hydrofluoridrique HF [36].

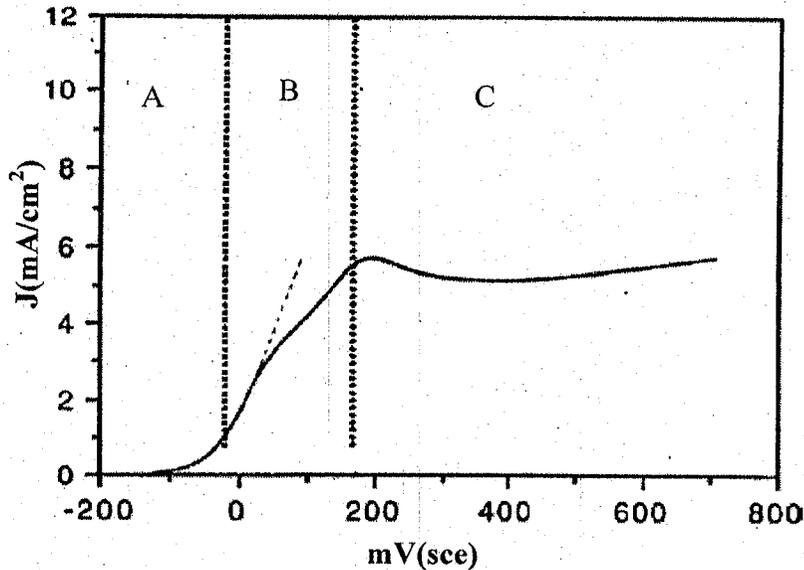


Fig.III.19 : Caractéristique densité de courant - tension réalisée sur un substrat de silicium dopé p^+ et $[HF]=1\%$.

On distingue trois régimes distincts (Fig.III.19). Aux très faibles tensions, on observe la formation d'une couche de silicium amorphe assez mal définie (A). Pour des tensions plus grandes, inférieures à une valeur critique j_c , il y a la formation d'une couche poreuse issue de la dissolution localisée du silicium cristallin (B). Dans le domaine des fortes tensions, on observe la dissolution homogène de la surface du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électropolissage (C).

III.2.3 Méthode de formation du silicium poreux

Avant de décrire en détail les mécanismes réactionnels, il est nécessaire de présenter une description entre l'interface semiconducteur-électrolyte, et les courbes intensité-potentiel pour le couple silicium - $(HF)_{aqueux}$ qui sont le point de départ de la compréhension des phénomènes de formation.

III.2.3.1 Le contact semiconducteur- électrolyte

Etat énergétiques et électroniques dans un électrolyte – Transfert de charge

Gerischer [38] a proposé une description des états énergétiques et électroniques dans un électrolyte comparable à celle des solides. Un couple rédox est ainsi présenté par un niveau

énergétique correspondant à un état d'énergie électronique occupé pour la forme réduite ou vide pour la forme oxydée. Le niveau d'énergie est fixé par l'énergie de solvation la plus stable.

La distribution des états électroniques de l'espèce oxydée ou réduite peut être représentée par une fonction gaussienne centrée sur l'énergie de solvation respectivement E_{ox} et E_{red} (séparé par 2Λ avec en générale $\Lambda = 0.5$ eV (fig.III.20)) $W(E_{ox})$ (resp. $W(E_{red})$) présente la probabilité de trouver l'espèce oxydée (resp. Réduite) à l'énergie E .

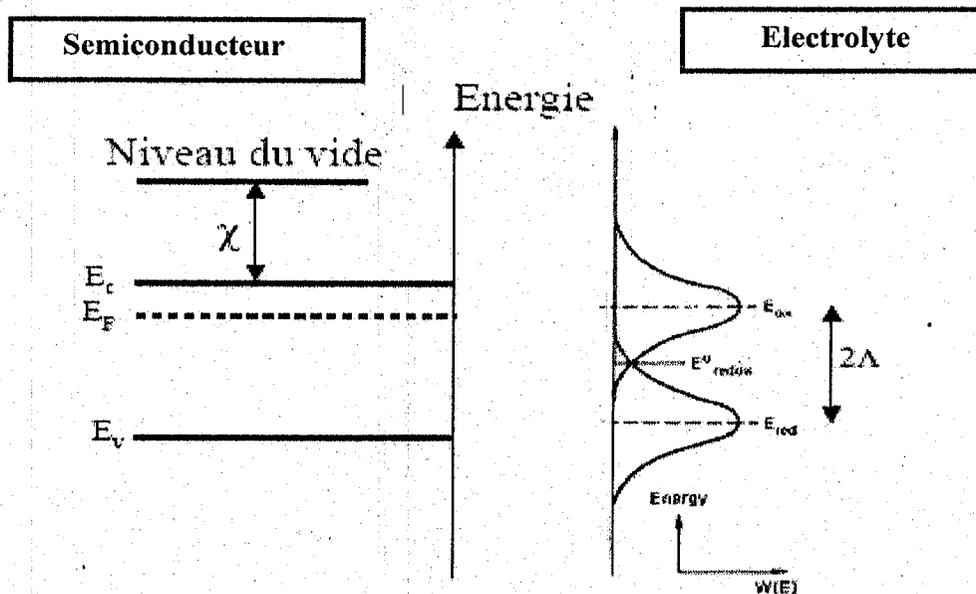


Fig.III.20 : Situation énergétique d'un semiconducteur et d'un électrolyte avant contact

Le niveau d'énergie $E_{F, redox}$ est définie comme l'énergie pour la quelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite. Ce niveau représente l'équivalent pour l'électrolyte du niveau de Fermi pour le solide.

Le transfert de charge entre un semiconducteur et un électrolyte est s'effectué soit par le transfert d'électrons au niveau de la bande de conduction, soit par celui de trous au niveau de la bande de valence.

Interface semiconducteur - électrolyte

La figure III.20 décrit la situation énergétique d'un semiconducteur idéal avant le contact avec un électrolyte. Lorsque l'on met en contact le semiconducteur et l'électrolyte, le problème physique est ramené à l'équilibre des électrons, et plus généralement à l'équilibre entre les deux espèces des deux constituants. Cet équilibre conduit généralement à une modification du

profil énergétique de chacune des deux phases au voisinage de l'interface, avec formation de zones chargées.

L'interface semi-conducteur (S.C.)-électrolyte est constituée de 3 régions distinctes [27]:

- La zone de charge d'espace (ZCE) du S.C.
- La couche de Helmholtz
- La ZCE de l'électrolyte ou couche de Gouy.

La ZCE s'étend relativement loin dans le S.C. (quelques 100 \AA à quelque μm), ceci constituant une particularité essentielle de l'interface.

La couche de Helmholtz est en fait une double couche d'anions de l'électrolyte adsorbés sur le S.C. et d'entité du S.C. passés sous forme ionique dans la solution. Toute molécule polarisée ou polarisable est susceptible de s'adsorber au sein de cette double couche; pratiquement toute la charge ionique est concentrée dans les quelques premiers Å de l'interface.

La densité de charges ioniques est moins grande dans la couche de Gouy que dans la double couche de Helmholtz, avec un excès de cations provenant de la dissolution du S.C. La couche de Gouy s'étend sur environ $1 \mu\text{m}$.

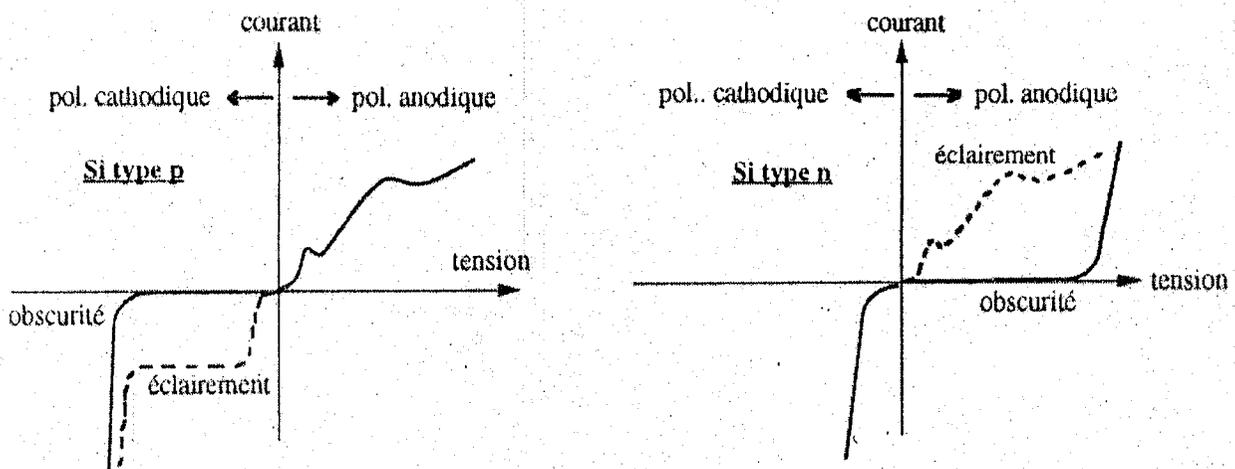


Fig.III.21 : Courbes $I(V)$ typiques du silicium type n et p au contact de l'électrolyte HF en solution aqueuse

Les courbes présentées en pointillés sont les courbes sous éclaircissement. Dans la partie cathodique, que ce soit pour le type n ou p, les courants mesurés ne sont pas le fait d'une réaction de dissolution du silicium mais une réaction d'électrolyse de l'eau, avec transfert de charge. Par contre, dans la partie anodique, où le silicium est relié à la borne + de la source de courant comme indiqué sur la figure III.16, des différences morphologique importantes apparaissent suivant le potentiel anodique imposé, traduisant des réactions d'attaque diverses.

Ces différences sont déterminées par les conditions d'anodisation: température, concentration en HF, type du matériau, dopage, durée d'attaque, pH de la solution... La région de formation de la couche poreuse comme nous avons dit, se situe avant le premier pic qui correspond à la formation d'un oxyde humide.

Le deuxième pic marque la zone d'électropolissage, avec la formation d'un oxyde de meilleure qualité que le premier. Ces courbes dépendent de la concentration en HF de l'électrolyte et de la valeur du PH de la solution.

III.2.3.2. Processus d'échange des porteurs de charge

On définit un couple réducteur/oxydant lorsque deux entités d'un même composé peuvent exister donnant lieu à la réaction: $Ox. + ne^- \longrightarrow Red.$

L'agent oxydant présente une affinité électronique importante. Les couples rédox de l'électrode à hydrogène (H_2/H^+): Ce potentiel sert de comparaison entre les couples, en sachant qu'un couple rédox ayant une valeur de potentiel supérieure à un couple pourra oxyder l'agent réducteur de ce couple. Tout n'est pas si simple cependant car les ions en solution présentent diverses interactions (ion-ion, ion-dipôle...) qui entraînent des variations importantes de l'énergie des électrons comme suit:

- déplacement des niveaux par suite des interactions multiples avec les diverses sphères de solvation des ions.
- élargissement des niveaux par suite des interactions multiples avec les diverses sphères de solvation des ions.

Le diagramme de bande d'un système électrolyte-semiconducteur (type n) est représenté par la figure III.22.

Lorsque la bande de valence coïncide avec le niveau réducteur, le semiconducteur échange des trous avec l'électrolyte. Inversement, lorsque la bande de conduction se trouve en vis-à-vis avec le niveau oxydant, il se produit un échange d'électrons.

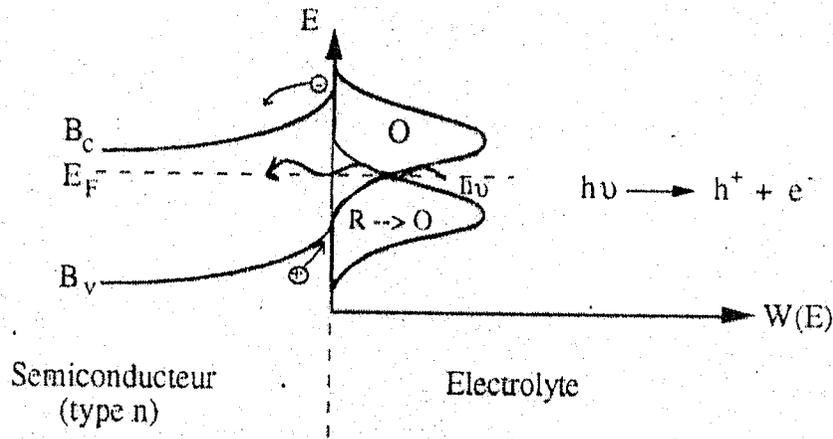


Fig.III.22 : Diagramme de bandes entre un semiconducteur et un électrolyte

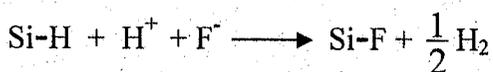
III.2.3.3. Dissolution chimique de silicium cristallin

Parmi les divers modèles proposés pour la réaction de dissolution de silicium, le mécanisme présenté par Lehmann et Gösele [40] (montré dans fig.III.23 [40]) est plus admis dans l'association de SiP. Cette réaction chimique est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant la liaison silicium-fluor.

Après avoir été immergée le substrat de silicium dans l'acide fluorhydrique la face arrière du substrat se comporte comme une anode (elle est reliée au pôle positif de l'alimentation) et la face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière.

Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu, dans le HF car une couche de passivation par hydrogène est immédiatement créée sur la surface (liaisons Si-H). La dissolution du silicium n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface: C'est la réaction d'anodisation.

En effet au contact de la solution, les atomes de silicium de l'extrême surface ont créé des liaisons Si-H. La présence d'un ion fluor favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction :



A cause de l'effet de polarisation induite par la liaison Si-F, un autre ion F^- peut se succéder à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F. Deux atomes d'hydrogène peuvent alors combiner, l'injection d'un électron dans le substrat.

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions F^- peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium de la matrice sous forme gazeuse. La réaction peut s'écrire sous la forme :

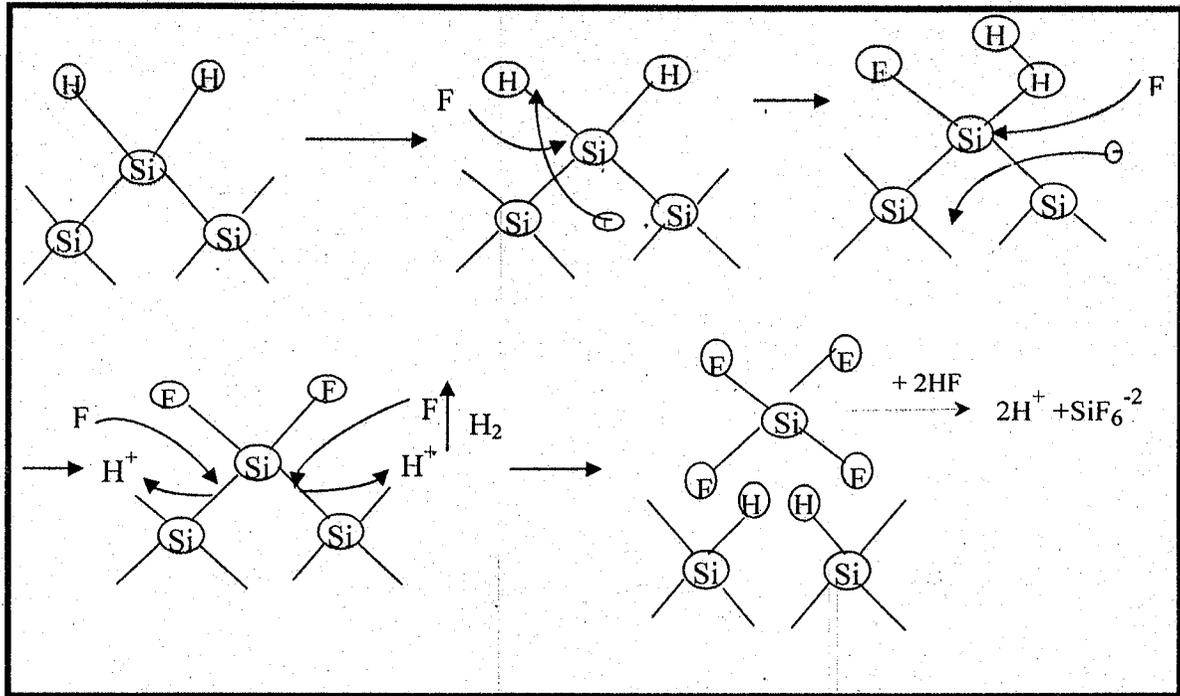
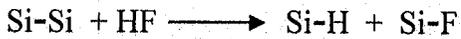


Fig.III.23 : le mécanisme de dissolution du silicium présenté par Lehmann et Gösele [40]

III.3 FORMATION DES PORES :

Si la dissolution, c'est-à-dire l'élimination de matière, est relativement bien comprise, les mécanismes qui sont responsables de la formation de pores sont d'une origine beaucoup plus controversée.

Les modèles proposés sont nombreux et variés [36], ils s'appuient tantôt sur des réactions chimiques, en raison de différences d'activité chimique en différents points de la surface du substrat, tantôt sur des phénomènes physiques, à cause de défauts électriques dus à des irrégularités de la surface de silicium, ou bien à cause d'une instabilité du front de dissolution [42]. Tous convergent cependant vers la croissance d'un front de dissolution localisé au fond de la couche poreuse.

III.4 MECANISME DE FORMATION:

Trois modèles physiques sont proposés actuellement pour expliquer la formation du silicium poreux.

1. Modèle électrostatique de Beale [43]

Introduit en 1984, il reste le modèle le plus couramment reconnu, basé sur la présence de champs électriques importants au fond dus à la zone déplétée induite par le contact entre l'électrolyte et le semiconducteur.

La figure III.24 montre que par effet de pointe, le champ électrique se trouve concentré sur les irrégularités de surface, focalisant en quelque sorte le courant sur ces points donc augmentant localement la dissolution au fond des pores.

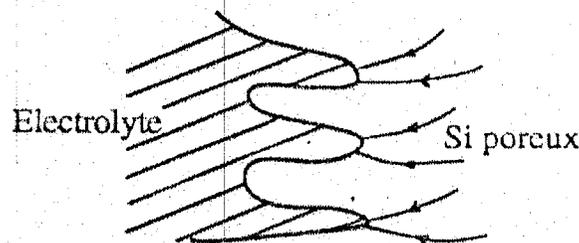


Fig.III.24 : Modèle de Beale

La résistivité des couches poreuses est très élevée, proche des valeurs du silicium intrinsèque, ce qui peut être dû à l'absence de charges mobiles dans les pores, conséquence d'un recouvrement des zones déplétées générées par la structure.

Il est discutable cependant d'utiliser des schémas de physique du solide pour une jonction semiconducteur-électrolyte. De plus, ce modèle, pour expliquer la zone déplétée, introduit un niveau de Fermi au milieu du gap et un "accrochage" de celui-ci en surfaces traitées par HF présentent des vitesses de recombinaison très faible, en contradiction donc avec les hypothèses. Ce défaut du modèle peut être amoindri si l'on considère les effets électrochimiques d'une fine couche de silicium qui, en surface, devrait être hydrogénée, oxydée ou fluorée. En effet une telle couche, même réduite à une monocouche, peut influencer notablement l'électrochimie du système, presque indépendamment de la nature du semiconducteur, Smith propose un arrangement de groupes Si-O-Si et Si-O-H [28].

2. Modèle de diffusion limitée

La formation du silicium poreux est le résultat de la diffusion d'une espèce électroactive à l'interface. Lorsque un trou diffuse à la surface du silicium, il réagit avec un atome de surface. Le fond d'un pore est, d'après Smith et Collins [40] le site le plus probable pour une attaque a lieu préférentiellement là où elle a déjà eu lieu, c'est-à-dire au fond des pores. La morphologie des pores est caractérisée par une longueur d'onde de diffusion qui dépend du matériau, des conditions expérimentales... L'avantage de ce modèle, qui n'est en fait pas très éloigné du modèle de Beale (une correspondance peut être faite entre les champs de potentiel et les champs diffusionnels), est de ne pas faire d'hypothèse sur l'interface silicium –électrolyte, mais simplement en supposant la consommation de réactifs comme des trous à la surface du silicium.

La dissolution du Si est le résultat de la limitation de la vitesse de transfert à l'interface. Les morphologies obtenues par les simulations de ces mécanismes sont très voisines du silicium poreux.

3. Modèle quantique de Lehmann [41]

Les applications du silicium poreux dans le domaine de l'optoélectronique ont amené les physiciens à une approche quantique des phénomènes observés sur cette couche poreuse pour expliquer la formation de cette couche.

Lehmann propose une représentation du silicium poreux indiqué fig.III.25. L'hypothèse conduisant à cette présentation est une distribution régulière des pores de forme cylindrique, de diamètre d , perpendiculaires à la surface du matériau. On peut alors définir le matériau sous forme de fils quantiques, de diamètre maximum q . Si des porteurs minoritaires peuvent être disponibles à l'électrode (photogénération...), alors la dissolution peut avoir lieu. Par contre, si la zone située entre les pores est totalement déplétée de trous, alors la dissolution ne peut avoir lieu.

Lehman et Gösell [41] expliquent la formation des pores par une augmentation de la largeur de bande interdite, due au confinement quantique dans les parties de dimensions réduites. Cette augmentation de la hauteur de barrière est donc une diminution de la concentration des porteurs à l'intérieur du matériau poreux. Les murs de silicium subissant alors un appauvrissement en charges libres, donc la dissolution de silicium s'effectue seulement au fond des pores où l'injection de trous vers l'électrolyte est énergétiquement plus favorable.

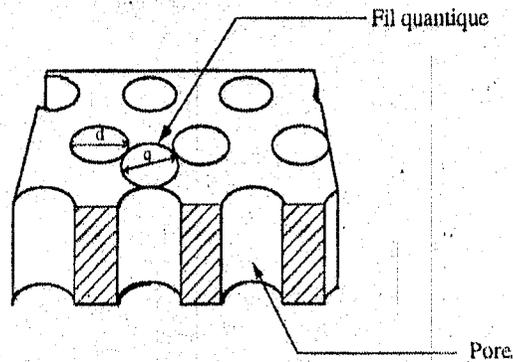


Fig.III.25 : Représentation quantique de la couche poreuse

III.5 LA MORPHOLOGIE DU SILICIUM POREUX:

La morphologie du silicium poreux est assez compliquée, elle dépend principalement au dopage du substrat de départ. Nous pouvons distinguer quatre catégories du SiP selon ce dopage (ρ désigne la résistivité, $N_{a/d}$ la concentration d'accepteurs/donneurs). Il s'agit du :

- SiP de type P : ($\rho \sim 1 \Omega \cdot cm$; $N_a \sim 10^{16} cm^{-3}$)

La structure de type éponge est relativement isotrope (fig.III.26.a). Ce type du silicium poreux est appelé le silicium microporeux.

Les cristallites, assimilables à des ellipsoïdes de taille nanométrique (de rayon 1 à 3nm) séparées par des pores de même taille.

- SiP de type P⁺ : ($\rho \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$; $N_a \sim 10^{19} cm^{-3}$)

La structure est assez différente de celle de type p, car elle est anisotrope. Les pores et les parois du Si dans le SiP obtenu à partir de Si poreux ont un diamètre et une épaisseur d'environ 50 nm. Par la convention de « International union of pure and applied chemistry » (IUPAC), ce type de silicium poreux est appelé mésoporeux [44].

Comparé au SiP-p la distribution des pores est moins dense, elles sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface du silicium. Les pores principaux peuvent avoir des branchements latéraux avec un diamètre plus petit (pores secondaires) surtout dans la partie de la surface du silicium poreux (fig.III.26.b).

- SiP de type n : ($\rho \sim 1 \Omega \cdot cm$; $N_d \sim 10^{16} cm^{-3}$)

Dans le cas du silicium de type n non dégénérée, la caractérisation intrinsèque de trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux, pour cela la formation de la couche nécessite un apport de trous par

illumination qui se fait soit à la face avant du substrat du côté de l'électrolyte, où la face arrière, ce qui conduit à la formation d'une double structure du silicium poreux [45]. Une couche du Si nanoporeux [46] qui couvre toute la surface et dessous de la quelle se trouve une couche du Si macroporeux.

Les deux structures de couche du SiP ne sont pas équivalentes ; dans le premier cas, on peut remarquer des pores à forme de canaux ramifiés d'un diamètre (50 nm). Leur propagation directionnelle quelconque, ce qui donne à cette couche une apparence homogène par l'observation au microscope électronique à Balayage (MEB) par exemple.

Dans le deuxième cas (Si du couche macroporeux), les pores sont moins nombreux mais d'un diamètre plus large de 1 à plusieurs μm [44]. Leur direction de propagation se fait selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat (orientation $\langle 100 \rangle$) ou diagonale (orientation $\langle 111 \rangle$) comme le montre la figure III.27.

- SiP de type n^+ : ($\rho \sim 10^{-3} \Omega \cdot cm$; $N_d \sim 10^{19} cm^{-3}$)

La structure est assez semblable à celle du type p^+ (Fig.III.26.d). La formation de silicium poreux à partir de substrats de type n fortement dégénérés (n^+) est possible sans éclairciment [44].

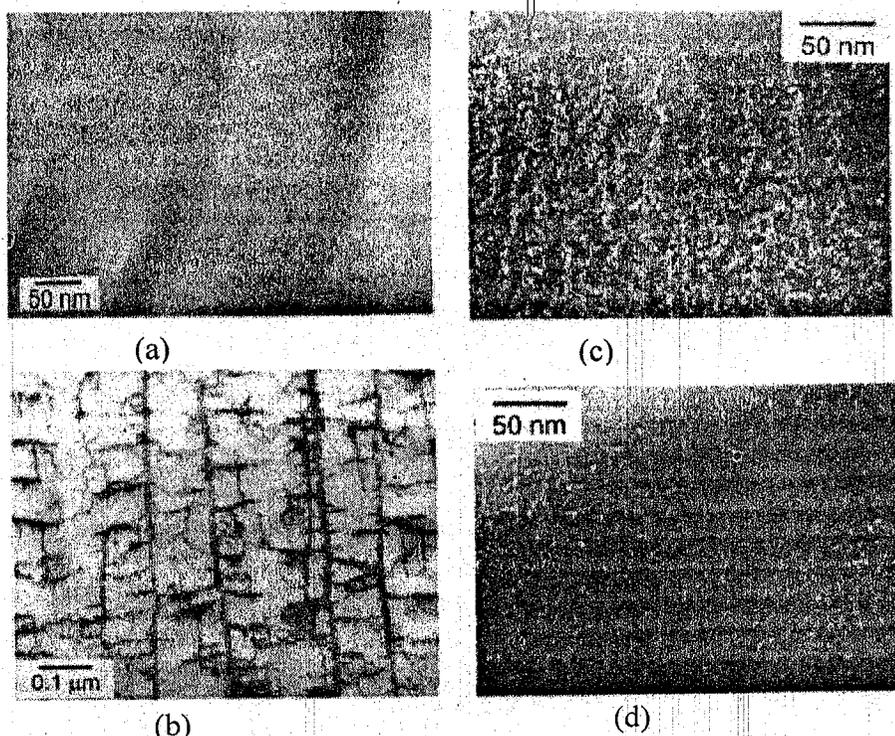
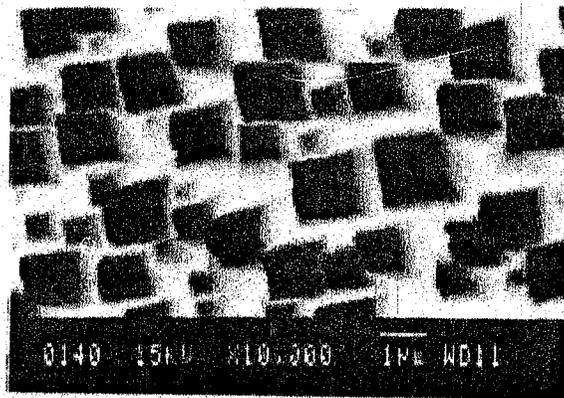
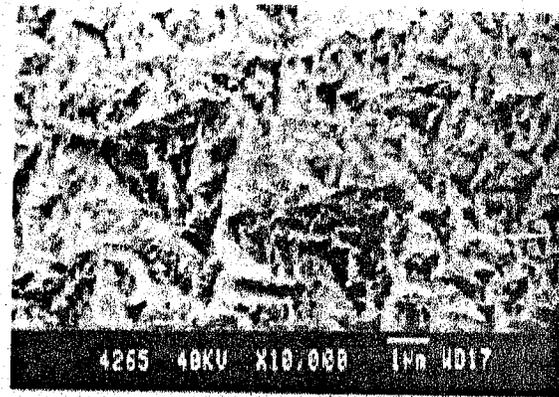


Fig.III.26 : Photos par microscopie électronique à balayage de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p , (b) type n , (c) type p^+ , (d) type n^+ [36]



(a)



(b)

Fig.III.27 : Images par microscopie électronique à balayage de la surface de silicium macroporeux réalisés: a) sur un substrat de type n orienté $\langle 100 \rangle$; b) sur un substrat n orienté $\langle 111 \rangle$ [36]

Les caractéristiques morphologie du SiP sont résumées sur le tableau I selon les conditions des formations et de substrat.

Type de Si	Condition de formation	Structure de la couche SiP	Morphologie	Diamètre des pores
p	A l'obscurité	Uniforme	Microporeux	< 5nm
p ⁺	A l'obscurité	Uniforme	Mésoporeux	~ 5 nm
n	Sous illumination	uniforme	Meso+macroporeux	5 nm ~ 50nm
n ⁺	Sous illumination A l'obscurité	Double Double	Micro+macroporeux Meso+ macroporeux	~ nm/ μm ~ μm

Tableau I : Caractéristiques morphologie du silicium poreux

III.6. CARACTERISATION DU SILICIUM POREUX

La structure poreuse varie suivant le type et la densité du dopage du substrat utilisé. Pour un silicium de type P faiblement dopé, les pores forment une éponge de silicium. Cette éponge est constituée de cristallites de tailles variables interconnectées. Une cristallite est un petit îlot de silicium subsistant entre les pores dont la taille est de l'ordre de 1 à 10 nanomètres.

La couche poreuse peut être caractérisée par sa porosité qui est définie comme le pourcentage de vide au sein du matériau et son épaisseur qui dépend du temps d'anodisation.

III.6.1 La porosité

La porosité est l'une des propriétés les plus importantes du silicium poreux du fait des informations qu'elle nous donne sur l'utilisation de l'échantillon. Elle est définie comme le pourcentage volumique d'air dans le matériau. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie (fig.III.28).

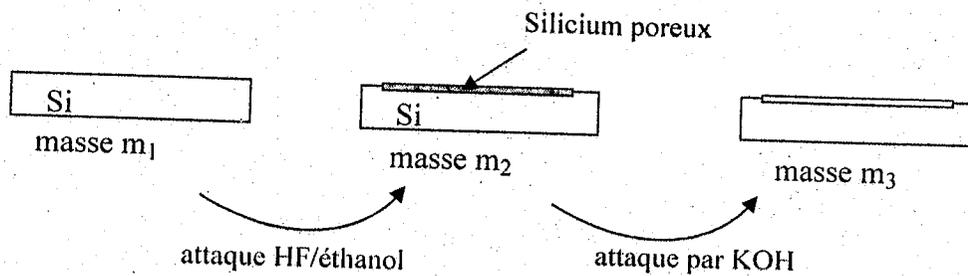


Fig.III.28 : Principe de détermination du taux de porosité par gravimétrie

La porosité est donc le rapport entre la masse de silicium qui a disparu après l'attaque électrolyte et l'équivalent massique de la zone étudié. L'élimination de la couche poreuse se réalise par une attaque à l'aide de KOH. Il vient donc finalement :

$$\text{Porosité moyenne } p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

où m_1 , m_2 est la masse de l'échantillon avant et juste après l'anodisation, et m_3 est la masse de l'échantillon après une rapide dissolution de la couche poreuse obtenue dans une solution KOH (3%). Connaissant la densité ρ du Si, on peut déduire l'épaisseur de la couche poreuse

$$d = \delta M = m_1 - m_2$$

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho S} = \frac{\delta M}{\rho S} \quad \text{avec } S \text{ la surface de la couche poreuse, et la densité de}$$

silicium $\rho = 2.321 \text{ g/cm}^3$.

La porosité dépend principalement du couple courant d'anodisation- concentration d'acide fluorhydrique (HF). On retiendra qu'elle augmente lorsque la densité de courant augmente ou lorsque la concentration en HF diminue.

La figure.III.29 montre la variation de porosité en fonction de la concentration électrolytique et la densité de courant pour un échantillon de silicium poreux de type p+.

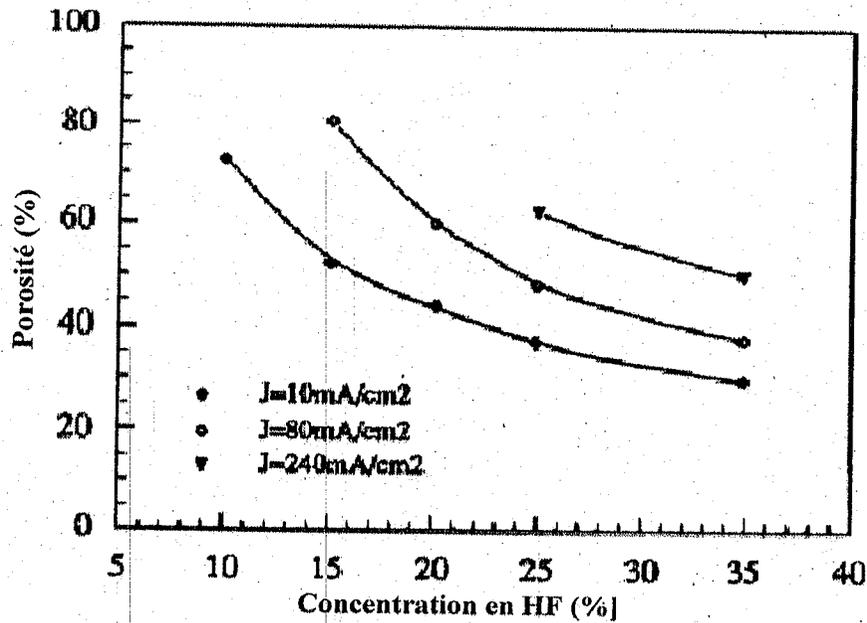


Fig. III.29 : Variation de la porosité avec la concentration en acide fluorhydrique pour trois densités de courant obtenue sur un substrat de type P+ [47]

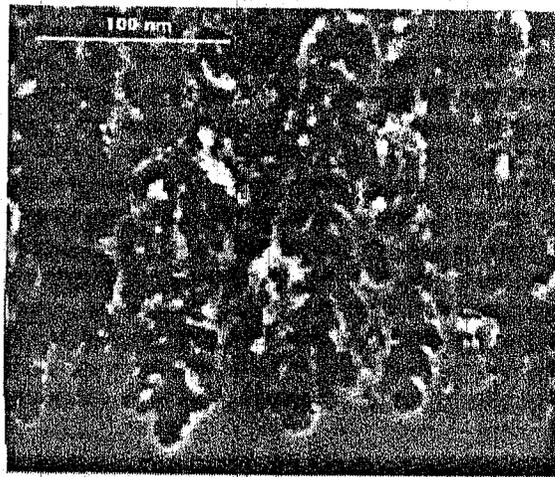


Fig. III.30 : Image par MEB de SiP formé sur un substrat fortement dopé P+ Observation en coupe [48]

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Ceci se passe, car il y a une réaction de dissolution de la couche poreuse dans l'acide fluorhydrique (HF). Cet effet est montré sur la figure III.31, la couche plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.

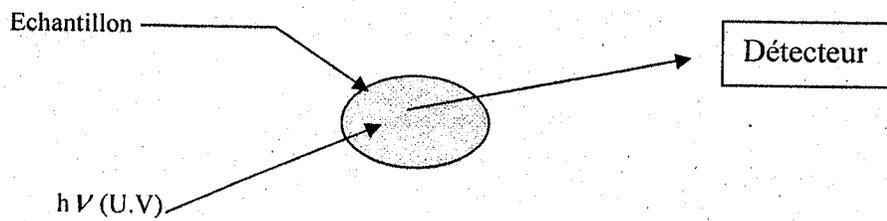


Fig.III.34 : Schéma de principe de photoluminescence.

Les propriétés optiques particulières du silicium poreux ont été rapportées pour la première fois par Canham en 1990 [31]. La figure III.34 montre les premiers spectres de photoluminescence du silicium poreux tels que mesurés à la température ambiante sous illumination continue à une longueur. Les couches poreuse ont été obtenues par dissolution chimique d'un substrat p faiblement dopé suivie d'une dissolution en milieu HF de 40% pendant 1, 2, 6 heures. Ce spectre de photoluminescence du SiP se situe dans le visible avec une largeur de bande de 200 nm à mi-hauteur. En prolongeant l'anodisation, le spectre devient plus intense et se déplace vers le bleu.

Ce phénomène de luminescence du SiP a été généralement expliqué par différents modèles [43,50], le plus souvent évoquée est le modèle de confinement optique.

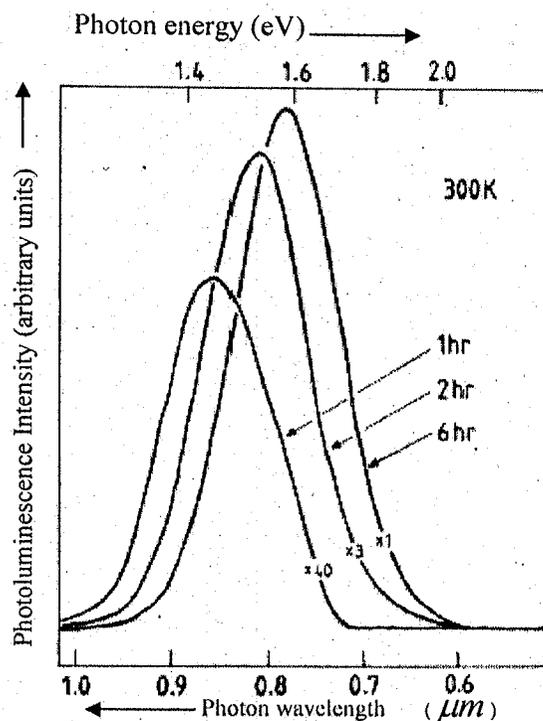


Fig.III.34 : Spectres de photoluminescence du silicium poreux

- **Le modèle de confinement quantique :**

Canham explique l'émission du silicium poreux par le modèle de confinement quantique des porteurs dans les cristallites qui constituent la structure poreuse. Ce modèle explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin. Selon ce modèle, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nanocristal.

Dans l'approximation de la masse effective, la largeur de la bande interdite du SiP peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$E_{gSiP} = E_{gSi - massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right] \left[\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad (\text{Eq.1})$$

où m_c^* et m_v^* sont respectivement les masses effectives des bandes de conduction et de valence, et L_x , L_y et L_z les dimensions de la région confinée, supposée être un cube.

Cette largeur de la bande d'énergie interdite confinée augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques des cristallites.

De nombreux articles ont montré l'existence de pics de luminescence à des longueurs d'onde variables qui vont de l'infrarouge à l'ultraviolet [36,52,54]. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes dont les origines sont différentes. Nous pouvons les classer en trois groupes principaux : la luminescence bleue, rouge et infrarouge.

La luminescence bleue a été observée pour la première fois sur des échantillons âgés [55, 56]. Sur ces échantillons, il est possible de remarquer, en plus de la bande de luminescence visible commune à tous les échantillons, deux bandes d'émission moins intenses centrées l'une vers 350 nm et l'autre vers 460 nm. Cette luminescence n'est observée que pour les couches gardées à l'air, ou après une oxydation thermique [57] ou rapide [58]; elle disparaît après un bain dans l'acide fluorhydrique. L'explication de cette luminescence n'est pas certaine, mais tous les auteurs l'attribuent à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux, soit à ses propriétés, soit en tenant en compte des états d'interface de l'oxyde lui-même. En effet, étant donné qu'en augmentant la température d'oxydation, l'intensité de cette bande augmente au détriment de celle de la bande rouge, l'explication est la suivante : lors de l'oxydation, le silicium cristallin est transformé en silice en gardant des « clusters » à l'intérieur de la matrice d'oxyde, et ce sont eux qui sont à l'origine de la luminescence bleue.

La luminescence infrarouge a été mesurée pour la première fois par Fauchet [59] en 1993. Elle est centrée autour de 700 nm et 1300 nm ; son intensité est faible après la formation de la couche poreuse et augmente après un traitement thermique à 500°C. A cette température, l'hydrogène, qui se trouve à la surface des cristallites après l'élaboration et forme des liaisons Si-H_x, est désorbé. La surface des cristallites reste alors couverte de liaisons pendantes qui seraient responsables de la bande infrarouge.

- **Le modèle moléculaire et le siloxène**

Le modèle de confinement quantique reste actuellement le modèle le plus largement admis pour expliquer la photoluminescence du SiP. Cependant d'autres mécanismes ont été avancés pour expliquer ce phénomène, dont on ne citera ici que les plus traités : certains modèles attribuent la photoluminescence à des molécules de siloxène (formule chimique) qui ont des propriétés de photoluminescence (PL) ressemblantes à celle du SiP luminescent. Ces molécules se formeraient en surface du matériau [60].

D'autres modèles invoquent des composés à base d'hydruure de silicium SiH_x [61]. Il a été montré que la luminescence du SiP était directement liée à la concentration des groupements SiH₂ en surface, et que la diminution de la PL à hautes températures est précédée d'une désorption de l'hydrogène. Cependant les études ultérieures montrent que des échantillons oxydés thermiquement conservent leur PL [62]. De plus il a été mis en évidence que la couverture de la surface interne par des liaisons SiH ou bien l'oxydation assurent la passivation de la surface des cristallites ce qui est indispensable à un bon rendement quantique de la PL. Quant au siloxène, il peut être exclu comme source de la PL parce qu'il maintient sa PL au delà de 400°C alors que celle du SiP disparaît.

Electroluminescence

La majeure partie des études sur le silicium poreux concerne la caractérisation de ce matériau pour connaître les mécanismes ou les substances qui interviennent lors de la luminescence des échantillons sous rayonnement U.V. La grande motivation découlant de cette approche est l'application optoélectronique du silicium poreux. En effet la réflexion immédiate qui découle de la luminescence de ce matériau est la possibilité d'émission lumineuse lorsque les échantillons sont excités électriquement. Cette électroluminescence, si les rendements sont suffisants, pourrait avoir des conséquences importantes puisqu'elle permettrait le développement de dispositifs optoélectroniques dans le visible à base de silicium.

L'électroluminescence (E.L.) en phase liquide fut observée pour la première fois lors d'une expérience d'oxydation anodique par Halimaoui [63] en 1991 après la découverte de la photoluminescence,

Les caractéristiques de l'électroluminescence sont proches de celles de la photoluminescence : elle est visible à l'œil nu et elle se trouve dans la même zone spectrale. En général, lors de l'électroluminescence en phase liquide, l'un des porteurs (trous) est fourni par le substrat et l'autre résulte d'une réaction électrochimique. Pour expliquer l'électroluminescence, du silicium poreux, les mêmes arguments que pour la photoluminescence ont été utilisés: la recombinaison des porteurs générés par voie électrique ou grâce aux photons est faite à l'intérieur des cristallites de taille nanométrique [64]. L'oxydation est faite en régime galvanostatique en utilisant une solution aqueuse de KNO_3 ou HCL .

La figure III.35 montre l'évolution de l'intensité de l'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse formée sur un substrat faiblement dopé p [65]. Au fur et à mesure que l'oxydation de la couche poreuse avance, le potentiel augmente ; il y a injection dans la structure des trous qui oxydent la surface, occasionnant l'injection d'électrons qui se recombinent radiativement avec les trous injectés en donnant lieu à l'électroluminescence. Plus le potentiel est important et plus le nombre de cristallites excitées est grand, et par conséquent l'électroluminescence comme le montre la figure III.35. Quand le potentiel atteint une valeur critique, signe que la couche est complètement oxydée, on a une rupture du contact électrique qui se traduit par l'extinction de l'électroluminescence.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être irréversible, puisque la couche est oxydée de façon permanente, et il est limité dans le temps à cause de la rupture du contact électrique. L'électroluminescence en polarisation cathodique en présence d'un injecteur de trous [66] peut remédier à cet inconvénient ; elle est réversible et non destructive. Dans ce cas, on remarque une forte spécificité de l'émission en fonction du potentiel appliqué entre le silicium et l'électrolyte (Figure III.36). Dans le cas d'une couche poreuse de type n, la diminution de la tension employée se traduit par un déplacement spectral de l'électroluminescence vers les plus petites longueurs d'ondes [67,68].

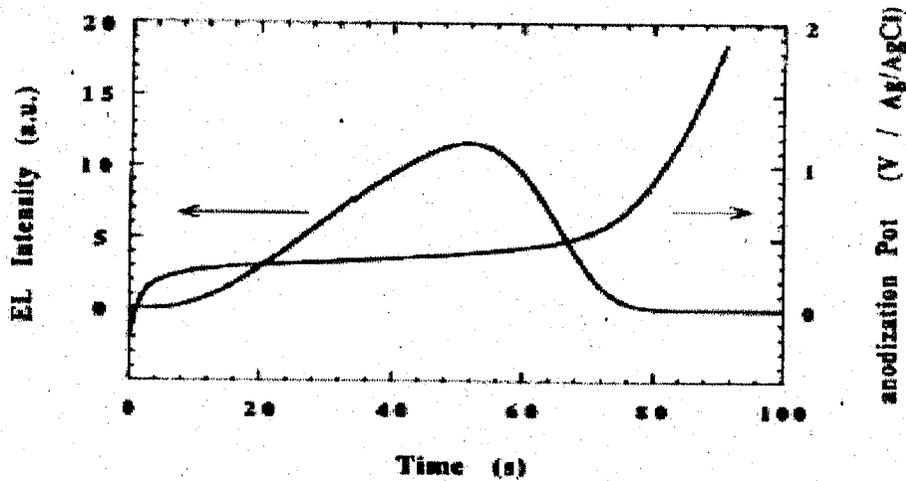


Fig.III.35 : Evolution du potentiel d'anodisation et de l'intensité d'électroluminescence en fonction du temps d'oxydation pour une couche poreuse de type p, de porosité 65 %, d'épaisseur 5 μm et oxydée avec une densité de courant de 10 mA/cm^2 [64]

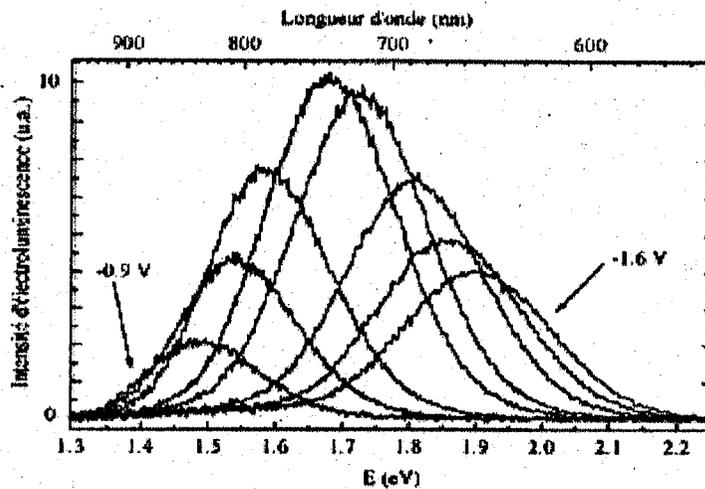


Fig.III.36 : Spectres d'électroluminescence d'une couche poreuse de type n de 0.1 μm d'épaisseur, obtenus pour différentes tensions appliquées de -0.9V/ECS à -1.6 V/ECS. Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension augmente [69]

III.8. OXYDATION DU SILICIUM POREUX

L'oxydation est une étape très importante dans la réalisation des circuits intégrés au silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium, qui n'est pas à priori un très bon semi-conducteur, est devenu le matériau le plus utilisé en microélectronique. Cette opération est nécessaire tout au long des procédés modernes de fabrication des circuits intégrés. Il est donc primordial de savoir réaliser un oxyde de bonne qualité.

Les couches d'oxyde du silicium peuvent être obtenues sur le silicium à partir des différentes techniques. Elles peuvent être formées par oxydation électrochimique (anodisation) ou à partir d'une oxydation thermique etc....

III.8.1 Oxydation électrochimique

Oxydation électrochimique du silicium poreux consiste à immerger le SiP dans des solutions riches en oxygène traversée par un courant électrique. Cette oxydation électrochimique a été employée par Vial et al. [70] qui ont montré que 100% des charges traversant le bain au cours de cette électrolyse participent à l'oxydation du silicium poreux.

La figure III.37 illustre les spectres de photoluminescence de deux échantillons de même porosité mais traversés par des charges de rapport quatre. Nous pouvons distinguer une forte amélioration de la luminescence et un déplacement du maximum d'émission vers les hautes énergies.

L'oxydation du silicium est un facteur déterminant pour l'apparition de la photoluminescence. Tallant et al. [71] montrent que le silicium poreux maintenu dans une cellule d'anodisation est non oxydé, puisque tenu loin de tout contact avec l'atmosphère, n'émet aucune luminescence. En revanche, après 24 heures d'immersion dans la solution à base d'éthanol et d'acide fluorhydrique la photoluminescence apparaît.

La durée d'oxydation est encore plus courte lorsqu'on plonge le silicium poreux dans l'eau. Tallant et al. ont attribué l'apparition de la luminescence à la formation d'une couche d'oxyde à la surface des nanostructures, dès que la couche d'oxyde est décapée par de l'acide fluorhydrique concentré cette photoluminescence disparaît [72].

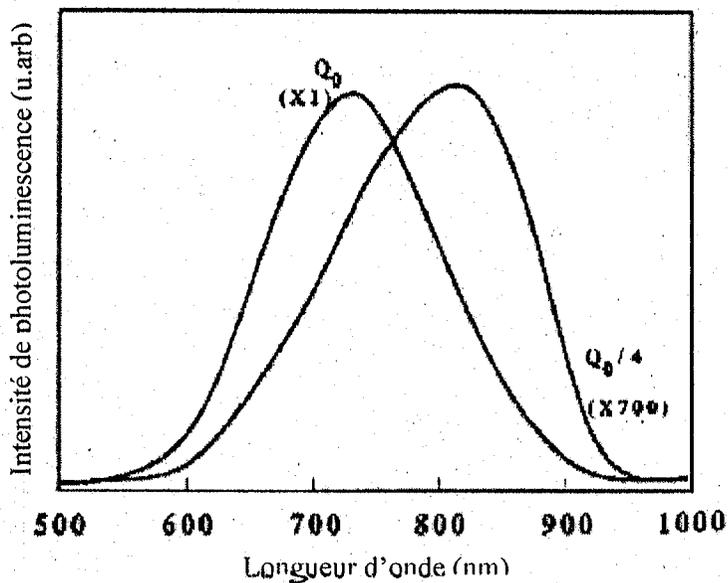
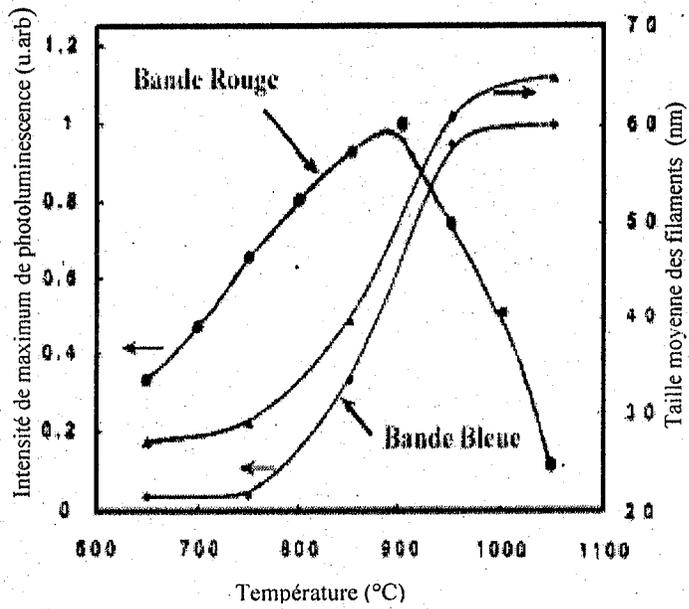
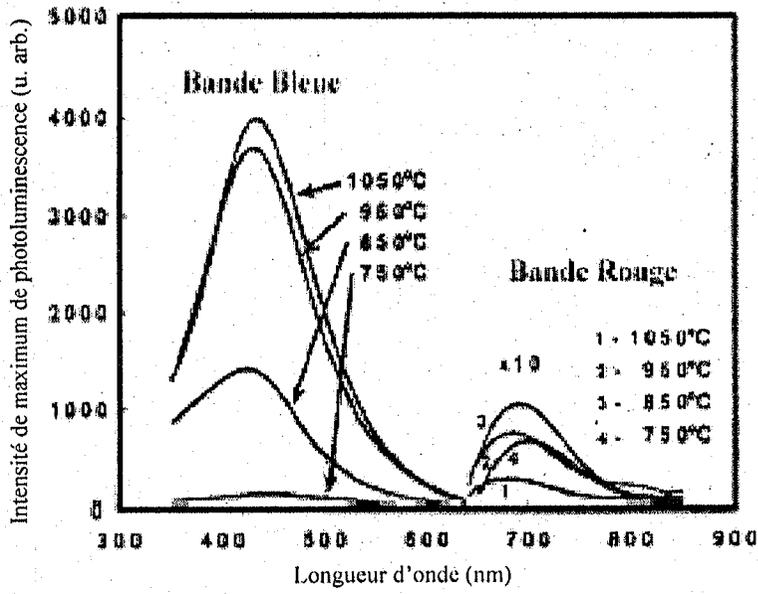


Fig.III.37 spectres de photoluminescence à température ambiante pour deux taux d'oxydation électrochimique Q_0 et $Q_0/4$ pour des échantillons de porosité 65%. (d'après [45])

III.8.2. Oxydation thermique :

En pratique, l'oxydation du silicium poreux est réalisée par recuit thermique sous une atmosphère oxydante. La figure III.38 montre les spectres de photoluminescence du silicium poreux oxydé thermiquement à différentes températures. Nous pouvons distinguer deux bandes de luminescence, une bande bleue et l'autre rouge. Kontkiewicz et al. [73] montrent alors que les comportements des deux bandes de photoluminescence sont très différents.

En effet à une température de 750°C dans le recuit, l'intensité photoluminescence augmente pour chaque bande, l'élévation de la température d'oxydation résulte, au contraire, en un effondrement de la raie rouge, bien que la raie bleue continue de croître (voir figure III.38). De même Petrova-Koch et al. [74] montrent que la bande bleue passe de 1% à 50% de l'intensité lumineuse totale après à une température d'oxydation de 1100°C. Cela signifie que le comportement des deux types de centres émetteurs de lumière est différent selon la température de recuit : ceux à l'origine de la bande bleue sont favorisés par l'oxydation thermique, alors que ceux responsables de la bande rouge sont éliminés par cette oxydation.



FigIII.38 Spectre de photoluminescence du silicium poreux oxydé thermiquement sous atmosphère oxydante. (D'après [69]).

IV. CONCLUSION

Dans ce paragraphe, nous avons étudié deux types de matériaux l'oxyde de silicium et le silicium poreux. Tout d'abord nous avons constaté que l'oxyde de silicium est un matériau le plus utilisé surtout dans le domaine microélectronique, cependant il présente certaines propriétés électriques, qui sont l'origine du caractère isolant de SiO_2 .

Nous avons vu aussi dans ce paragraphe que les caractéristiques du matériau poreux aussi que son domaine de formation dépendent essentiellement des paramètres d'anodisation (densité de courant, concentration en acide fluorhydrique, le type et niveau de dopage du substrat,...).

CHAPITRE IV

Caracterisation par ellipsometrie

Chapitre IV

CARACTERISATION PAR ELLIPSOMETRIE

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons d'abord rappeler la description de l'ellipsomètre ELX-1/02C que nous avons dans notre laboratoire de matériaux et des énergies renouvelables (LMER) et la méthode de mesure des constantes optiques n et k ainsi que l'épaisseur de la couche, ensuite nous allons présenter les résultats que nous avons obtenu à l'aide de cette technique, afin de caractériser l'oxyde de silicium et le silicium poreux.

II. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II.1 Description de l'ellipsomètre ELX-1/02C :

II.1.1. Appareillage :

Comme nous avons vu au chapitre II, l'ellipsomètre est un instrument optique précis basé sur la polarisation de la lumière.

L'ellipsomètre ELX-1/02C que nous avons dans le laboratoire de matériaux et des énergies renouvelables (LMER), est montré sur le schéma suivant :

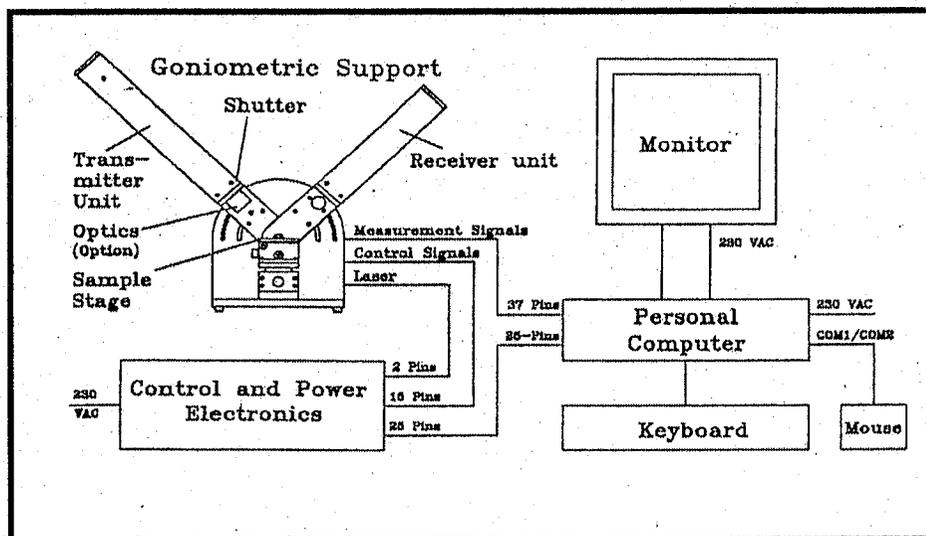


Fig.IV.1 : Schéma d'un ellipsomètre ELX-1/02C

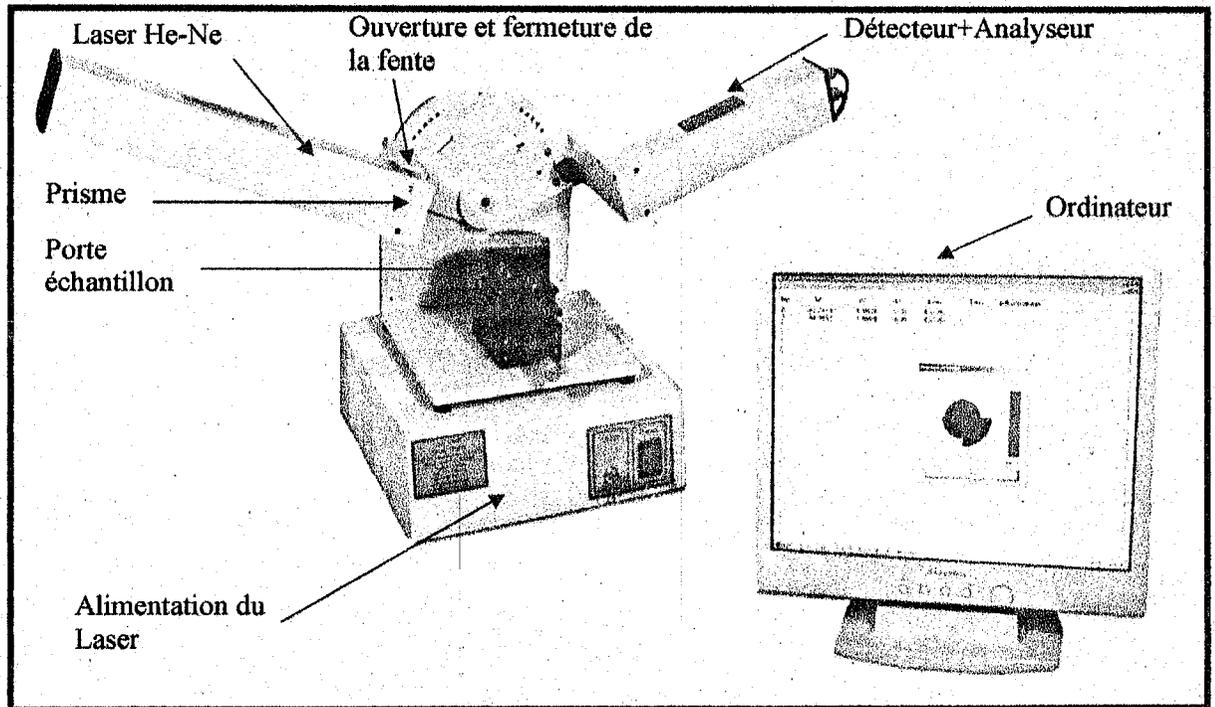
II.1.2 Photo de l'ellipsomètre présent au LMER :

Fig.IV.2 : Photo de l'ellipsomètre présent au LMER

Les éléments constitutants de l'ellipsomètre ELX-1/02C sont:

- Une source laser He-Ne ($\lambda=6328\text{\AA}$).
- Un Analyseur et un Détecteur de gamme spectrale de 400 à 1000nm.
- Porte échantillon.
- Un prisme.
- Alimentation du laser.
- Ordinateur avec moniteur couleurs.

II.2 Méthode de mesure des paramètres n , k et l'épaisseur des matériaux

- Préparation de mesure

Avant d'effectuer une mesure nous procédons à :

- ❖ La calibration en mode transmission
- ❖ Mesure de l'intensité (Test intensity).
- ❖ Mesure de la lumière ambiante (Rest intensity).
- ❖ Alignement de l'échantillon (Sample alignment)

1. La calibration en mode transmission :

L'ellipsomètre ELX-1/02C est constitué d'une source laser He-Ne ($\lambda=6328\text{\AA}$), qu'on peut aligner à l'aide des quatre vis existants au niveau du bras en utilisant une clef et un tournevis. L'opération doit se faire délicatement. Le mouvement de quatre vis est lié. Quand un vis se bloque, il faut dévisser les autres légèrement.

Il ne faut pas persister sinon on endommage le laser. Cette opération est nécessaire pour la calibration de l'ellipsomètre (Voir le manuel d'utilisation).

Pour effectuer cette opération: Alignez les deux bras à un angle d'incidence de 90° .

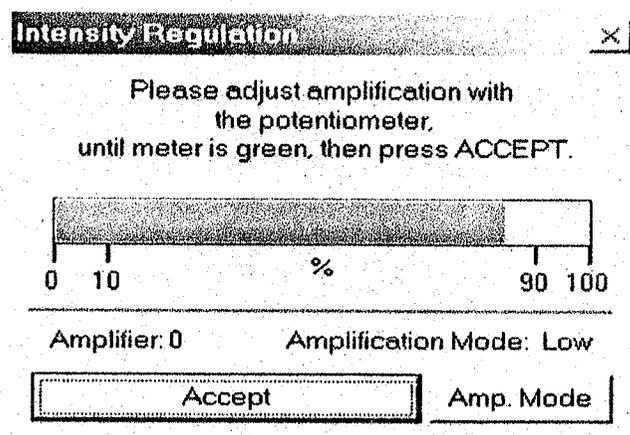
2. Mesure de l'intensité « Test intensity »:

La deuxième opération est la mesure de l'intensité « Test intensity », pour cela ;

- allez à la boîte de dialogue (measurement).

-Ajuster l'intensité du faisceau Laser avec un potentiomètre, jusqu'à 80% de couleur verte.

L'intensité idéale serait autour de 90%. (Fig. IV.3)



- * potentiometer adjusted to this size
- * shutter of lase opened

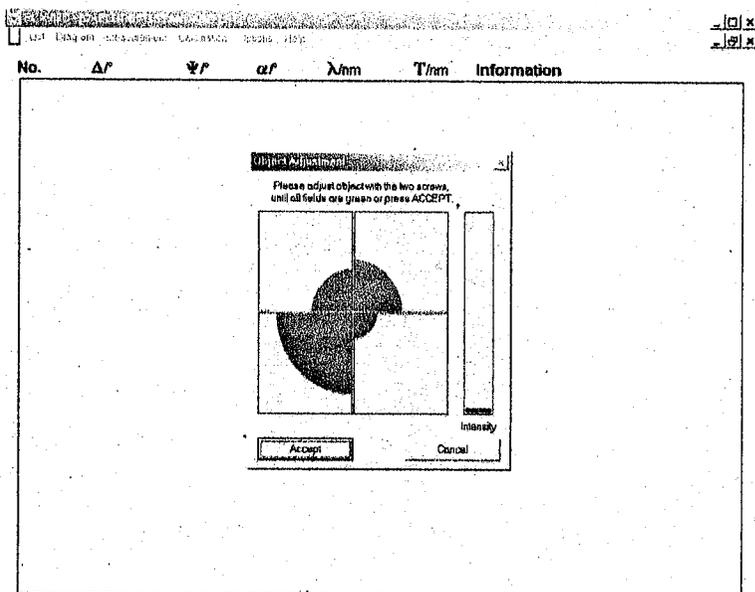
Fig.IV.3: Régulation de l'intensité

3. Mesure du reste d'intensité « Rest intensity »:

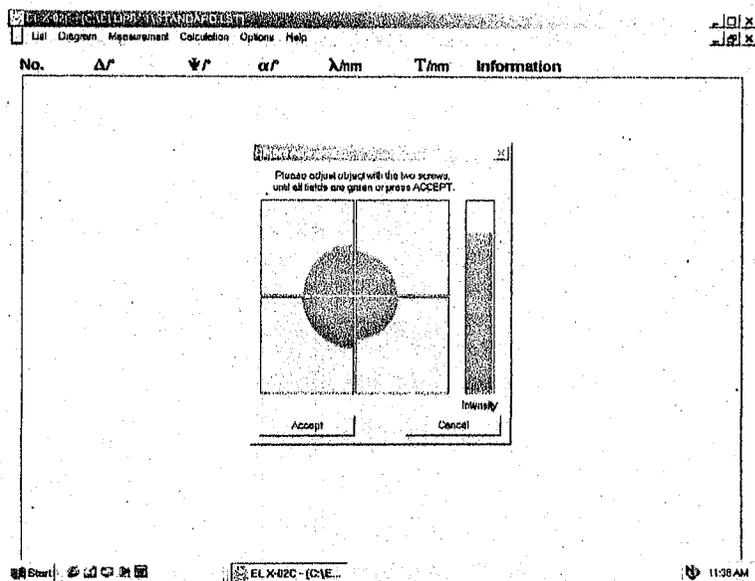
Après avoir mesuré « Test intensity », l'intensité de repos « Rest intensity », qui est l'intensité dans la chambre, doit être mesurée.

4. Alignement de l'échantillon « Sample alignment » :

L'ajustement s'opère à l'aide de trois vis au niveau du port échantillon. Pour cela on fait tourner les vis -avec grande délicatesse- en regardant les quadrants. On tourne chaque vis séparément. Quand il se bloque, il faut tourner légèrement les autres vis (pas forcément tous) en regardant toujours les cadrant jusqu'à l'obtention des quatre quadrants de taille plus ou moins identique affichant une couleur verte. A cet instant on peut dire que l'ellipsomètre est calibré et les mesures courantes peuvent être effectuées (figure IV.4).



a. Non aligné



b. Aligné

Fig.IV.4 : Alignement de l'échantillon

Important:

Il existe deux écrous noirs en caoutchouc avec flèche qui fixent les deux bras au socle. Avant la calibration il faut les serrer (pas trop) et la position des flèches verticale. Une fois la calibration est faite, il faut remettre les deux bras à 70°, en serrant les deux écrous (pas trop) en position verticale pour assurer l'alignement du laser et de l'analyseur.

• **Présentation des mesures**

Les valeurs ellipsométriques (Δ , Ψ)

La valeur (Δ, ψ) mesurés par l'ellipsometre ELX-1/02C sera représenté par un point dans le diagramme (Δ, ψ) (Fig.IV.5).

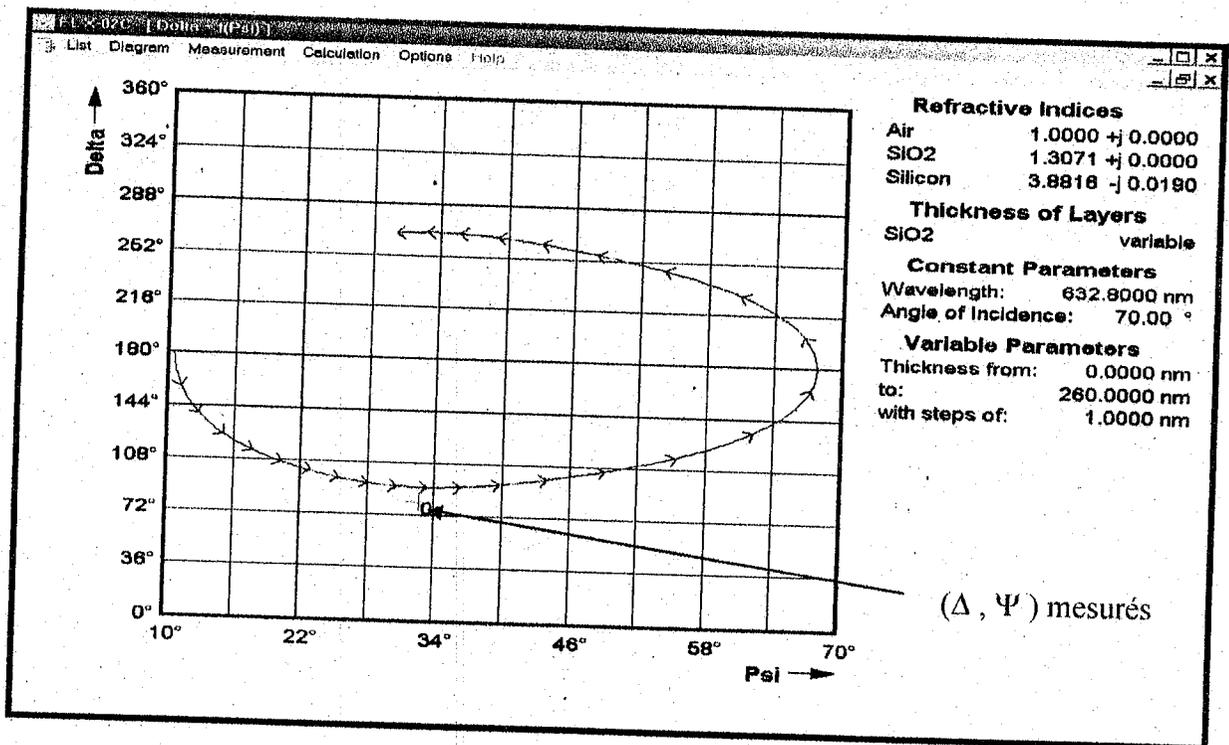


Fig.IV.5 : Diagramme (Δ , Ψ)

A l'aide de la Boite de dialogue (Model Parameters), on fait un Ajustement de (Δ , Ψ) mesurés en jouant sur l'indice de réfraction jusqu'à la superposition du point mesuré sur la courbe de simulation.

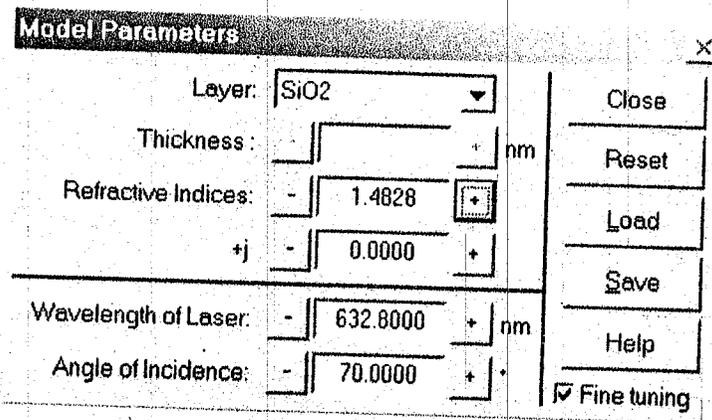


Fig.IV.6 : Boite de Dialogue (Model Parameters)

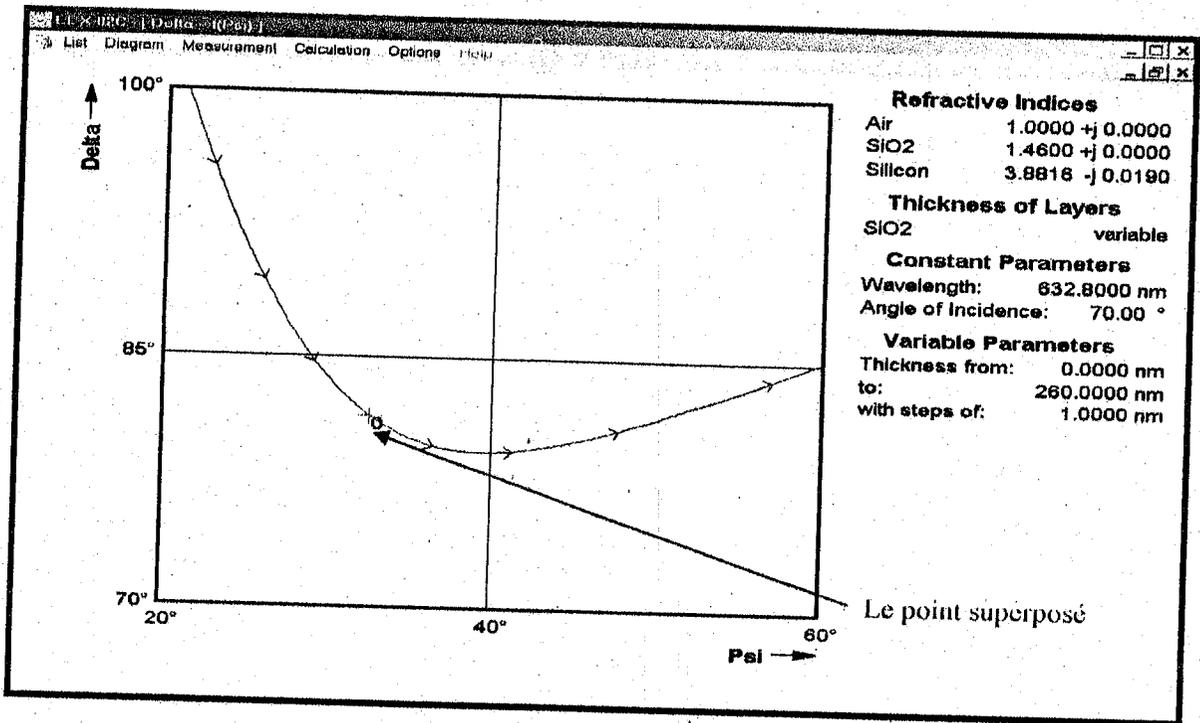


Fig.IV.7: Ajustement la valeur mesuré sur la courbe de simulation

Détermination l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche

Pour mesurer l'épaisseur h et l'indice de réfraction n de la couche, l'ellipsomètre EIX-1/02C utilise un programme de simulation qui permet de calculer et afficher immédiatement ces valeurs.

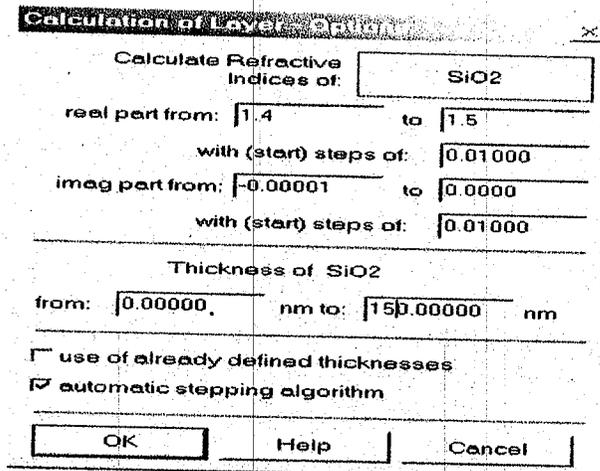


Fig.IV.8: Boite de Dialogue (Calculation of layer-option)

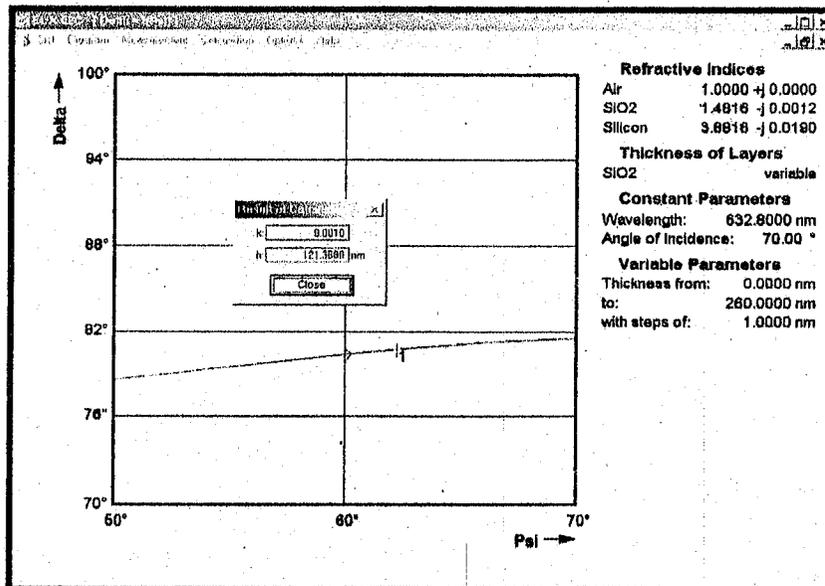
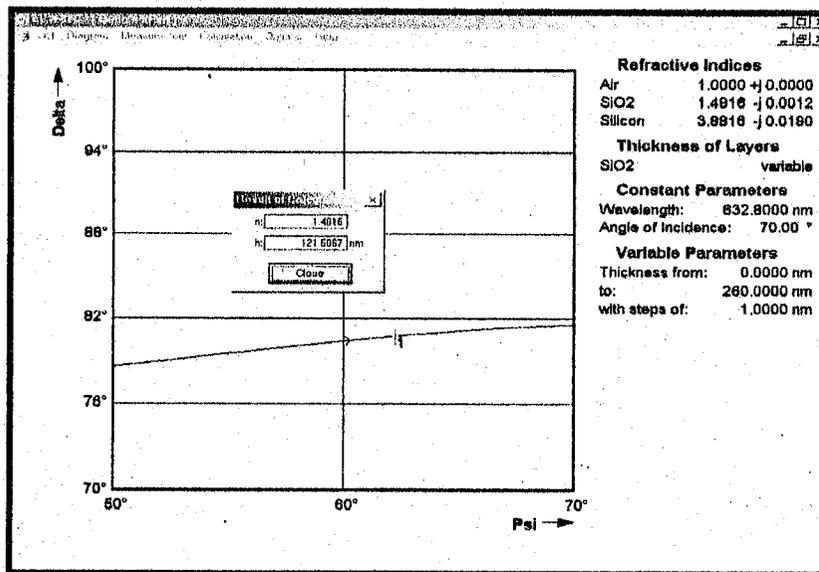


Fig.IV.9 : détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche

III. MODELE DU MILIEU EFFECTIF - MODELE DE BRUGGEMAN

1. Définition

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre II) que le modèle de milieu effectif est un modèle de champ moyen dans lequel l'on exprime la réponse diélectrique d'un matériau hétérogène par une combinaison de celles de ces différents constituants.

La méthode est basée sur l'additivité des polarisabilités et elle est applicable lorsque la dimension des inclusions est plus grande que la distance interatomique, mais plus petite que la longueur d'onde d'analyse. La méthode qui est souvent utilisé en ellipsométrie est celle de Bruggeman où la réponse effective ϵ_e du matériau est donné par :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} = 0 \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où f_i et ϵ_i représentent respectivement la fraction volumique et la fonction diélectrique du constituant i.

$$\text{Avec : } \epsilon_i = n_i^2 \quad (\text{Eq.IV.2})$$

n_i est l'indice de réfraction du constituant i.

2. Application du modèle de Bruggeman sur le silicium poreux

Le modèle de silicium poreux (SiP) le plus simple est un système isotrope de deux composants, c-à-d la carcasse de silicium et les pores (de dimension plus petite que la longueur d'onde λ).

Dan ce cas, le SiP peut être traitée comme un milieu optique isotrope avec un indice de réfraction n, cet indice de réfraction est plus grand que celui de l'air et inférieur à celui du silicium;

$$1 < n < n_{\text{Si}} \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Considérons une couche, avec un bas coefficient d'extinction ($k \approx 0$), donc

$$\operatorname{Re} \langle n^2 \rangle n^2 - k^2 \approx n^2$$

L'équation de Bruggeman pour un système de deux composants ressemble à:

$$f \cdot \frac{n_{Si}^2 - n^2}{n_{Si}^2 + 2n^2} + p \cdot \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} = 0 \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Où

n : est l'indice de réfraction effectif de SiP;

P : est la fraction volumique des pores;

$f = 1 - P$ est la fraction volumique de silicium dans la couche poreuse

En réalité le silicium poreux (SiP) apparaît comme un milieu à trois composants, le silicium (Si), l'oxyde de silicium (SiO_2) et les pores (vides), sachant que le SiP s'oxyde facilement.

Généralement la composition stoechiométrique de l'oxyde est connue.

Nous postulons plus loin que l'oxydation de la surface interne des pores prend une place à travers l'épaisseur interne du film et résulte de la formation de SiO_2 avec $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$ et la densité de Si dans l'oxyde de silicium SiO_2 est proche de 2.3 à 2.2 g/cm^3 .

Supposons que la composition initiale de SiP n'est pas oxydée. Alors la fraction volumique de silicium est f , la fraction de pore est $P_m = 1 - f$, où P_m est la porosité initiale de l'oxydation [1].

Supposons maintenant qu'une certaine partie de la carcasse de silicium x a été oxydé et transformé en SiO_2 occupant un volume $2.27x$ [1].

La nouvelle composition du film est:

- La fraction de silicium $\text{Si} = f - x$;
- La fraction de SiO_2 $g = 2.27x$;
- La fraction de pore $p = 1 - f - 1.27x$

L'équation de Bruggeman pour un SiP oxydé peut être écrite comme:

$$(f - x)F + 2.27xG + (1 - f - 1.27x)V = 0 \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Où:

$$F = \frac{n_{Si}^2 - n^2}{n_{Si}^2 + 2n^2}, \quad G = \frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2}, \quad V = \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2}$$

De l'équation (Eq.IV.6) on peut déterminer la fraction x du silicium qui a été oxydée:

$$x = \frac{fF + (1 - f)V}{F - 2.27G + 1.27V} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

et la nouvelle porosité après l'oxydation est:

$$p = 1 - f - 1.27x = p_m - 1.27x \quad (\text{Eq.IV.7})$$

D'après l'équation (Eq.IV.7) on remarque que la nouvelle porosité P diminue après l'oxydation par rapport à la porosité initiale (P_m) du SiP non oxydée.

Nous remarquons que dans notre supposition G et V contrairement à F sont indépendants de la longueur d'onde de la lumière, comme dans la gamme qui nous intéresse, leurs indices de réfraction sont pratiquement constants.

Il est commode de caractériser le degré d'oxydation de la carcasse du silicium avec le rapport de réfraction oxydé sur le contenu initial du film poreux SiP.

$$s = \frac{x}{f} \cdot 100\% \quad (\text{Eq.IV.8})$$

s étant le degré d'oxydation.

Alors la fraction de l'oxyde SiO_2 dans la couche est:

$$g = 2.27s(1 - P_m) \quad (\text{Eq.IV.9})$$

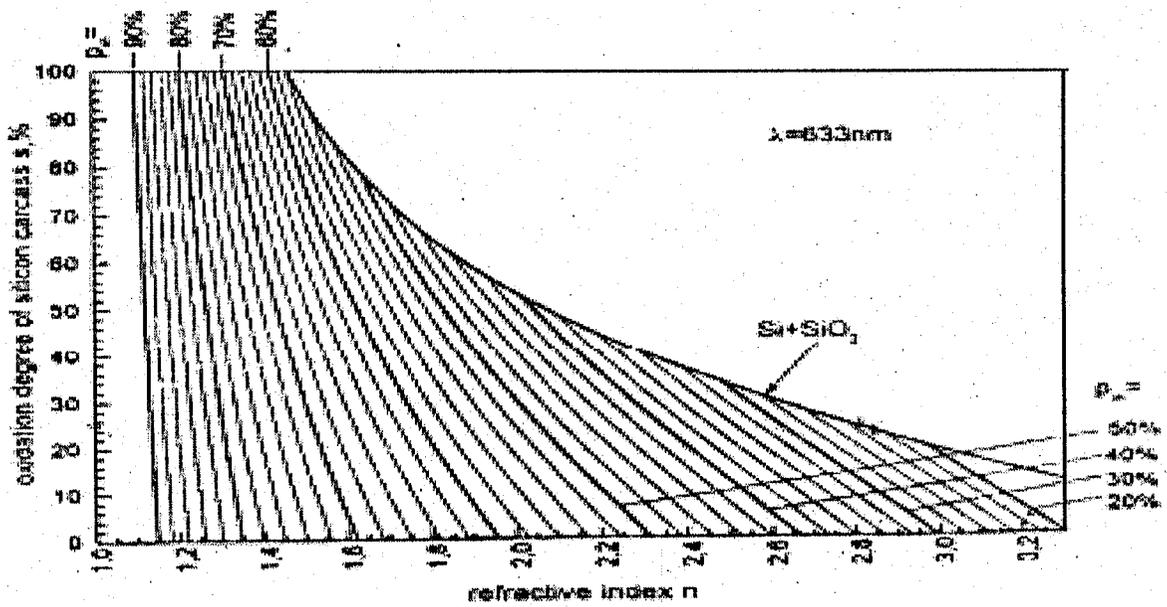


Fig.IV.10 : La relation entre le degrés d'oxydation de carcasse de silicium(s) en fonction de l'indice de réfraction effective de SiP (n) pour des films avec différents porosité initiale Pin [1]

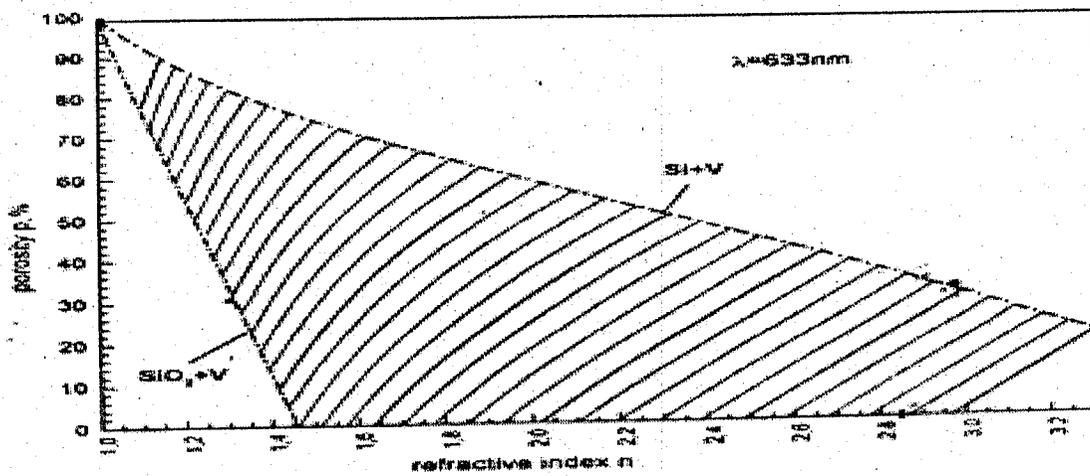


Fig.IV.11 : relation entre l'indice de réfraction et la porosité des films oxydés de silicium poreux.[1]

Les figures IV.10 et IV.11 représentent la variation de degré d'oxydation de la carcasse de silicium (s) et la porosité (P) du silicium poreux en fonction de l'indice de réfraction effectif n .

La figure IV.10 montre que le degré d'oxydation de SiP diminue avec l'augmentation de l'indice de réfraction effectif n de SiP. Ceci s'explique par le fait que les pores sont occupés par la substance SiO_2 , (avec $n_{\text{SiO}_2} > 1$). Donc il y a diminution de la carcasse du silicium puisque une partie a été oxydée.

On constate que pour les films de faible porosité initiale, leur indice de réfraction effectif n change après l'oxydation dans un large intervalle, tandis que pour les films de grandes porosités, l'indice de réfraction n est moins sensible au degré d'oxydation.

La figure IV.11 montre que les valeurs de l'indice de réfraction n et de la porosité P se trouvent dans l'air limité par deux courbes correspondantes au SiP à deux composantes:

- La courbe du haut correspond à un milieu contenant le silicium et le vide (Si+V)
- La courbe du bas correspond au système (SiO_2 +V)

On constate sur l'ensemble des courbes et pour différents indices de réfraction n du silicium poreux, on peut tirer la porosité p par la projection entre les deux courbes (Si+V) et (SiO_2 +V).

Les films du SiP avec une porosité initiale supérieure à 56% ($P_{in} > 56\%$) restent poreux même après une oxydation complète. Cependant ceux d'une porosité initiale faible peuvent perdre la structure des pores, et se transforme à un autre système de deux composants (Si+ SiO_2) (voire fig.IV.10) [1], d'un degré d'oxydation indépendant de la porosité initiale.

En effet, on a vu que la porosité P est donnée par (équation IV.7):

$$p = 1 - f - 1.27x = p_{in} - 1.27x$$

Or à faible porosité, le silicium poreux SiP après une oxydation complète devient ($\text{Si}+\text{SiO}_2$), c-à-d pas de vide ($V=0$), donc la fraction x du silicium est donnée par l'équation suivante:

$$x = \frac{fF}{F - 2.27G} \quad (\text{Eq.IV.10})$$

Or le degré d'oxydation a été définie par $s = \frac{x}{f} \cdot 100\%$, dans ce cas on aura:

$$s = \frac{F}{F - 2.27G} \cdot 100\% \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Les formules données par les différentes équations, ainsi que les graphes (IV.10 et IV.11) peuvent nous donner à partir de l'indice de réfraction n , la fraction en volume du Si, SiO_2 et des pores (vides) dans le SiP, à condition que la porosité initiale (P_{in}) du SiP est connue.

Cependant, ce n'est pas toujours le cas. En effet pour le film du SiP de grande porosité sur un substrat non dégénéré, peuvent être oxydé à une large proportion après un court temps d'exposition du SiP à l'air tout juste après la préparation. Leur indice de réfraction effective sera inférieur à celui prévu par le système de deux composants (Si+V).

L'oxydation du SiP apparaît même dans la phase de la préparation dans l'électrolyte [2, 3], par conséquent l'information sur la porosité initiale dans ce cas est inconnue.

Cependant, connaissant les valeurs empiriques de l'indice de réfraction n et la porosité p du SiP, on peut simuler en un modèle à deux composants pour un SiP oxydé ou non.

Dans le cas d'une divergence, nous pouvons trouver le degré d'oxydation x et la fraction f du silicium avec les systèmes d'équations :

$$p = 1 - f - 1.27x = P_{in} - 1.27x$$

En le remplaçant dans l'équation (Eq.IV.5) on trouve :

$$(f - x)F + 2.27xG + pV = 0 \quad (\text{Eq.IV.12})$$

Donc

$$x = \frac{(1 - f)F + pV}{2.27(F - G)} \quad (\text{Eq.IV.13})$$

et la porosité initiale $p_{in} = 1 - f = p + 1.27x$

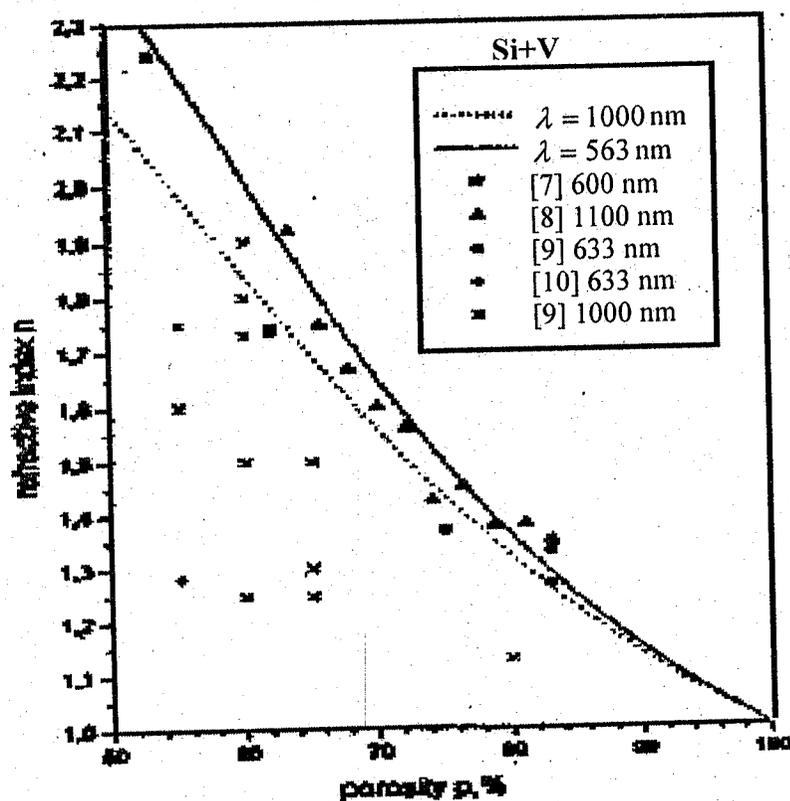


Fig. IV.12 : Variation de l'indice de réfraction n en fonction de la porosité p [1].

Tableau I. représente l'indice de réfraction n , la porosité p , le degré d'oxydation et contenue de SiO_2 dans le silicium poreux pour différents types de substrats et à différentes longueur d'onde λ .

No. de l'échantillon	Type de substrat Si	λ (nm)	fraction de SiO_2 g (%)	Degré d'oxydation de la carcasse de silicium, s (%)	n_{in} avant l'oxydation	P_{in} (%) avant l'oxydation	n	P (%)
1	P^+	600	0	0	2.24	53	<i>2.24</i>	<i>53</i>
2	P^+	- « -	5.4	6.8	1.82	65	<i>1.74</i>	<i>62</i>
3	P^+	- « -	6.2	12.6	1.4	78.4	<i>1.37</i>	<i>75</i>
4	P^-	1000	22.3	23.6	1.88	58.5	<i>1.74</i>	<i>46</i>
5	P^-	- « -	17.1	21.3	1.67	64.6	<i>1.60</i>	<i>55</i>
6	P^-	- « -	16.1	22.8	1.58	69.0	<i>1.50</i>	<i>60</i>
7	P^-	- « -	27.0	60.1	1.31	80.1	<i>1.25</i>	<i>65</i>
8	P^-	- « -	17.8	65	1.17	88	<i>1.13</i>	<i>78</i>
9	n^+	633	86.3	95	1.96	60	1.44	12
10	n^+	- « -	90.8	100	1.96	60	1.42	8
11	P^-	- « -	37.0	67	1.4	76	1.28	55
12	P^-	- « -	27.2	26.8	2.03	58	1.80	43

La figure IV.12 illustre que les couches de silicium poreux non oxydés sont bien décrit par un modèle de milieu effective de deux composants ($\text{Si}+\text{V}$), tandis que pour les films oxydés les valeurs de l'indice de réfraction et la porosité sont décalés vers la gauche et vers le bas des courbes calculées $n=f(p)$. Ainsi l'approche ci-dessus nous permet de déterminer cinq paramètres de SiP : La porosité avant et après l'oxydation P_{in} et P , les indices de réfraction avant et après l'oxydation n_{in} et n , ainsi le degré d'oxydation s (ou x).

Dans le tableau 1, les deux paramètres connus de SiP sont indiqués en italique, et tous les autres sont dérivés entre eux.

Par exemple pour des échantillons 1-8 les paramètres connus sont n et P , et pour les échantillons 9 et 10 sont P_{in} et p .

Détermination de l'épaisseur de SiP avant et après l'oxydation

Nous avons bien montré que le modèle de Bruggeman de milieu effectif est un modèle très important pour déterminer la relation entre l'indice de réfraction (n) de silicium poreux, sa porosité (p) et son degré d'oxydation (s), ainsi comment obtenir le contenu de SiO_2 dans le silicium poreux oxydé par utilisation des relations de calcul et les graphes (fig.IV.10 et fig.IV.11).

La figure IV.13 représente la variation des constantes optiques n et k en fonction de la température d'oxydation dans l'air à $\lambda = 633 \text{ nm}$ [1].

A partir de cette figure, on peut voir que l'indice de réfraction de SiP diminue graduellement de $n=2.34$ à $n=1.48$, indiquant une oxydation presque totale de la couche à l'air ambiante à une température $T=800^\circ\text{C}$. Aussi on peut voir que le coefficient d'extinction k du silicium poreux chute pratiquement vers zéro.

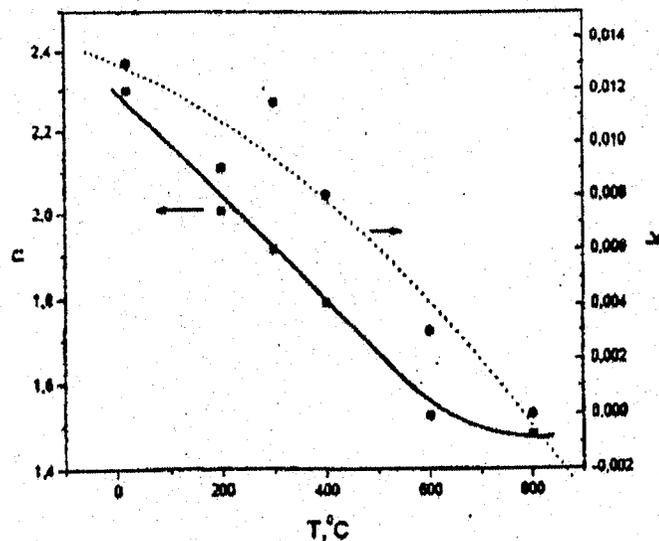


Fig.IV.13 : Variation des constantes optiques n et k à $\lambda = 633 \text{ nm}$ avec la température d'oxydation en air pour 1h.[1]

Pour des valeurs de l'indice de réfraction n de SiP, à différentes températures de recuit, nous avons trouvé le degré d'oxydation (s) et la porosité (p) (voir la fig.IV14).

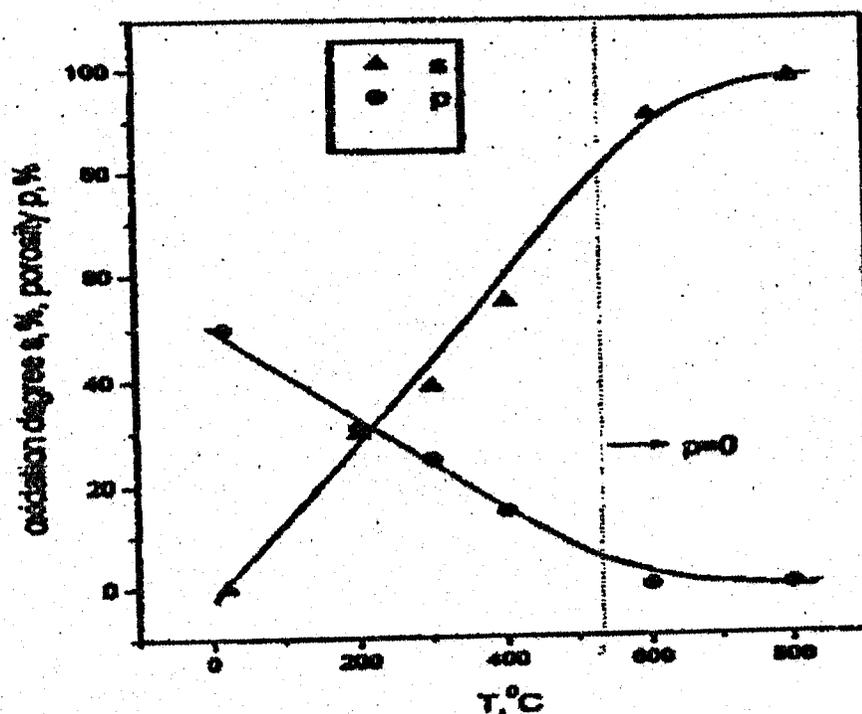


Fig. IV.14: Le degré d'oxydation de la carcasse de silicium (s) et la porosité (p) de film en fonction de la température de recuit [1].

La comparaison entre les deux figures (fig. IV.13) et (fig. IV.14) prouve que les courbes $n(T)$ et $s(T)$ tendent à saturer à $T > 530^\circ\text{C}$, cela provoqué par la fermeture des pores, dus à l'expansion du volume SiO_2 par rapport au silicium.

La figure IV.15 représente la corrélation de l'épaisseur d de film et son épaisseur optique nd à la température d'oxydation.

On constate que l'épaisseur optique nd de film diminue graduellement avec la température T , tandis que l'épaisseur d de film augmente.

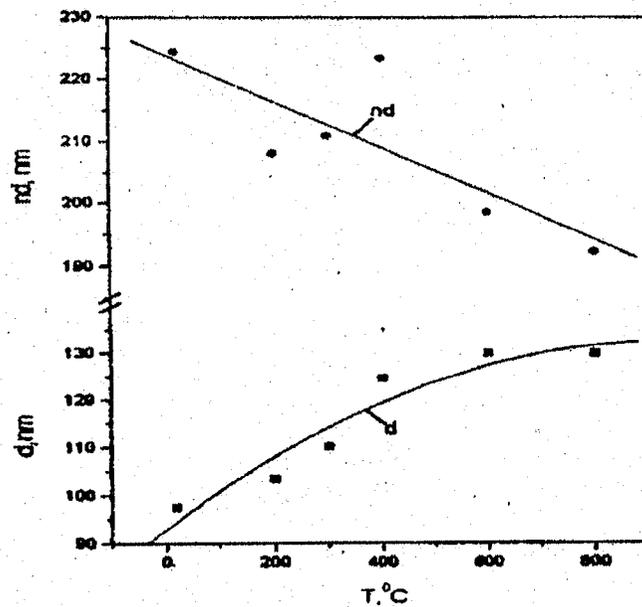


Fig IV.15 : Variation de l'épaisseur d et l'épaisseur optique nd en fonction de la température d'oxydation [1].

La dépendance de l'épaisseur relative d/d_0 de SiP au degré d'oxydation est tracée dans la figure IV.16 (d_0 est l'épaisseur initiale de film e préparé). Elle est comparée à une courbe calculée pour un film sans pores [4].

Supposons que la fraction volumique de la phase de solide dans le film avant l'oxydation est le volume f de silicium ($V_0 = f$; V_0 est le volume initiale avant l'oxydation), après que sa partie x ait été oxydée, il devient $f + 1.27x$ ($V = f + 1.27x$; V est le volume après l'oxydation).

L'augmentation de la variation de volume est :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{f + 1.27x}{f} = 1 + 1.27s \quad (\text{Eq.IV.14})$$

Où

$$s = \frac{x}{f} \quad (\text{s est le degré d'oxydation})$$

Supposons que la surface de film de SiP est une sphère, la variation volumique $\frac{V}{V_0}$ produit alors une élévation d'épaisseur, s'écrit sous la forme :

$$\frac{d}{d_0} = (1 + 1.27s)^{1/3} \quad (\text{Eq.IV.15})$$

On le voit que le modèle simplifié (rôle de pore ignoré) est en accord avec nos données expérimentales.

Remarque :

On remarque que l'épaisseur dépend du degré d'oxydation s de film.

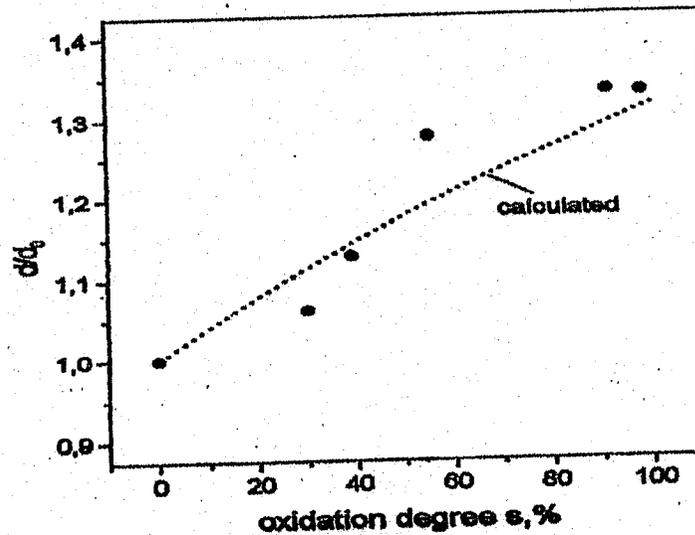


Fig.IV.16: La variation de l'épaisseur de film réduite d/d_0 en fonction de degré d'oxydation[1]

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Détermination de l'indice de réfraction pour un échantillon de référence

(L'or):

Avant toute mesure, il est nécessaire de procéder au quatre états très important:

1. Calibration en mode de transmission
2. Mesure de l'intensité (Test intensity).
3. Mesure de la lumière ambiante (Rest intensity).
4. Alignement de l'échantillon.

Comme nous avons dit l'ellipsometre ELX-1/02C est une technique plus répandue pour la caractérisation des matériaux en couche minces. Elle est basé sur l'étude du

changement d'une onde lumineuse sur un échantillon, et permet de mesurer simultanément les deux grandeurs ψ et Δ .

La représentation de la valeur (ψ, Δ) mesurée sur un diagramme (ψ, Δ) permet de faire un ajustement de (ψ, Δ) en jouant sur l'indice de réfraction jusqu'à la superposition du point mesuré sur la courbe de simulation. A l'aide du programme de simulation, on peut déterminer l'indice de réfraction de l'or.

Les résultats obtenus sont résumés comme suit:

$$\psi = 47.1576^\circ \text{ et } \Delta = 125.3851^\circ$$

$$\text{avec: } n = 0.1817, \text{ et } k = 2.9579$$

Remarque:

Nous remarquons que l'indice de l'or obtenu grâce à notre ellipsomètre coïncide bien avec la littérature.

IV.2. Détermination de l'épaisseur de SiO_2 par spectroellipsométrie:

Nous mesurons ici un échantillon de silicium cristallin avec une couche d'oxyde thermique d'environ 100\AA d'épaisseur, par un ellipsomètre FUV (Ultra violet lointain "Far Ultra-Violet") spectroscopique de type à modulation de phase (voire Fig.IV.17) dans deux domaines spectraux (proche UV et UV lointain) [4].

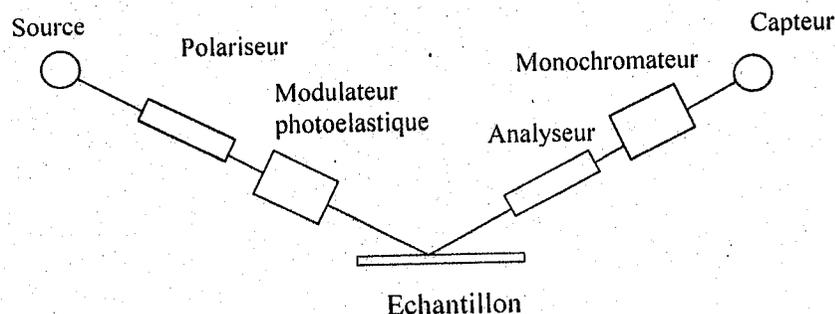


Fig.IV.17. schéma d'un ellipsomètre à modulation de phase.

Le principe de base de l'ellipsomètre à modulation de phase est représenté sur l'annexe 1.

1. Mesure dans le proche UV (3-5.5 eV)

Nous choisissons de présenter nos résultats par les grandeurs ψ et Δ en fonction de l'énergie. En effet, pour un échantillon qui n'est pas semi-infini (chapitre II- partie IV) nous ne pouvons extraire directement l'indice complexe et l'épaisseur de la couche.

Notons que le logiciel de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase permet à tout moment de passer d'une représentation à une autre.

Nous pouvons effectuer la mesure d'un échantillon suivant une ou plusieurs configurations. Ces dernières sont liées à l'orientation du modulateur (l'orientation du polariseur, $P-M=45^\circ$ et celle de l'analyseur, $A=45^\circ$, restent inchangées).

Nous travaillons avec les deux configurations classiques soit :

La configuration II ($M=0^\circ$, $A=45^\circ$) pour la mesure de Δ :

En reprenant les équations des intensités (17) et (18) de l'annexe 1,

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2(P - M) [\sin 2M (\cos 2\psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\psi \cos \Delta] \end{aligned} \quad (\text{Eq.IV.15})$$

Dans la configuration II les intensités deviennent :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (\text{Eq.IV.16})$$

Avec $I_0 = 1$, ψ étant compris par définition entre 0 et 90° , I_s et $\sin \Delta$ sont de même signe ainsi que I_c et $\cos \Delta$.

De $\frac{I_s}{I_c} = \tan \Delta$, on déduit Δ sans indétermination et indépendamment de ψ .

En revanche, il reste une indétermination sur ψ car on ne mesure que $\sin 2\psi$.

La configuration III ($M=45^\circ$, $A=45^\circ$) pour la mesure ψ :

Les équations de I_s et I_c dans la configuration III deviennent :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \cos 2\psi \end{aligned} \quad (\text{Eq.IV.17})$$

On obtient directement ψ sans passer par Δ , contrairement à la configuration II, de plus, il n'y a pas d'indétermination sur ψ . En revanche, il reste une indétermination sur Δ car on ne mesure que $\sin \Delta$.

Toutes les mesures présentées sont faites en configuration II, pour la détermination de Δ et III pour la détermination ψ [4].

Interprétation des mesures :

La mesure ellipsométrique est basée sur la comparaison (fit) entre la mesure de l'échantillon et le modèle théorique tel que le modèle d'oscillateur de Lorentz. Ce modèle permet de modéliser l'indice de réfraction N selon l'expression :

$$N^2 = \varepsilon_\infty + \left[\frac{f \cdot E_0^2}{E_0^2 - E^2 + i\gamma E} \right] \quad \text{avec } E = hc/\lambda$$

E_0 est l'énergie où k est maximum, f est lié à l'amplitude du maximum de k , γ est la largeur à mi-hauteur du pic de la partie imaginaire de $\varepsilon = N^2$ (voire chapitre II, pour un autre exemple de loi de dispersion).

Avec une mesure spectroscopique, on peut faire un ajustement (fit) des paramètres du modèle théorique à la mesure à l'aide des paramètres variables prévus par le logiciel Delta Psi (épaisseur des couches, angles d'incidence, paramètres des lois de dispersion).

On obtient finalement l'indice complexe (n et k) des couches et leurs épaisseurs (éventuellement leurs uniformités pour des mesures en plusieurs points).

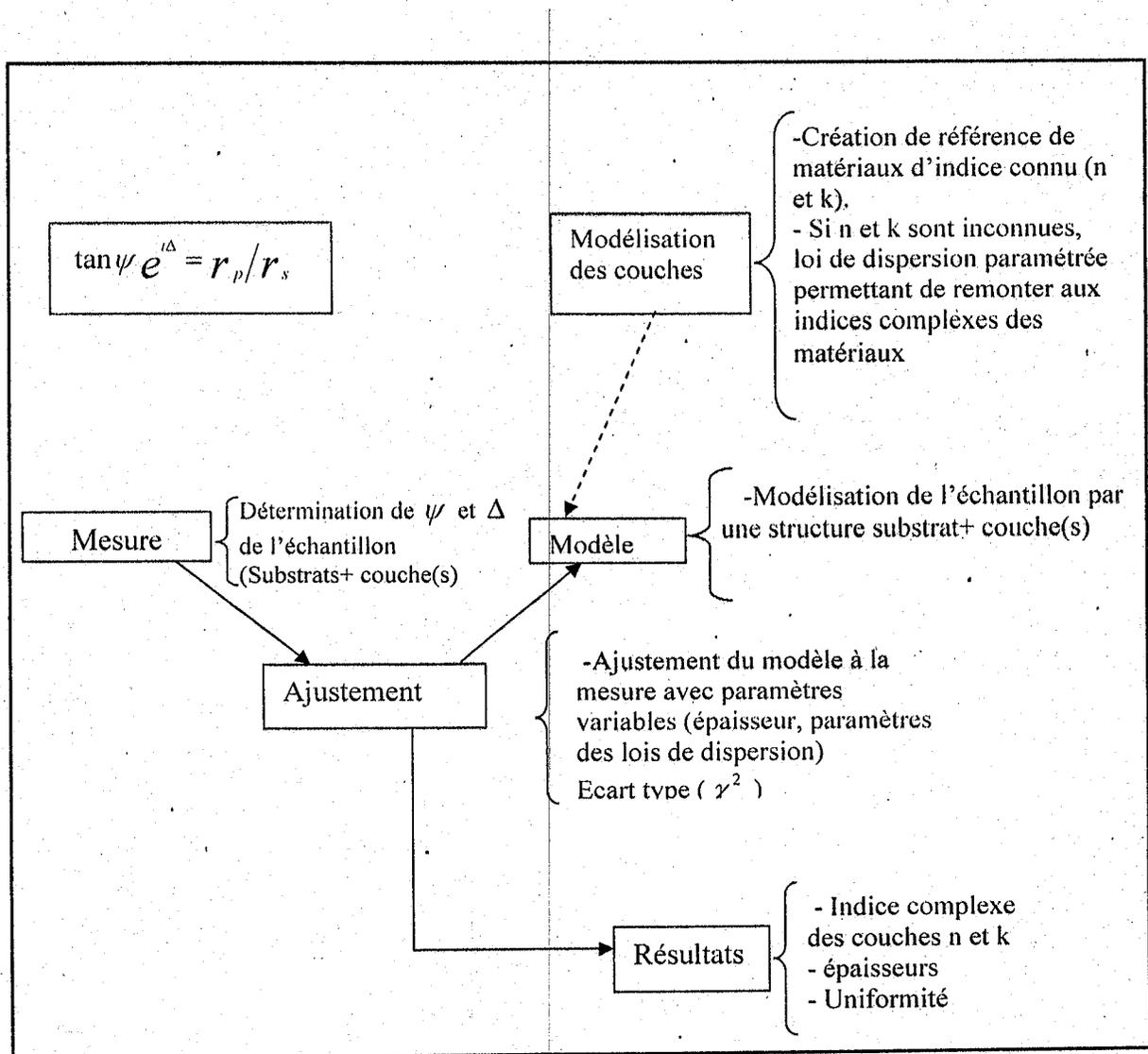


Fig.IV.18. Principe de modélisation d'un échantillon

Le logiciel regroupe dans une bibliothèque que des fichiers contenant les valeurs de n et k en fonction de l'énergie des photons pour différents matériaux.

La comparaison entre la mesure expérimentale et le modèle est quantifiée par le résidu χ^2 [5].

$$\chi^2 = \frac{1}{2N} \min_x \sum_{i=1}^{i=N} \left[\frac{(\psi_{th} - \psi_{exp})^2_i}{\sigma^2_{\psi,i}} + \frac{(\Delta_{th} - \Delta_{exp})^2_i}{\sigma^2_{\Delta,i}} \right] \quad (\text{Eq.IV.18})$$

Les écarts types $\sigma_{\psi,i}$ et $\sigma_{\Delta,i}$ sont choisis expérimentalement en fonction du bruit lié à la mesure.

Pour valider et comparer la qualité de nos mesures, nous avons choisi de conserver les mêmes variances qu'en ellipsométrie conventionnelle soit $\sigma_\psi = \sigma_\Delta = 0.1^\circ$ (valeur typique du bruit en ellipsomètre UV-Visible pour un temps d'intégration sur la mesure de 100 ms).

A condition de conserver les mêmes variances, le résidu χ^2 n'a de réelle signification qui si on le compare avec un autre résidu pour la mesure d'un même type d'échantillon.

Une mesure « acceptable » est une mesure dont le résidu χ^2 est inférieur à 1.

Le principe est de chercher à affiner la mesure donc diminuer la valeur du résidu χ^2 .

i. Le premier modèle :

Dans un premier temps, on cherche à comparer l'échantillon avec un modèle théorique de la bibliothèque du logiciel, composé d'une couche de silice sur un substrat de silicium cristallin. Comme le montre la figure IV.19, en changeant l'épaisseur, le logiciel minimise χ^2 et détermine l'épaisseur la plus probable de l'échantillon.

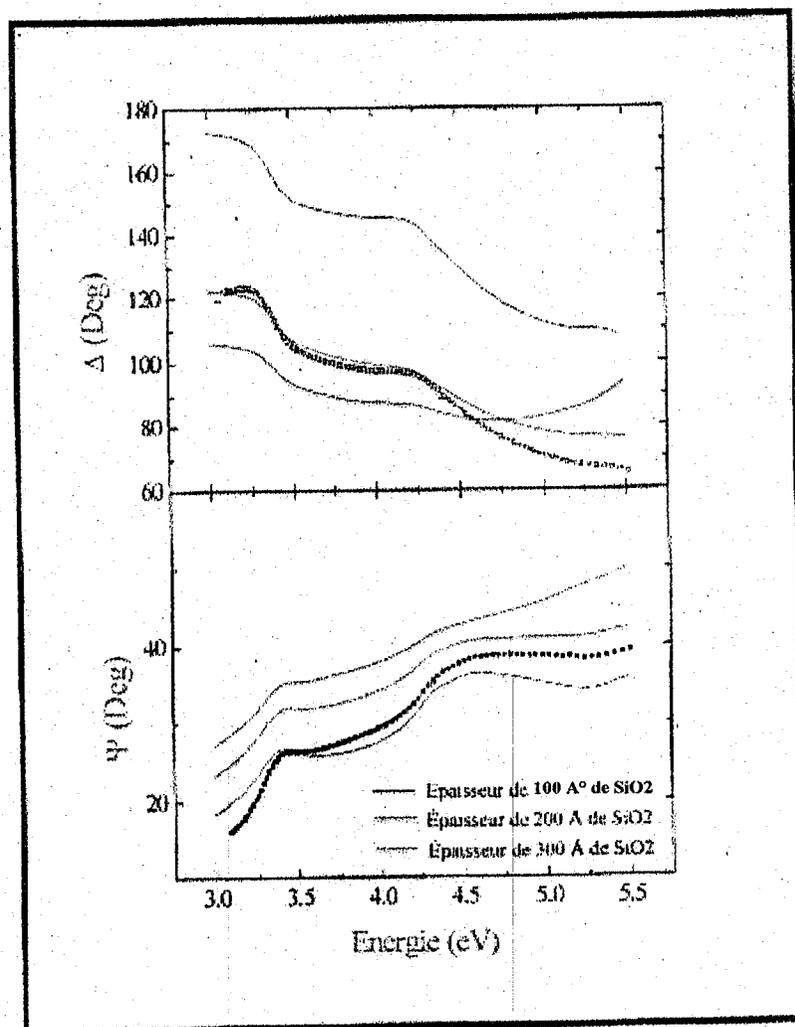


Fig.IV.19: Recherche de l'épaisseur d'un échantillon c-Si + SiO₂ thermique [4]

L'épaisseur trouvée est de $115 \pm 1 \text{ \AA}$.

ii. Le second modèle :

L'angle d'incidence de l'ellipsomètre est mécaniquement figé par conception. Compte tenu des incertitudes liées à la réalisation mécanique et à l'alignement optique on estime sa valeur à approximativement 75° .

En fixant l'épaisseur à 115 \AA , on utilise le même principe que précédemment, le logiciel permet d'affiner le calcul de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon avec une précision n'excédant pas le centième de degré (Fig.IV.20).

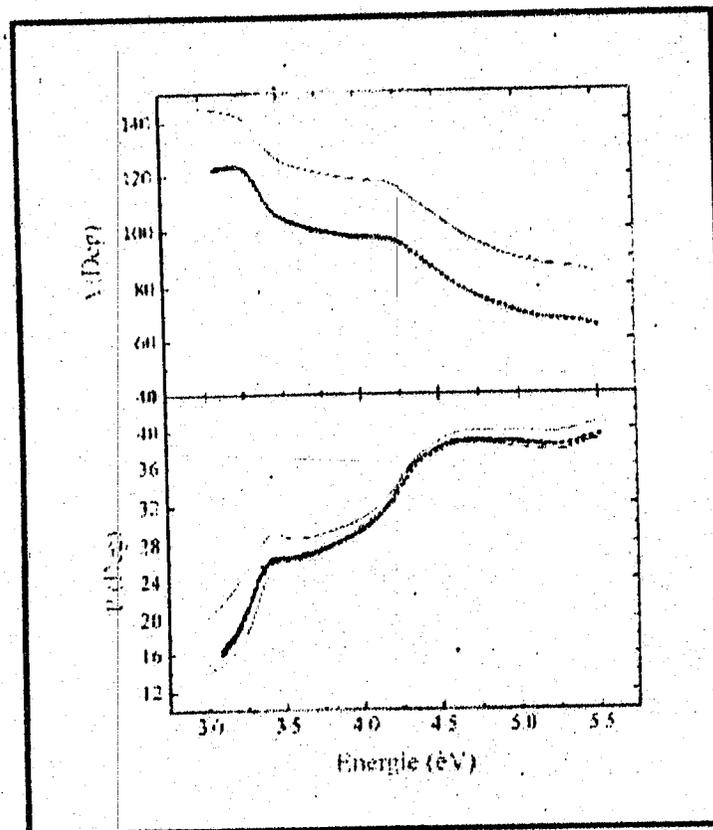


Fig. IV.20: Recherche de l'angle d'incidence du faisceau. [4]

L'angle est estimé à $74.72 \pm 0.03^\circ$.

iii. Conclusion sur la mesure dans le proche UV :

L'échantillon a été mesuré par notre dispositif à $d=115 \pm 2\text{Å}$ d'épaisseur, l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est de 74.72 ± 0.03 (fig.IV.21) avec un résidu de $\chi^2=0.140$.

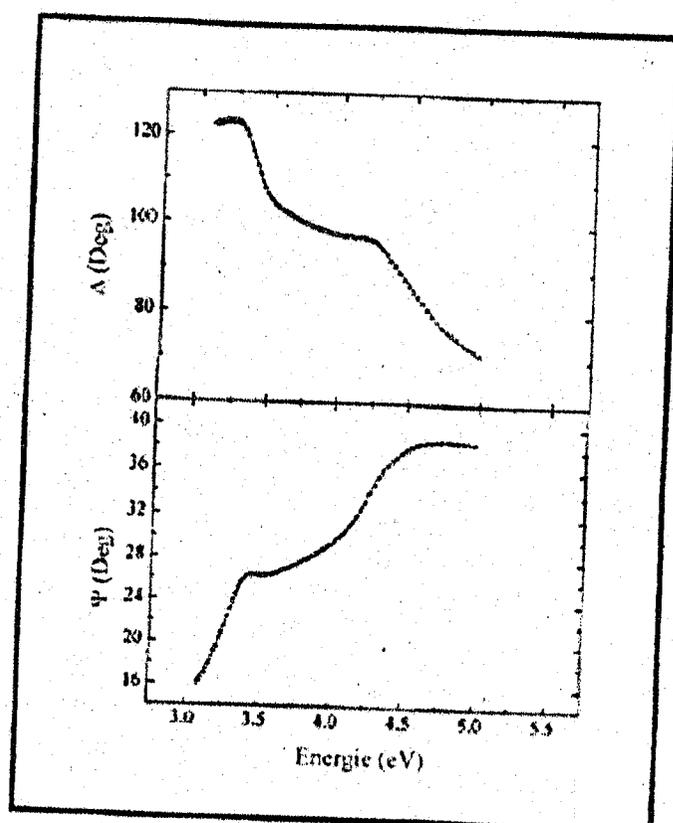


Fig.IV.21: Ajustement de l'échantillon SiO_2 par l'ellipsometre FUV dans la partie spectrale proche UV. Epaisseur d'oxyde thermique $115 \pm 2 \text{ \AA}$, angle $74.72 \pm 0.03^\circ$ [4]

2. Mesure dans l'UV lointain de 5.5 à 8.5 eV :

Dans l'UV lointain, nous utilisons le même procédé de mesure avec le même échantillon que précédemment. Nous travaillons avec le photomultiplicateur FUV R7639.

Sur le spectre 0.5-8.5 EV (fig.IV.22) le calcul donne une épaisseur de $101 \pm 1 \text{ \AA}$ et un angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon de $74.98 \pm 0.06^\circ$ avec un résidu $\chi^2=0.5852$.

L'épaisseur calculée dans l'UV lointain est à 14 \AA de la valeur trouvée dans le proche UV avec le même dispositif, la mesure de l'épaisseur de cet échantillon dans les deux domaines spectraux marque un écart d'environ 14%, ce qui paraît beaucoup.

Concernant le résidu χ^2 , sa valeur est plus élevée dans l'UV lointain, mais reste cependant acceptable.

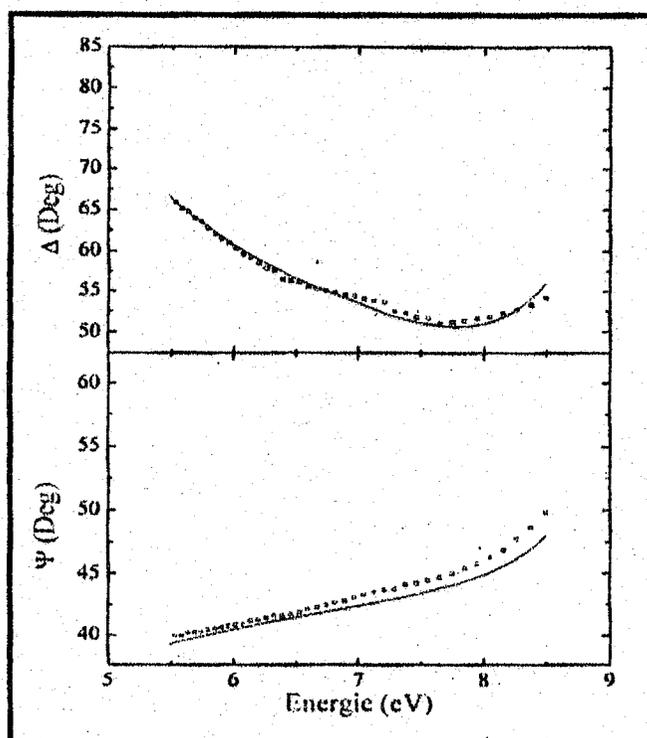


Fig.IV.22: Mesure de l'échantillon SiO₂ sur l'ellipsomètre FUV dans la partie spectrale UV lointain [4]

IV.3. Détermination de la porosité du SiP

IV.3.1 Détermination de la porosité du SiP par gravimétrie

La mesure de la porosité, qui représente la proportion de vide dans le matériau, est essentiellement déterminée par méthode gravimétrique: la porosité est donc le rapport entre la masse de silicium qui a disparu après l'attaque électrolytique et l'équivalent massique de la zone étudiée. L'élimination de la couche poreuse se réalise par une attaque à l'aide de KOH [6]. Il vient donc finalement:

$$\text{Porosité moyenne} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

L'épaisseur e est déterminée expérimentalement par la relation:

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S\rho}$$

S représente la surface attaquée, ρ la masse volumique du silicium massif, m_1 est la masse de l'échantillon de Si avant l'attaque électrochimique, m_2 est la masse de l'échantillon après formation du SiP et m_3 représente la masse de l'échantillon après dissolution du SiP dans le KOH.

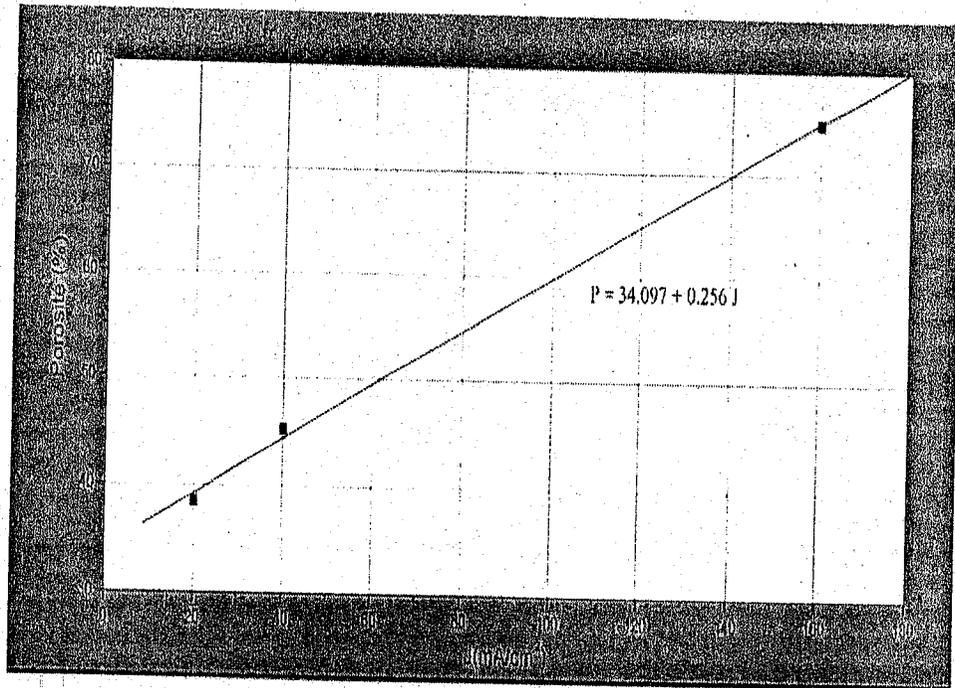


Fig.IV.23: Porosité en fonction de la densité de courant pour le Si-p (111) de résistivité 0.01 ohms.cm [6].

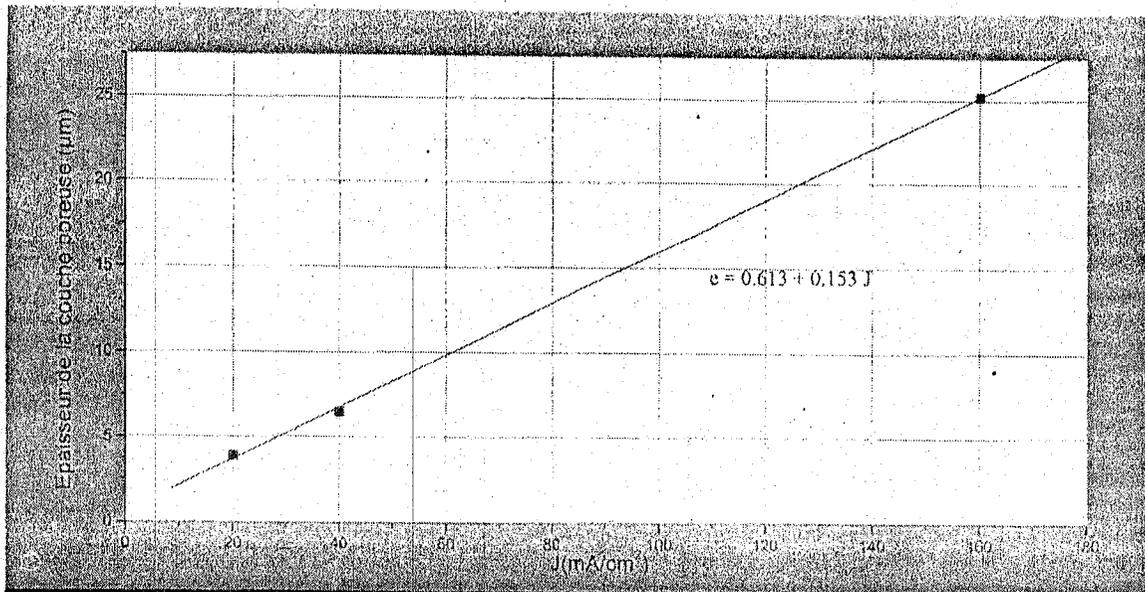


Fig.IV. 24: Epaisseur de la couche poreuse en fonction de la densité de courant pour le Si-p (111) de résistivité 0.01 ohms.cm [6]

Sur les figures (IV.23 et IV.24) nous avons représenté les courbes donnant la porosité de la couche poreuse et son épaisseur en fonction de la densité de courant de formation pour un substrat SiP (111).

On constate que pour une densité de courant importante, la porosité du SiP (111) augmente linéairement avec la densité de courant, tandis que pour faible densité de courant, la technique gravimétrique n'a pas donné des résultats probants sur la porosité du SiP. C'est pour cela on utilise une autre technique plus précise qui est l'ellipsométrie.

IV.3.2. Mesure de la porosité par ellipsométrie:

Cette méthode se base sur la détermination des quantités ellipsométriques (ψ) et (Δ), calculées à partir des termes de propagation et des relations de Fresnel aux interfaces (déjà présentées précédemment).

La représentation des quantités ellipsométriques (ψ, Δ) permet de faire un ajustement de (ψ, Δ) mesurés en jouant sur l'indice de réfraction jusqu'à la superposition du point mesuré sur la courbe de simulation et à l'aide du programme de simulation on peut déterminer facilement l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche.

La connaissance de ce dernier (indice de réfraction n) permet en utilisant le modèle de Bruggeman de mesurer la porosité (p) du silicium poreux. Dans ce cas le SiP est considéré comme un milieu de deux composantes (Si+V)

$$(1-p) \frac{n_{si}^2 - n^2}{n_{si}^2 + 2n^2} + p \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} = 0$$

Les résultats sont résumés comme suit :

Pour $\lambda = 632.8 \text{ nm}$

Echantillon de mesure	Indice de réfraction (n)	Coefficient d'extinction (k)	Δ (°)	ψ (°)	Epaisseur (h) (nm)	Porosité (%)
SiP (111)	2.85	-0.02	109.2807	32.636	293.7112	34

V. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons exposé le principe de l'ellipsomètre ELX-1/02C et décrit son appareillage. Malgré de nombreux avantages et une analyse précise, les inconvénients de la technique importent la nécessité d'une bonne connaissance du modèle physique des matériaux étudiés.

L'utilisation du modèle de milieu effectif de Bruggeman permet de déterminer les autres paramètres des matériaux comme la porosité et l'épaisseur de silicium poreux avant et après l'oxydation

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude la caractérisation des matériaux par la technique ellipsométrique. Cette technique repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation d'un faisceau de la lumière polarisée, après réflexion sur l'échantillon. L'objectif principal de ce travail était de déterminer les constantes optiques n et k aussi l'épaisseur et la porosité des matériaux avant et après l'oxydation en utilisant l'ellipsomètre ELX-1/02C dont nous disposons au laboratoire de matériaux et des énergie renouvelable (LMER).

Nous avons rappelé l'effet de polarisation de la lumière, puisqu'il est très intéressant pour comprendre la technique ellipsométrique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé le principe et les différents types de l'ellipsomètre, ainsi les modèles optiques des couches minces. Parmi ces modèles, le modèle de Bruggeman est le mieux adapté pour représenter la fonction diélectrique d'une structure formée à partir d'un mélange aléatoire de plusieurs composés.

Le troisième chapitre était consacré à la présentation des matériaux utilisés au cours de la caractérisation par ellipsométrie, que sont l'oxyde de silicium (SiO_2) et le silicium poreux (SiP). Nous avons vu que l'oxyde de silicium SiO_2 est le matériau le plus utilisé dans le domaine microélectronique et il présente certaines propriétés électriques qui sont l'origine du caractère isolant de SiO_2 . Nous avons vu aussi quelques propriétés du silicium poreux comme par exemple la luminescence qui n'a commencé à être étudiée qu'à partir de 1990 où le poreux est devenu un des domaines de recherches les plus étudiés.

Enfin le dernier chapitre était consacré à la caractérisation des matériaux par l'ellipsomètre ELX-1/02C et la spectroellipsométrie.

L'ellipsomètre (ELX-1/02) présent au URMER nous a permis de déterminer la valeur de l'indice de réfraction et l'épaisseur du silicium poreux; formé par des faibles densités de courant ainsi sa porosité a pu être calculée en utilisant des modèle physique des couche minces, comme le modèle de Bruggeman en le considérant un système de deux milieux.

D'autre part la spectroellipsométrie nous a permis de déterminer l'épaisseur de la couche de SiO_2 , les résultats dans l'ultra-violet lointain se sont avérés satisfaisants.

La plupart des problèmes de détermination des indices de réfraction ou des épaisseurs des couches minces à partir de mesures ellipsométriques ne vient pas de la mauvaise qualité des mesures mais de la mauvaise qualité du modèle dû aux:

- Rugosité de la surface ou des interfaces de l'échantillon:
 - Modélisable par un modèle de mélange (Bruggeman)
 - Non modélisable quand les rugosités deviennent de taille de λ
- Inhomogénéité de composition du matériau:
 - Modèle de mélange (Bruggeman, Maxwell - Garnet)
 - Non modélisable si les inhomogénéités sont de plus grande taille
 - Peu de modèle disponible pour les mélanges chimiques (alliages) sauf cas particuliers

Planéité de la zone de mesure:

- Non modélisable: souvent négligé mais très important

Planéité de la zone de mesure:

- Non modélisable: souvent négligé mais très important
- Modèle de représentation des variations d'indice en fonction de λ
- Photosensibilité de l'échantillon

Les perspectives qui s'offrent en poursuite de ce travail sont nombreuses :

- Étude des échantillons poreux oxydés par la technique spectroellipsométrique qui présente des avantages tels que:

- méthode non destructif
- sa grande sensibilité (monocouche atomique)
- Possibilité de mesures in situ et résolues dans le temps
- Excellente précision si couplée à un autre appareil fournissant l'épaisseur optique des couches
- Accès selon les configurations optiques à d'autres paramètres: L'épaisseur, la porosité, indices, liaisons chimiques (I.R), composition et gradient de composition.

Et ceci nécessite une bonne connaissance du modèle physique du matériau.

- L'écart entre les mesures et les modèles restent à estimer par des incertitudes, dues aux bruits de mesure et aux erreurs systématiques

ANNEXES

Annexe 1 :

Principe de l'ellipsometre spectroscopique à modulation de phase :

On utilise comme repère :

Avant l'échantillon, les axes p et s du faisceau incident (fig.II.1).

Après réflexion sur l'échantillon, les axes p' et s (p' symétrique de p par rapport à la normale à l'échantillon).

Pour simplifier les calculs, le principe de base de la mesure ellipsometrique a été développé ici (Fig.1) dans un cas particulier d'orientation des éléments optiques, polariseur à 45°, modulateur à 0° et analyseur à 45° par rapport aux axes p et p' respectivement.

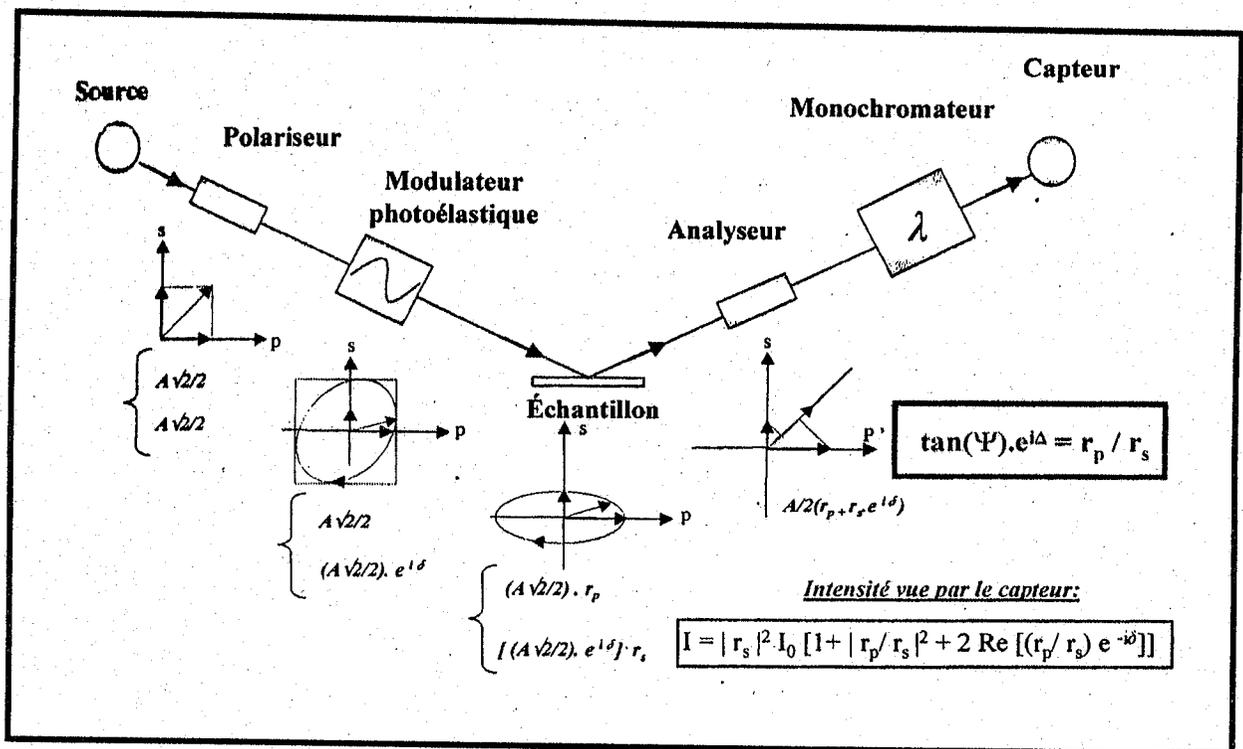


Fig.1. Schéma de principe de l'ellipsometrie à modulation de phase

On se propose d'étudier le cas particulier où l'axe du modulateur est positionné à 0° :

L'effet du modulateur est de déphaser une composante de $\delta(t) = A \sin \omega t$ par rapport à l'autre.

On note γ_m la fréquence à laquelle est soumis le barreau du modulateur (en générale, 50Khz):

$$\omega = 2\pi f \tag{1}$$

L'analyseur: sa direction passante est à 45° dans le repère (p', s).

b. Résolution du problème:

On cherche à calculer l'intensité $I(t)$ (ou flux) reçu par le détecteur.

Après le polariseur :

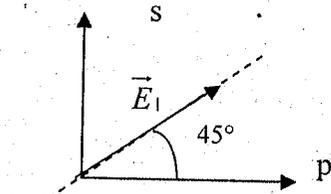


Fig.2 : Répartition du flux après le polariseur

A fin de faciliter la suite du problème, on n'écrit pas le terme $e^{i(\omega t - kz)}$.

On a :

$$\vec{E} = (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot \vec{e}_p + (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot \vec{e}_s \tag{2}$$

Où E_1 (terme constant) représente l'amplitude du champ électrique après le polariseur.

Après le modulateur

$$\vec{E} = (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot \vec{e}_p + (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot e^{i\sigma(t)}\vec{e}_s \tag{3}$$

Après l'échantillon

$$\vec{E} = (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot r_p \cdot \vec{e}_p + (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot r_s \cdot e^{i\sigma(t)}\vec{e}_s \tag{4}$$

Après l'analyseur

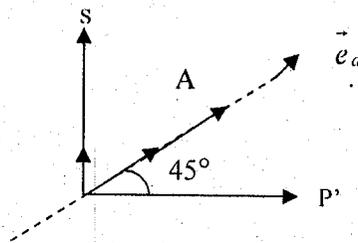


Fig.3 : Répartition du flux après l'analyseur

$$\vec{E} = \left[(\sqrt{2}/2)E_1 \cdot r_p \cdot \cos 45^\circ + (\sqrt{2}/2)E_1 \cdot r_s \cdot e^{i\sigma(t)} \sin 45^\circ \right] \vec{e}_a \tag{5}$$

$$\vec{E} = \left(\frac{1}{2} \right) E_1 (r_p + r_s \cdot e^{i\sigma(t)}) \vec{e}_a \tag{6}$$

Le calcul du flux donne :

$$I(t) = \vec{E} \cdot \vec{E}^* = \left(\frac{1}{4}\right) E_1^2 (r_p + r_s \cdot e^{i\sigma(t)}) \cdot (r_p^* + r_s^* \cdot e^{-i\sigma(t)}) \quad (7)$$

En mettant $r_p \cdot r_s^*$ en facteur dans l'équation du flux, on obtient :

$$I(t) = \left(\frac{1}{4}\right) E_1^2 |r_s|^2 \left[\left(\frac{r_p}{r_s} + e^{i\sigma(t)} \right) \cdot \left(\frac{r_p^*}{r_s^*} + e^{-i\sigma(t)} \right) \right] \quad (8)$$

En posant le rapport :

$$r_p / r_s = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (9)$$

Avec :

$$\tan \psi = \left| r_p / r_s \right| \quad \text{et} \quad (0 \leq \psi \leq 90^\circ) \quad (10)$$

$$I(t) = \left(\frac{1}{4}\right) E_1^2 |r_s|^2 \left[\tan \psi \cdot e^{i\Delta} + e^{i\sigma(t)} \right] \left[\tan \psi \cdot e^{-i\Delta} + e^{-i\sigma(t)} \right] \quad (11)$$

$$I(t) = \left(\frac{1}{4}\right) E_1^2 |r_s|^2 \left[1 + \tan^2 \psi + 2 \tan \psi \cdot \cos(\Delta - \sigma(t)) \right] \quad (12)$$

Or $(2 \tan \psi) / (1 + \tan^2 \psi) = \sin 2\psi$; d'où :

$$I(t) = \underbrace{\left(\frac{1}{4}\right) E_1^2 |r_s|^2 \cdot (1 + \tan^2 \psi)}_{I_1} \cdot [1 + \sin 2\psi \cdot \cos(\Delta - \sigma(t))] \quad (13)$$

I_1

L'équation du flux donc

$$I(t) = I_1 [1 + \sin 2\psi \sin \Delta \sin \sigma(t) + \sin 2\psi \cos \Delta \cos \sigma(t)] \quad (14)$$

De façon plus générale, quelque soit l'orientation angulaire du polariseur, du modulateur et de l'analyseur, l'équation du flux [1]:

$$I(t) = I_1 [I_0 + I_s \sin \sigma(t) + I_c \cos \sigma(t)] \quad (15)$$

avec, en définissant, P, M et A comme les orientation angulaires respectives du polariseur du modulateur et de l'analyseur par rapport à l'axe p:

$$I_0 = 1 - \cos 2\psi \cos 2A + \cos 2(P - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\psi) + \cos 2(P - M) \sin 2A \sin 2M \sin 2\psi \cos \Delta \quad (16)$$

$$I_s = \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\psi \sin \Delta \quad (17)$$

$$I_c = \sin 2(P - M) [\sin 2M (\cos 2\psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\psi \cos \Delta] \quad (18)$$

Pour exprimer $I(t)$ de façon plus simple en fonction de t , on utilise les fonctions de Bessel

$$\sin[A \sin(\omega t)] = 2 \sum_{n=0}^{+\infty} J_{2n+1}(A) \sin[(2n+1)\omega t] \quad (19)$$

$$\cos[A \sin(\omega t)] = J_0(A) + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} J_{2n}(A) \cos[2n\omega t] \quad (20)$$

où J_n est la fonction de Bessel d'ordre n (Annexe2)

On a donc:

$$I(t) = \left[I_0 + I_s \cdot 2 \sum_{n=1}^{+\infty} J_{2n}(A) \sin[(2n+1)\omega t] + I_c \cdot \left(J_0(A) + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} J_{2n}(A) \cos[2n\omega t] \right) \right] \quad (21)$$

Cette expression est une décomposition en série de Fourier.

Le spectre d'amplitude de $I(t)$ est:

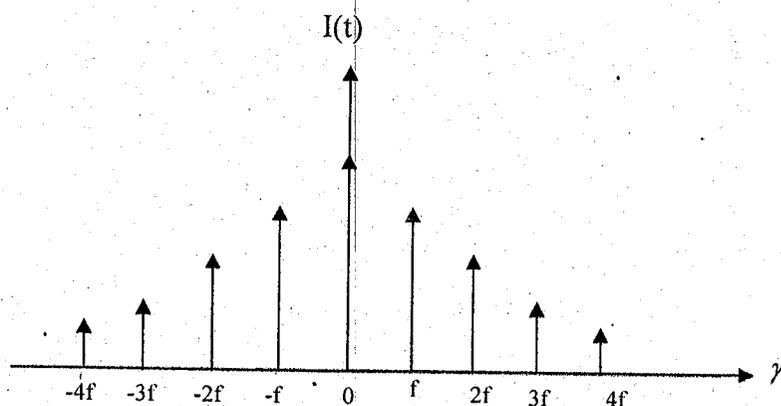


Fig.3. Décomposition de l'intensité lumineuse en série de Fourier

Pour simplifier l'équation, on néglige les termes $-3f, -4f, \dots, 3f, 4f, \dots$, car ces derniers sont peu intenses et n'apportent pas d'information supplémentaire (Equation .21).

$$I(t) = I_1 [I_0 + I_s \cdot 2J_1(A) \sin wt + I_c \cdot (J_0(A) + 2J_2(A) \cos 2wt)] \quad (22)$$

Le signalé mesuré est de la forme:

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin wt + S_2 \sin 2wt \quad (23)$$

En pratique, on obtient S_0, S_1 et S_2 en faisant une transformée de Fourier discrète du signalé $S(t)$ mesuré.

S_0, S_1, S_2 sont reliées aux grandeurs caractérisant l'échantillon (ψ, Δ) par,

$$\begin{aligned} S_0 &= I_1 [I_0 + I_c \cdot J_0(A)] \\ S_1 &= I_1 \cdot I_s \cdot 2J_1(A) \\ S_2 &= I_1 \cdot I_c \cdot 2J_2(A) \end{aligned} \quad (24)$$

A , qui caractérise la biréfringence du modulateur, est proportionnel à la tension appliquée au modulateur, γ_m et inversement proportionnel à la longueur d'onde λ de la lumière.

$$A = k(\gamma_m / \lambda) \quad (25)$$

D'autre part, $J_0(A) = 0$ lorsque $A = A_0$ ($A_0 = 2.405 \text{ rad}$)

Pour simplifier les calculs, on s'arrange pour avoir $A = A_0$ pour chaque longueur d'onde, en ajustant γ_m .

On a alors:

$$\begin{aligned} S_0 &= I_1 \cdot I_0 \\ S_1 &= I_1 \cdot I_s \cdot 2J_1(A_0) \\ S_2 &= I_1 \cdot I_c \cdot 2J_2(A_0) \end{aligned} \quad (26)$$

Pour s'affranchir du terme constant I_1 , et obtenir les grandeurs I_s et I_c , on utilise les rapport S_1/S_0 et S_2/S_0 :

$$\begin{aligned} S_1 / (2J_1(A_0)S_0) &= I_s \\ S_2 / (2J_2(A_0)S_0) &= I_c \end{aligned} \quad (27)$$

Dans le cas particulier:

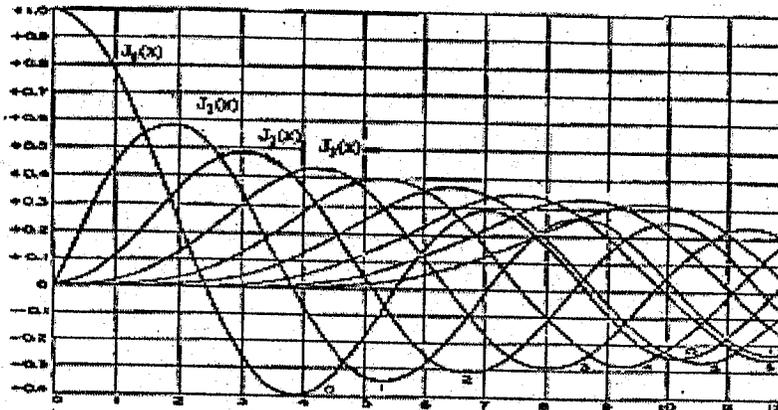
$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (28)$$

et on arrive:

$$\begin{aligned} \sin 2\psi &= \sqrt{I_s^2 + I_c^2} \\ \tan \Delta &= I_s / I_c \end{aligned}$$

Annexe 2

Fonction de Bessel



X	$J_0(x)$	$J_1(x)$	$J_2(x)$
0.0000	1.00000	0.00000	0.00000
0.0500	0.99875	0.04994	0.00125
0.1000	0.99381	0.09953	0.00496
0.1500	0.98521	0.14876	0.01071
0.2000	0.97307	0.19663	0.01821
0.2500	0.95742	0.24314	0.02717
0.3000	0.93829	0.28829	0.03731
0.3500	0.91570	0.33208	0.04835
0.4000	0.88968	0.37451	0.06001
0.4500	0.86026	0.41558	0.07291
0.5000	0.82747	0.45529	0.08666
0.5500	0.79134	0.49364	0.10087
0.6000	0.75190	0.53063	0.11516
0.6500	0.70918	0.56635	0.12914
0.7000	0.66321	0.60079	0.14243
0.7500	0.61402	0.63394	0.15554
0.8000	0.56164	0.66580	0.16799
0.8500	0.50610	0.69637	0.17929
0.9000	0.44743	0.72564	0.18995
0.9500	0.38567	0.75361	0.20048
1.0000	0.32095	0.78027	0.21048
1.0500	0.25330	0.80562	0.22045
1.1000	0.18284	0.82966	0.23000
1.1500	0.10969	0.85239	0.23963
1.2000	0.03397	0.87381	0.24885
1.2500	-0.04421	0.89391	0.25717
1.3000	-0.11793	0.91269	0.26510
1.3500	-0.19456	0.93015	0.27214
1.4000	-0.27352	0.94628	0.27879
1.4500	-0.35423	0.96108	0.28455
1.5000	-0.43611	0.97454	0.28982
1.5500	-0.51958	0.98666	0.29500
1.6000	-0.60406	0.99744	0.30000
1.6500	-0.68997	1.00688	0.30500
1.7000	-0.77673	1.01500	0.31000
1.7500	-0.86376	1.02180	0.31500
1.8000	-0.95048	1.02728	0.32000
1.8500	-1.03631	1.03144	0.32500
1.9000	-1.12167	1.03528	0.33000
1.9500	-1.20607	1.03880	0.33500
2.0000	-1.28992	1.04200	0.34000
2.0500	-1.37273	1.04488	0.34500
2.1000	-1.45491	1.04744	0.35000
2.1500	-1.53597	1.04968	0.35500
2.2000	-1.61542	1.05160	0.36000
2.2500	-1.69277	1.05320	0.36500
2.3000	-1.76853	1.05450	0.37000
2.3500	-1.84221	1.05550	0.37500
2.4000	-1.91332	1.05620	0.38000
2.4500	-1.98137	1.05660	0.38500
2.5000	-2.04687	1.05670	0.39000
2.5500	-2.10933	1.05650	0.39500
2.6000	-2.16826	1.05600	0.40000
2.6500	-2.22317	1.05520	0.40500
2.7000	-2.27357	1.05410	0.41000
2.7500	-2.31997	1.05270	0.41500
2.8000	-2.36188	1.05100	0.42000
2.8500	-2.39881	1.04900	0.42500
2.9000	-2.43027	1.04670	0.43000
2.9500	-2.45577	1.04410	0.43500
3.0000	-2.47482	1.04120	0.44000
3.0500	-2.48693	1.03800	0.44500
3.1000	-2.49161	1.03450	0.45000
3.1500	-2.48847	1.03070	0.45500
3.2000	-2.47712	1.02660	0.46000
3.2500	-2.45817	1.02220	0.46500
3.3000	-2.43123	1.01750	0.47000
3.3500	-2.39691	1.01250	0.47500
3.4000	-2.35482	1.00720	0.48000
3.4500	-2.30467	1.00160	0.48500
3.5000	-2.24617	0.99570	0.49000
3.5500	-2.17904	0.98950	0.49500
3.6000	-2.10300	0.98300	0.50000
3.6500	-2.01787	0.97620	0.50500
3.7000	-1.92347	0.96910	0.51000
3.7500	-1.81963	0.96170	0.51500
3.8000	-1.70618	0.95400	0.52000
3.8500	-1.58306	0.94600	0.52500
3.9000	-1.45011	0.93770	0.53000
3.9500	-1.30717	0.92910	0.53500
4.0000	-1.15410	0.92020	0.54000
4.0500	-0.99075	0.91100	0.54500
4.1000	-0.81707	0.90150	0.55000
4.1500	-0.63292	0.89170	0.55500
4.2000	-0.43816	0.88160	0.56000
4.2500	-0.23275	0.87120	0.56500
4.3000	-0.01664	0.86050	0.57000
4.3500	0.20921	0.84950	0.57500
4.4000	0.43032	0.83820	0.58000
4.4500	0.64743	0.82660	0.58500
4.5000	0.85011	0.81470	0.59000
4.5500	1.03792	0.80250	0.59500
4.6000	1.21043	0.79000	0.60000
4.6500	1.36721	0.77720	0.60500
4.7000	1.50794	0.76410	0.61000
4.7500	1.63221	0.75070	0.61500
4.8000	1.74061	0.73700	0.62000
4.8500	1.83284	0.72300	0.62500
4.9000	1.90861	0.70870	0.63000
4.9500	1.96763	0.69410	0.63500
5.0000	2.00961	0.67920	0.64000
5.0500	2.03427	0.66400	0.64500
5.1000	2.04131	0.64850	0.65000
5.1500	2.03054	0.63270	0.65500
5.2000	2.00187	0.61660	0.66000
5.2500	1.95521	0.60020	0.66500
5.3000	1.89046	0.58350	0.67000
5.3500	1.80763	0.56650	0.67500
5.4000	1.70673	0.54920	0.68000
5.4500	1.58777	0.53160	0.68500
5.5000	1.45077	0.51370	0.69000
5.5500	1.29575	0.49550	0.69500
5.6000	1.12273	0.47700	0.70000
5.6500	0.93173	0.45820	0.70500
5.7000	0.72277	0.43910	0.71000
5.7500	0.49577	0.41970	0.71500
5.8000	0.25073	0.40000	0.72000
5.8500	-0.01227	0.38000	0.72500
5.9000	-0.28321	0.35970	0.73000
5.9500	-0.56197	0.33900	0.73500
6.0000	-0.83843	0.31790	0.74000
6.0500	-1.11249	0.29640	0.74500
6.1000	-1.38407	0.27450	0.75000
6.1500	-1.65207	0.25220	0.75500
6.2000	-1.91641	0.22950	0.76000
6.2500	-2.17601	0.20640	0.76500
6.3000	-2.43077	0.18290	0.77000
6.3500	-2.68051	0.15900	0.77500
6.4000	-2.92503	0.13470	0.78000
6.4500	-3.16415	0.11000	0.78500
6.5000	-3.39769	0.08490	0.79000
6.5500	-3.62547	0.05940	0.79500
6.6000	-3.84731	0.03350	0.80000
6.6500	-4.06303	0.00720	0.80500
6.7000	-4.27245	-0.01950	0.81000
6.7500	-4.47539	-0.04640	0.81500
6.8000	-4.67167	-0.07380	0.82000
6.8500	-4.86111	-0.10070	0.82500
6.9000	-5.04353	-0.12710	0.83000
6.9500	-5.21875	-0.15300	0.83500
7.0000	-5.38669	-0.17840	0.84000
7.0500	-5.54727	-0.20330	0.84500
7.1000	-5.70041	-0.22770	0.85000
7.1500	-5.84603	-0.25160	0.85500
7.2000	-5.98405	-0.27500	0.86000
7.2500	-6.11439	-0.29790	0.86500
7.3000	-6.23697	-0.32030	0.87000
7.3500	-6.35171	-0.34220	0.87500
7.4000	-6.45853	-0.36360	0.88000
7.4500	-6.55635	-0.38450	0.88500
7.5000	-6.64509	-0.40490	0.89000
7.5500	-6.72467	-0.42480	0.89500
7.6000	-6.79491	-0.44420	0.90000
7.6500	-6.85573	-0.46310	0.90500
7.7000	-6.90707	-0.48150	0.91000
7.7500	-6.95885	-0.49940	0.91500
7.8000	-7.01101	-0.51680	0.92000
7.8500	-7.06347	-0.53370	0.92500
7.9000	-7.11617	-0.55010	0.93000
7.9500	-7.16905	-0.56600	0.93500
8.0000	-7.22205	-0.58140	0.94000
8.0500	-7.27511	-0.59630	0.94500
8.1000	-7.32817	-0.61070	0.95000
8.1500	-7.38117	-0.62460	0.95500
8.2000	-7.43407	-0.63800	0.96000
8.2500	-7.48681	-0.65090	0.96500
8.3000	-7.53935	-0.66330	0.97000
8.3500	-7.59163	-0.67520	0.97500
8.4000	-7.64361	-0.68660	0.98000
8.4500	-7.69523	-0.69750	0.98500
8.5000	-7.74643	-0.70790	0.99000
8.5500	-7.79715	-0.71780	0.99500
8.6000	-7.84733	-0.72720	1.00000
8.6500	-7.89691	-0.73610	1.00500
8.7000	-7.94583	-0.74450	1.01000
8.7500	-8.00000	-0.75240	1.01500
8.8000	-8.06000	-0.76000	1.02000
8.8500	-8.12000	-0.76750	1.02500
8.9000	-8.18000	-0.77500	1.03000
8.9500	-8.24000	-0.78250	1.03500
9.0000	-8.30000	-0.79000	1.04000
9.0500	-8.36000	-0.79750	1.04500
9.1000	-8.42000	-0.80500	1.05000
9.1500	-8.48000	-0.81250	1.05500
9.2000	-8.54000	-0.82000	1.06000
9.2500	-8.60000	-0.82750	1.06500
9.3000	-8.66000	-0.83500	1.07000
9.3500	-8.72000	-0.84250	1.07500
9.4000	-8.78000	-0.85000	1.08000
9.4500	-8.84000	-0.85750	1.08500
9.5000	-8.90000	-0.86500	1.09000
9.5500	-8.96000	-0.87250	1.09500
9.6000	-9.02000	-0.88000	1.10000
9.6500	-9.08000	-0.88750	1.10500
9.7000	-9.14000	-0.89500	1.11000
9.7500	-9.20000	-0.90250	1.11500
9.8000	-9.26000	-0.91000	1.12000
9.8500	-9.32000	-0.91750	1.12500
9.9000	-9.38000	-0.92500	1.13000
9.9500	-9.44000	-0.93250	1.13500
10.0000	-9.50000	-0.94000	1.14000

x exprimé en radian

HISTORIQUE DE L'ELLIPSOMETRIE



La toute première étude fondamentale de l'ellipsométrie est à porter au crédit du mathématicien allemand Paul Drude (1863-1906).

Il établit en 1887 les équations qui sont encore en usage aujourd'hui pour l'interprétation des résultats et mena à bien les premières études expérimentales sur des couches de matériaux absorbants et transparents.

Objet de son premier mémoire, la réflexion de la lumière par un cristal de sulfure d'antimoine permit de vérifier que son état de polarisation changeait régulièrement en fonction du temps dès clivage à l'air libre. Paul Drude établit que l'origine en était la formation d'une couche inhomogène d'oxyde contaminant et en déduisit la théorie généralisée de l'ellipsométrie.

Les moyens de traitement de l'époque ne permettaient pas de résoudre aisément les équations et c'est au prix des approximations appropriés qu'il peut interpréter les résultats et déterminer les constantes optiques de 18 métaux et alliages, à deux longueurs d'onde différentes.

Ce champ d'investigation resta près de soixante quinze ans en sommeil à l'exception de publication telles celles de Rothen qui inventa le terme « d'ellipsométrie » pour différencier cette technique d'une mesure de polarimétrie conventionnelle.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

- [1] Introduction à l'optique II, cours destiné aux étudiants microtechniciens du 4^{ème} semestre.
- [2] David Sénéchal. "Ondes électromagnétiques". Avril 2002.
- [3] Horst Stoker Francis jundt. Georges guillaume « Toute la physique ».
- [4] M. Born and E. Wolf, principles of optics, pergamonpress, New york, 1965.
- [5] Hanrris Benson « Optique III. Ondes, optique et physique Moderne ».
- [6] G. G. Stokes. Trahs. Cambr. Phil. Soc. 9, 399 (1858)
- [7] R. C. Jones. « New calculus for the treatement of optical systems » Jour. Opt. Soc. Am. 31, 488 (1941).

Chapitre II

- [1] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, in: "Ellipsometry and polarized light" (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [2] F. Bernoux, J-P. Piel, J-H. Lecat et J-L. Stehlé, in : "*Ellipsométrie*", R 6 490, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle.
- [3] P. Drude, Annalen der Physik 32, 584 (1887) ; 36, 532 (1889) ; 39, 481 (1890).
- [4] B. Lecourt, « Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de films moléculaires ultraminesces », Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, Sept. 1998.
- [5] Born et Wol, Principeles properties of solides, Ac. Press, New-york (1972).
- [6] Michel Stachakovsky, « Conception et réalisation d'un ellipso mètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces », thèse de doctorat, Sep 1991.
- [7] A. C. Hall, Surf. Sci. 16, 1 (1969).
- [8] M.-H. Debroux, Ph. Ged, A. Vareille « Ellipsométrie spectroscopique ». L'écho des recherches N° 113, 3^e trimestre 1983.
- [9] Sylvia Streulke, « Propriétés structurales et optiques du silicium poreux et application aux cellules photovoltaïques », thèse de doctorat, 1999.
- [10] N. Bertrand, P. Bulkin, B. Drévilion, S. Lucas, S. Benayoun, "In situ infrared ellipsometry study of plasma processing of metallic surfaces", Surface and coatings technology, vol.94-95 (1997), pp.362-367.

- [11] Abderrazzaq BENATMANE « Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs », thèse de doctorat 2002.
- [12] Bruggemann, Ann. Phys. (Leipzig) 24, 636 (1935)
- [13] Stephan chervat « Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice : analyse par ellipsometrie spectroscopique », Thèse de doctorat 1999.
- [14] Nathalie Gonon, thèse de doctorat, 1993.
- [15] A.R. Forouhi et I. Bloomer, Phys. Rev. B 34, 7018 (1986)
- [16] Jr. G.E. Jellison Examination of thin SiO₂ films using spectroscopic polarization modulation ellipsometry. J. Appl.Phys., 1991, vol.69, N°11, p. 7627-7634.
- [17] G. Zuther, diélectrique and optical constants of solids. E.D.PALIK. Londres : Academic Press, 1985, p.749.

Chapitre III

- [1] Y. MANEGLIA, « Analyse en profondeur des défauts de l'interfaces Si-SiO₂ par la technique du pompage de charges ». Thèse de doctorat, 1992.
- [2] S. M. Sze, dans Physics of Semiconductor Devices, édité par John Wiley and Sons (1981)
- [3] Stéphane Charvet, « Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice : analyse par ellipsometrie spectroscopique ».Thèse de doctorat 1999.
- [4] K. Lai, M.Y. Hao, W.M. Chen, J.C. Lee, Effects of surface preparation on the electrical and reliability properties of ultrathin thermal oxide , IEEE Electron Dev. Lett., vol. 15 (11), pp. 446-448, 1994.
- [5] Nathalie Gonon, thèse de doctorat, 1993
- [6] Deal B.E and Gove A.S. General relationship for the Oxidation of Si. J. Appl. Phys., 1965, Vol. 36, N°12, P. 3770-3778.
- [7] Marou F. Procédés thermique rapides: « étude de l'oxydation et de l'activation en bore implanté ». Thèse de Doctorat : Laboratoire d'Automatisme et d'Analyse des Surfaces, 1990. 150 p.
- [8] Massoud H. Z, Plummer J.D. and Irene E.A.
- [9] Lu Y.Z. and Cheng Y.C. A new model for the growth of silicon dioxide layers. J. Appl. Phys., Lett. 1983, Vol. 42, N° 10, p. 872-874

- [10] Hu S.M. New oxide growth law and the thermal oxidation of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, Vol. 42, N°10, p. 872-874.
- [11] Blanc J. A revised model for the oxidation of Si by oxygen. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, Vol. 33, N°5, p. 424-426.
- [12] Revesz A.G. and Avans R.J. Kinetics and mechanism of thermal oxidation of silicon with special emphasis on impurity effects. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, Vol. 30, p. 551-564.
- [13] Eernisse E.P. Stress in thermal SiO₂ during growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, Vol. 35, N° 1, p. 8-10.
- [14] Fargeix A. and Ghibaudo G. Dry oxidation of silicon: A new model of growth including relaxation of stress by viscous flow. *J. Appl. Phys.*, 1983, Vol. 54, N°12, p. 7153-7158.
- [15] Muraly V. and Murarka S.P. Kinetics of ultrathin SiO₂ growth. *J. Appl. Phys.*, 1986, Vol. 60, N°6, p. 2106-2114.
- [16] Han C.J. and Helms C.R. Parallel Oxidation Mechanism for Si Oxidation in Dry O₂. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, Vol. 134, N°5, p. 1297-1302.
- [17] Ghez R. and Van der Meulen Y.J. Kinetics of thermal Growth of Ultra-Thin Layers of SiO₂ on silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, Vol. 119, N°8, p. 1100-1106.
- [18] Ting W., Hwang H. and Kwong D.L. Growth Kinetics of Ultrathin SiO₂ films fabricated by rapid thermal oxidation of Si substrates in N₂O. *J. Appl. Phys.*, 1991, Vol. 70, p. 1072-1074.
- [19] Lassig S.E., Debolske J.T and Crowley. Kinetics of rapid thermal oxidation of Silicon. *Mater. Res. Soc.*, 1987, Vol. 92, p. 103-108.
- [20] Nulman J. Rapid thermal temperatures transient RTO of Si. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, Vol. 53, N°12, p. 1104-1106.
- [21] B. Balland, G. Barbottin, Defects in silica films, their nature-their properties, tiré de Instabilities in silicon devices, G. Barbottin et A. Vapaille, vol. 1, pp. 104-149, Elsevier éditions 1986.
- [22] C. Constanta Stanescu « SiO₂ sur silicium comportement sous irradiation avec des ions lourds ». Thèse de Doctorat 2002.
- [23] R. Williams, *Phys. Rev. A*, vol. 56 (9), p. 140, 1965
- [24] G. Guirleo. « Etude des propriétés électriques et optiques d'hétérostructures Si/CaF₂ déposée sur substrats Si(111) ». Thèse de Doctorat 2002.
- [25] Z. A. Weinberg, W. C. Johnson, M. A. Lampert, Determination of the sign of carrier transported across SiO₂ films on Si, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25 (1), pp. 42-43, 1974.

- [26] E. Klausmann, W. R. Farhner, D. Brounig, The intrinsic and fixed charges of the Si-SiO₂ interface, tiré de *Instabilities in silicon devices*, G. Barbottin et A. Vapaille, vol. 2, p. 171-247, Elsevier éditions 1989.
- [27] Uhler, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell Syst. Techn. J.*, 1956, Vol.36, p. 333-347.
- [28] Turner, D.R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. of the Electropolishing. Soc.*, 1958 Vol.105,p.402-408.
- [29] Memming, R et Schwandt, G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surface Sci.*, 1965, Vol.4, p.109-124.
- [30] Watanabe, Y., Artia, Y., Yokoyama, T., Igarashi, Y. Formation and properties of porous silicon and its application. *J. of the Electrochem. Soc.* 1975, Vol. 122, p.1351-1360.
- [31] L.T. Canham. Progress toward cristalline-silicon-based light-emitting diodes, *MRS Bulletin*, pp. 22-7 (1993).
- [32] Parkhutik, V.P., Albella, J.M., Martinez-Duart, J.M., Gomez-Rodriquez, J.M., Baro, A.M., Shershulsky, V.I. Different types of pore structure in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol.62.n°4, p.336-368.
- [33] Vial, J.C., Bsiesy, A., Gaspars, F., Hérino, R., Ligeon, M., Muller, F., Rometain, R., MacFarlane, R.M. Mechanisms of visible light emission from electrooxidized porous silicon. *Phys. Review B. Condensed matter*. 1992, vol. 45, n°25, p.14171-14176.
- [34] L. Karaouzène, thèse «Etude et réalisation de couches antireflet par dépôt chimique et par élaboration d'une fine couche de silicium poreux. Application aux cellules photovoltaïques». Thèse de magister 2002.
- [35] Roussel P. « Microcapteur de conductivité thermique sur caisson epais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine ». Thèse, INSA de Lyon, 24 novembre 1999.
- [36] R.L. Smith, and S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71, R1 (1992).
- [37] Yann Kolic, thèse de doctorat, 1994.
- [38] H. Gerischer, *Advance in electrochemistry and electrochemical engineering I* (Interscience Publ., New York) (1961).
- [39] Smith, R.L., K., Kloeck, B., Collins, S.D. Anodic passivation of 111 silicon in KOH. *J. Electrochem. Soc.* 1988, vol.135, p.2001-2008.
- [40] V. Lehmann, and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* 58, 856 (1991).
- [41] Lehman V. and sele U. *Porous silicon formation: a quantum effect*, *Appl. Phys.*
- [42] A. Valance, *Phys. Rev. B* 55, 9706-9715 (1997).

- [43] Beale, M.I.J., Benjamin, J.D., Uren, M.J., Chew, N.G., Cullis, A.G. Microstructure and formation mechanism of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, p.86-88.
- [44] A. Ould-Abbas « Etude du silicium poreux: aspect fondamentaux et pratiques. Application ». Thèse de doctorat 2002.
- [45] J.C. Vial, A.Bsiesy, F.Gaspard, R.Herono, M.Ligeon, F.Muller, R.Romestain, R.M.Maclane, *Phys. Rev.B*, 45(1992)14 171
- [46] S.F.Chuang, S.D.Collins and R.L.Smith, preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission microscopy study *Appl.Phys.*, 55 657 (1989)
- [47] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, G. Bertrand et J. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (8), 1994 (1987).
- [48] J.P.Conchond et al., dans *Proceedings of the conference on microscopy of semiconducting materials*, édité par A. G. Cullis et N. J. Long (IOP Publishing) (1991)
- [49] A. Halimaoui . Porous silicon: material processing, properties and applications in *Porous Silicon : Science and Technology*, Vial J. C. and Derrien J. (eds), Berlin, Springer - Verlag, and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 33-52.
- [50] L.T. Cahnam, *Applied Physics Letters* 57 (10), 1046 (1990)
- [51] G. Fishman, I. Mihalcescu, R. Romestain, *Physical Review B*. 48, (3), 1464, (1993)
- [52] F. Koch, V. Petrova-Koch, *Journal of non-crystalline Solids*. 198, 840 (1996)
- [53] P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S.P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J.V. Vandyshev, K.D.Hirschamn, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 1, 1(1995)
- [54] P.M. Fauchet, *Journal of Luminescence*, 70, 294 (1996)
- [55] J.F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu, *Materials Reserch Society Symposium Proceedings* 256, 175 (1992)
- [56] D.T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J.W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, R.A. Rosemberg, *Journal of Applied Physics*, 74 (10), 6335 (1993)
- [57] L. Tsybeskov, J.V. Vandyshev, P.M. Fauchet, *Phys. Rev. B*, 49, 7821 (1994)
- [58]D. I. Kovalev, I.D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch, *Applied Physics Letters*, 64, 214 (1994)
- [59] P.M. Fauchet, E. Ettegui, A. Raisanen, L. J. Brillson, F. Seiferth, S. K. Kurinec, Y. Gao, C.Peng, L. Tsybeskov, *Materials Reserch Society Symposium Proceedings*, 298, 271 (1993)
- [60] S.M. Prokers, O.J. Glemboki, V.M. Bermudez et R. Kaaplan, SiH_x excitation: an alternate mechanism for porous Si photoluminescence, *phys. Rev. B*, 45 (23), 13788 (1992)

- [61] Tasai, K.H, Li, D. S.Kinosky, R.Z.Quian et J. M WHETTE, correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (14), 1700 (1992).
- [62] Petrova. Koch, T. Munschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch et V. Lehmann, Rapid-thermal oxidized porous Si –the superior photoluminescence Si, *Appl. Phys. Lett.*, 61(18), 943(1992).
- [63] A. Halimaoui, G.Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, *Applied Physics Letters.*, 59, 304 (1991)
- [64] F. Muller, R. Hérino, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Romestain, J. C. Vial, A. Bsiesy, *Journal of Luminescence*, 57, 283, (1993)
- [65] S. Billat, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, J. C. Vial, *Material Research Society Proceedings*, 256, 215 (1991)
- [66] P. M. M. C. Bressers, J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkamp, J. J. Kelly, *Applied Physics Letters*, 61, 1, 108 (1992)
- [67] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 11, 3071, (1994)
- [68] M. A. Hory, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1995)
- [69] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Watanachchi et J. Lagowski, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1436, (1994)
- [70] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane et D. Brumhead, *J. Phys.: Condens. Matter* 5, L91 (1993)
- [71] D. R. Tallant, M. J. Kelly, T. R. Guilinger et R. L. Simpson, *J. Appl. Phys.* 80, 7009 (1996)
- [72] G. G. Qin, H. Z. Song, B. R. Zhang, J. Lin, J. Q. Duan et G. Q. Yao, *Phys. Rev. B* 54, 2548 (1996)
- [73] V. Petrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch et V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 283*, 179 (1993)
- [74] V. Petrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch et V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 283*, 179 (1993)

Chapitre VI

- [1] E. V. Astrova, V.A. Tolmachev. *Materials Science and engineering B69-70* (2000) 142-148.
- [2] A. Venkateswara, F. Ozana, J.-N. Chazalviel, J. *Electrochem. Soc.* 138 (1991) 153
- [3] E. V. Astrova, V.V. Ratnikov, R.F. Vitman, A.D. Remenyuk, Yu.V. Red. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 31 (1997) 1261 (in russian).
- [4] Jean-Luc MONCEL, "Conception et réalisation d'un ellipsometre spectroscopique à modulation de phase pour l'ultra-violet lointain (3.5-8.5 eV)", 2002.
- [5] Michel Stachakovsky, « Conception et réalisation d'un ellipso mètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces », thèse de doctorat, Sep 1991.
- [6] A. Ould-Abbas " Etude du silicium poreux: aspect fondamentaux et pratiques. Application". Thèse de doctorat 2002.
- [7] C. Mazzoleni, L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2983.
- [8] A.Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arnes-Fischer, H. Munder, H. Luth, H.F. Arrand, T.M. Benso, *Thin Solid Films* 276 (1996) 143.
- [9] P. Basmaji, G. surdutovich, R. Vitlina, J. Kolenda, V.S. Bagnato, H. Mohajeri-Moghaddam, N. Peyhambarian, *Solid State Commun.* 91 (1994) 649.
- [10] L. V. Belyakov, T. L. Makarova, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, O.M. Sreseli, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 32 (1998) 1122 (in Russia).
- [11] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C Solid State Phys.* 17 (1984) 6535; *Thin Solid Films* 125 (1985) 157.

Annexe

- [1] Michel Stachakovsky, « Conception et réalisation d'un ellipso mètre spectroscopique à modulation de phase. Application à l'étude d'interfaces de matériaux en couches minces », thèse de doctorat, Sep 1991.