

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

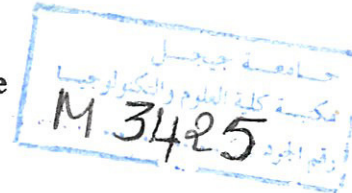


M/ELE.MiC
2012/01

01/02



UNIVERSITE DE JIJEL
Faculté des Sciences et de la technologie
Département d'Electronique



Mémoire de fin d'études
Pour Obtention du Diplôme de Master en Electronique

Option : Electronique et Microélectronique

Thème

**Caractéristiques des Films minces
Si-LPCVD Oxydés thermiquement
et dopé in-situ au bore**

Réalisé par :

MELLIT Ghania

Proposé par :

D^r MERABET Souad

Promotion juin 2012

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail à été effectué dans la faculté des sciences et de la technologie de l'Université de Jijel, sous la direction de l'encadreur MERABET Souad, à qui j'exprime mon remerciement pour sa grande disponibilité, son implication.

Je présente, mes remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation ; ainsi que tous les autres fonctionnaires au sein du département d'électronique.

J'exprime enfin mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, à réaliser ce travail.

DÉDICACES

Je dédis ce modeste travail :

A mon père, à ma mère

A Salim, à Khadija, à Adel

A toute la famille

A toute mes amis

A toute la promo d'électronique.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	9
Chapitre I : Cinétique et modèle d'oxydation	11
I.1. Introduction	12
I.2. Le procédé d'oxydation	12
I.2.1.Principe de l'oxydation thermique	14
I.2.2. Types d'oxydation thermique.....	15
I.2.2.1. Oxydation sèche	15
I.2.2.2.Oxydation humide	16
I.3. Modèles d'oxydation.....	17
I.3.1. Modèle de base de l'oxydation du silicium	18
I.3.1.1. Modèle de Deal et Grove	18
a)Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F_1	19
b) Le flux net dans l'oxyde, F_2	20
c)Le flux net à l'interface Si/SiO ₂ , F_3	20
I.3.1.2.Equation de transport.....	21
I.3.1.3. Le régime linéaire-parabolique.....	23
I.3.1.4. Les limites du modèle de Deal et Grove	24
I.3.1.4. 1. Le Régime rapide d'oxydation initial	24
I.3.1.4. 2. L'Etat équilibré	25
I.3.2.Modèle analytique de Han et Helms.....	25

I.4. Conclusion	27
Chapitre II : Caractérisation	28
II.1. Introduction.....	29
II.2. la méthode des quatre pointes.....	29
II. 2.1. Présentation de la technique	31
II. 2.1.1. Différentes configurations de résistivité	32
II .3. Analyse structurelle : diffraction des rayons	34
II. 3.1. Présentation de la technique	35
II.3.2. Principe	36
II.3. 3. Propriétés des rayons X	39
II. 4. Conclusion.....	39
Chapitre III : simulation et interprétation des résultats.....	40
III.1. Introduction.....	41
III.2. Modélisation de Deal et Grove.....	41
a) Coefficient de diffusion.....	42
b) constante de réaction.....	44
c) Epaisseur d'oxydation.....	46
III.2. Modélisation de Han et Halms.....	48
a) Coefficient de diffusion.....	49
b) constante de réaction.....	51
c) Epaisseur d'oxydation.....	52
III.3. Comparaison de l'épaisseur d'oxyde D-G /H-H.....	54

III .4. Traitement d'un cas réel.....	56
a)Présentation des caractéristiques expérimentales.....	57
b) Simulation	57
c)Superposition des résultats.....	60
III .5.Conclusion	63
Conclusion générale	65
Référence.....	66

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Variation des épaisseurs d'oxyde en fonction des applications.....	13
Figure I.2: Structure du SiO ₂	13
Figure I.3: Procédé d'oxydation thermique.....	14
Figure I.4: Croissance de l'oxyde de silicium sur le substrat.....	15
Figure I.5 : Montage expérimental de l'oxydation thermique sèche ou humide.....	16
Figure I.6 : Modèle de Deal et Grove pour l'oxydation thermique.....	18
Figure I. 7: Illustration de la suroxydation par étude des cinétiques de croissance d'un film fin d'oxyde de silicium.....	24
Figure II.1.Photo du montage expérimentale d'une mesure par les quatre pointes.....	29
Figure II.2. Montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes	30
Figure II.3. Schéma de principe de la méthode des quatre pointes.....	31
Figure II.4. Configuration normale de la méthode quatre pointes.....	33
Figure II. 5. Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.....	33
Figure II.6.Configuration couche mince.....	34
Figure II. 7. Organisation tri - périodique d'un cristal.....	35
Figure II. 8. Principe de diffraction des rayons X.....	36
Figure II.9. Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X.....	37
Figure II.10 .Spectre de diffraction des rayons X par une poudre.....	38
Figure III. 1: Evolution du coefficient de diffusion pour différentes valeurs de la température :(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	44
Figure III.2 : Evolution de la constante de réaction pour différentes valeurs de la température d'oxydation:(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	46

Figure III.3 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la température d'oxydation:(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	48
Figure III. 4: Evolution du coefficient de diffusion pour différentes valeurs de la température d'oxydation:(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	50
Figure III.5: Evolution de la constante de réaction pour différentes valeurs de la température d'oxydation:(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	52
Figure III.6 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la température d'oxydation:(a)T=800°C, (b) T=900°C, (c)T=1100°C.....	54
Figure III.7 : Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour les trois températures.....	56
Figure III.8: Caractérisation DRX Si-LPCVD de 2000Å/SiO ₂ , $\rho=0.004456\Omega\text{cm}$ $=4,456*10^{-3}\Omega\text{cm}$	57
Figure III. 9: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à T _{ox} =945°C, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 605°C (Deal et Grove).....	58
Figure III.10: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à T _{ox} =945°C, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 605°C (Han et Helms)	58
Figure III. 11: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à T _{ox} =945°C, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 520°C (Deal et Grove).....	59
Figure III.12: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à T _{ox} =945°C, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 520°C (Han et Helms).....	59
Figure III. 13: Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde T _d =605°C	60
Figure III. 14: Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde T _d =520°C	61

Figure III. 15: Superposition des courbes obtenues de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour $T_d=520^\circ\text{C}$ et $T_d=605^\circ\text{C}$ (Deal et Grove).....62

Figure III. 16: Superposition des courbes obtenues de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour $T_d=520^\circ\text{C}$ et $T_d=605^\circ\text{C}$ (Han et Halms).....62

Figure III. 17: Superposition des résultats de simulation pour deux échantillons Si-LPCVD déposé à deux températures $T_d = 520^\circ\text{C}$ et $T_d = 605^\circ\text{C}$63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Valeur des constantes (Han et Helms).....	26
Tableau III.1: Constantes d'oxydation pour une oxydation sèche du Silicium.....	40
Tableau III.2: Valeur de la constante parabolique (Deal et Grove).....	41
Tableau III.3 : Valeur de la constante linéaire (Deal et Grove).....	44
Tableau III.4 : Valeurs des constantes Han et Helms.....	48

Introduction générale

Introduction générale

L'omniprésence du silicium dans la majorité des dispositifs de l'industrie microélectronique est la preuve irréfutable de la qualité du silicium en tant que matériau utile et indispensable pour la fabrication des composants microélectroniques. Ce succès provient non seulement de son abondance naturelle et de sa facilité d'exploitation, mais aussi et surtout de son oxyde natif, le SiO_2 , qui lui confère des propriétés avantageuses. Ces propriétés, qui concernent à la fois la planéité et l'absence de défaut, sont uniques et spécifiques à l'interface créée entre le substrat de silicium et son oxyde. Le procédé d'oxydation thermique sèche est la technique la plus utilisée dans l'industrie pour créer cette interface. Il consiste à faire croître directement une couche d'oxyde à partir du substrat de silicium lui-même, en présence d'une atmosphère oxydante sèche entre 800°C et 1200°C . La qualité de cette interface et par la suite les performances et la fiabilité des composants dépendent fortement des conditions d'élaboration de la couche d'oxyde. Le procédé doit donc être minutieusement contrôlé si on veut obtenir de bonnes caractéristiques électriques et un composant fiable [1].

La croissance des films d'oxyde de silicium de très haute qualité et désormais ultra fins devient alors capitale et primordiale, d'où l'intérêt de bien appréhender chacun des mécanismes de cette croissance. De là, il s'agit donc de décrire des processus non plus à des échelles macroscopiques mais microscopiques, afin de comprendre et de reproduire les mécanismes physiques et chimiques qui interviennent lors de la croissance de l'oxyde de silicium, en termes de structures et de caractéristiques thermodynamiques, en fonction des conditions expérimentales de son élaboration. Le recours à des méthodes de caractérisation plus fines et plus précises s'avère donc être une nécessité. La simulation à l'échelle atomique devient alors un des outils capital pour l'expertise et la caractérisation.

En effet, malgré un consensus général acquis sur le procédé d'oxydation utilisé en salle blanche, diverses opinions existent quant aux mécanismes exacts et aux réactions élémentaires se produisant au cours de l'oxydation.

Ainsi, notre travail focalisé sur la cinétique d'oxydation utilise les notions établies par les modèles cités dans la littérature, celui de Deal et Grove et celui de Han et Helms.

Nous avons reparti notre mémoire comme suit :

Dans le premier chapitre, nous décrivons la cinétique d'oxydation et les modèles utilisés.

Le deuxième chapitre comporte deux parties essentielles, nous situons les deux méthodes de caractérisation des films minces: structurale et électrique. L'analyse structurale est réalisée via la diffraction par rayons X et l'analyse électrique, est basée sur la mesure de la résistivité par la méthode de quatre pointes.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats et leurs interprétations.

Enfin, nous donnons une conclusion générale sur l'essentiel des différents résultats obtenus.

Chapitre I : Cinétique et modèle d'oxydation

I.1. Introduction

L'oxydation, étape clé de la réalisation des composants au silicium, représente un thème majeur des recherches. Les cinétiques et mécanismes mis en jeu par l'oxydation thermique du silicium monocristallin et du silicium polycristallin sont l'objet de divers travaux de chercheurs.

De nombreuses tentatives pour fournir des modèles simulant la croissance thermique de l'oxyde ont été proposées tel le modèle de Deal et Grove. La réaction exacte en surface reste encore le domaine le plus mal connu. La façon dont les atomes diffusent et se réorganisent en surface et dans les couches, les états électroniques résultant de ces déplacements au cours de l'oxydation sont d'une grande importance pour une compréhension fondamentale de l'oxydation du silicium. Les surfaces initiales, les procédés de chimisorption, les diffusions, les premières étapes de la germination de l'interface doivent alors être caractérisées à l'échelle microscopique et atomique par des méthodes expérimentales et de simulation. Il s'agit donc de comprendre comment un réseau de silice amorphe croît sur le réseau de silicium.

I.2. Le procédé d'oxydation

L'oxydation thermique est une étape très importante dans la réalisation des circuits intégrés au silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium 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.

La figure I.1, représente la variation des épaisseurs d'oxyde pour différentes applications dans le domaine de la microélectronique.

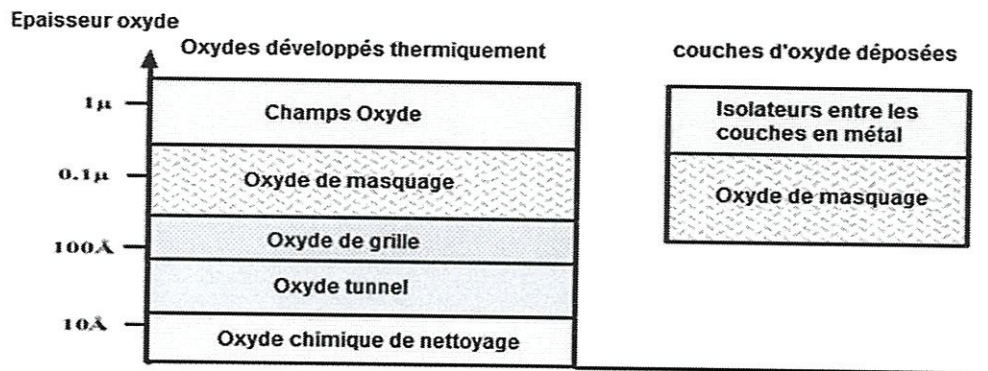


Figure I.1 : Variation des épaisseurs d'oxyde en fonction des applications.

Le procédé de l'oxydation thermique utilise l'énergie thermique pour oxyder des substances. Le but essentiel du procédé est le traitement de surface afin de modifier les propriétés des matériaux.

La technique consiste à forcer l'agent oxydant à diffuser à haute température à travers le gaz pour réagir avec le substrat. L'oxydation thermique peut être appliquée sur des matériaux divers mais son application la plus commune est de l'utiliser sur une surface de silicium lors de la fabrication de circuits intégrés. Un exemple de structure d'oxyde de silicium est représenté sur la figure I.2 [2].

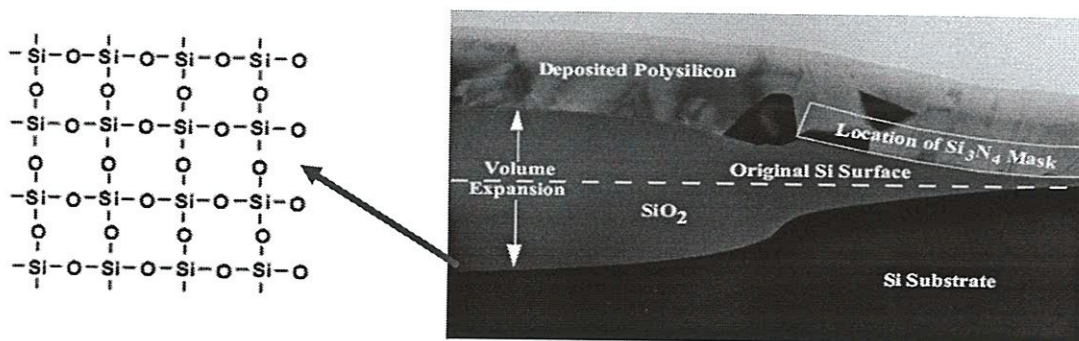


Figure I.2: Structure du SiO₂ [2].

I.2.1.Principe de l'oxydation thermique

On forme une couche de silice SiO_2 à la surface de la plaquette de silicium par oxydation. L'opération s'effectue en général dans des fours à haute température similaires à ceux de diffusion dans lesquels on fait circuler de l'oxygène, sec ou humide, ou de la vapeur d'eau. Le principe d'oxydation thermique, consiste à chauffer le système pour favoriser le transport des espèces les plus mobiles, La composition de l'oxyde dans ce type de procédé est déterminée par les conditions externes, notamment « l'élément oxydant » responsable de l'oxydation (O_2 ou H_2O) et par les lois de la thermodynamique.

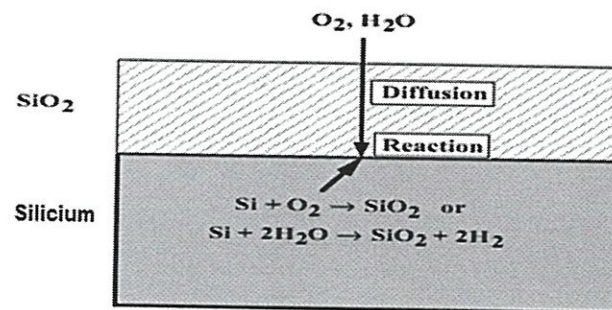


Figure I.3: Procédé d'oxydation thermique [3].

Dans le procédé schématisé sur la Figure I.4 [3], le substrat initial de silicium est consommé et la couche d'oxyde s'épaissit au cours de l'oxydation. L'interface entre le silicium et son oxyde se déplace donc en profondeur dans le substrat et l'interface se situe alors en dessous de la surface initiale du substrat de silicium. La formation de SiO_2 procède dans deux directions par rapport à la surface originale du substrat. L'épaisseur de silicium consommé est de 44 % de l'épaisseur finale de l'oxyde.

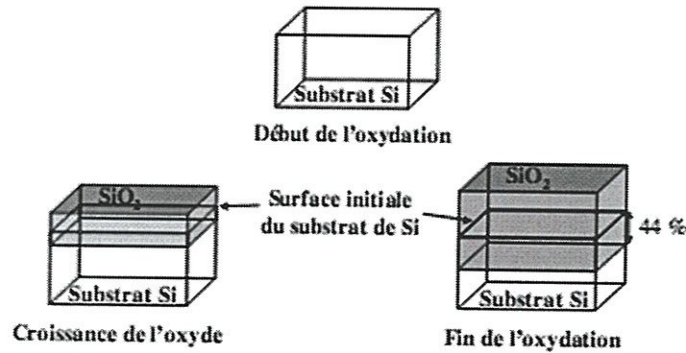


Figure I.4: Croissance de l'oxyde de silicium sur le substrat [1].

I.2.2. Types d'oxydation thermique

L'oxydation thermique du silicium se déroule généralement entre 800 et 1200 °C. Pour obtenir un oxyde de qualité électronique satisfaisante, on préfère l'oxydation thermique soit avec de l'oxygène, soit en présence de vapeur d'eau. En général, la croissance de l'oxyde avec de l'oxygène pur donne une croissance plus lente de l'oxyde qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs). La croissance avec de l'eau donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques.

I.2.2.1. Oxydation sèche

Le montage expérimental présenté sur la Figure I.5 [1], consiste en un four composé d'un tube de quartz chauffé par effet joule. Les plaques de silicium à oxyder y sont introduites et soumises à un flux d'oxygène sec à pression atmosphérique, entre 800 °C et 1200 °C.

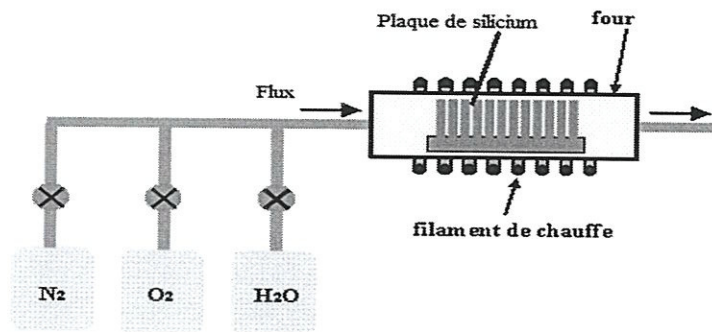
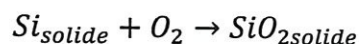


Figure I.5 : Montage expérimental de l'oxydation thermique sèche ou humide [1].

L'oxydation se fait aux interfaces notamment à celle entre le semi-conducteur et l'oxyde par la réaction :

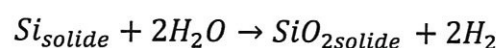


Dans ce type de procédé, la croissance de l'oxyde est lente, permettant à l'oxyde d'acquérir de très bonnes propriétés électroniques avec très peu de défauts actifs à l'interface Si/SiO₂.

L'oxydation thermique sèche est la meilleure méthode pour obtenir des couches minces d'oxyde de silicium de bonne qualité et de très bonnes propriétés électroniques utilisées en tant qu'oxyde de grille des transistors MOS .

1.2.2.2. Oxydation humide

Le même procédé expérimental est utilisé avec de la vapeur d'eau comme espèce oxydante (H₂O). Le flux de vapeur est généré à pression atmosphérique grâce à une bouteille d'eau hautement pure (l'eau pyrogénique peut aussi être utilisée). L'oxydation se fait sous atmosphère humide suivant la réaction :



L'oxydation est plus rapide que dans le procédé sous atmosphère sèche, créant des oxydes avec plus de défauts électriques. De là, les oxydes obtenus sont utilisés en tant qu'oxydes épais (quelques milliers d'Å) de masquage ou d'isolation.

I.3. Modèles d'oxydation

Les mécanismes de l'oxydation du silicium ont fait l'objet de nombreuses études. A ce jour, les mécanismes et modèles proposés donnent une bonne description de l'oxydation humide du silicium. Il en est de même pour l'oxydation sous oxygène si les temps d'oxydation sont relativement long (épaisseur d'oxyde $>1000\text{Å}$).

Pour les oxydations de faibles durée (épaisseur d'oxyde $\ll 1000\text{Å}$), la situation est beaucoup plus compliquée et aucune des explications fournies ne s'avère totalement convaincante. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le taux d'oxydation accru que présentent les oxydes minces :

- Des modèles basés sur un effet de charge d'espace, où l'origine de l'accroissement serait de nature électrochimique [4,5].
- Des modèles basés sur une évolution de la structure de l'oxyde, qui conduit à un accroissement du nombre d'espèces oxydante [6,7].
- des modèles basés sur l'influence des contraintes dans l'oxyde qui conduit à un accroissement de la diffusivité de l'espèce oxydante [8,9].

Et enfin, des modèles postulant que l'accroissement de solubilité de l'oxydant dans l'oxyde provient de fortes concentration de O_2 , qui dépasse ainsi sa solubilité solide limite.

Ces quatre groupes de modèles ont été analysés par différent auteurs. Mais de ces analyses il ressort, semble-t-il, qu'aucun des modèles n'a pu décrire l'ensemble des résultats obtenus sous des conditions expérimentales assez diverses [9,10]. Ce qui laisse aujourd'hui encore la voix ouverte pour des modélisations beaucoup plus précises et/ou complètes.

Dans ce qui suit nous nous limiterons à considérer les modèles les plus simple et qui permettent, par leurs expressions analytiques et par les grands types de

phénomènes qu'ils considèrent, d'approcher les mécanismes mis en jeu dans les oxydations relativement longues.

I.3.1. Modèle de base de l'oxydation du silicium

L'oxydation d'un matériau est un processus physicochimique qui fait intervenir trois étapes successives :

- La diffusion de l'espèce oxydante (atome ou molécule) jusqu'à la surface du matériau puis,
- La réaction entre cette espèce et les atomes de la surface du matériau.

Dans l'oxydation thermique du silicium, l'échantillon est placé dans un gaz oxydant : l'étape 1 correspond à la diffusion de l'espèce oxydante dans l'oxyde de silicium déjà formé.

I.3.1.1. Modèle de Deal et Grove

Dans les années 1960, Deal et Grove ont développé un modèle décrivant l'oxydation thermique du silicium pour une géométrie unidimensionnelle représentée sur la Figure I.6. [11-13].

Le modèle de Deal et Grove suppose que l'oxydation ne fait intervenir qu'une espèce oxydante, que cette espèce oxydante a une diffusion homogène dans l'oxyde, et qu'un seul type de réaction de surface se produit. Ils ont ainsi montré, en 1956, que l'oxydation peut être rigoureusement exprimée par une équation, appelée : loi linéaire-parabolique.

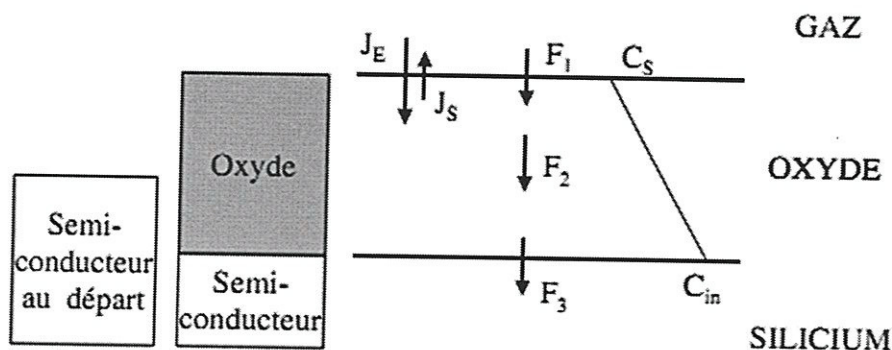


Figure I.6 : Modèle de Deal et Grove pour l'oxydation thermique [1].

Ce modèle considère qu'en présence d'une couche de SiO_2 à la surface d'un substrat de silicium, les molécules d' O_2 , agents oxydants provenant de la phase gazeuse, diffusent à travers la couche d'oxyde déjà présente en direction de l'interface Si/SiO_2 pour que la réaction d'oxydation y ait lieu.

Pour pouvoir appliquer à l'oxydation thermique l'équation de transport, les flux nets des trois domaines doivent être connus.

a) Le flux à l'interface Gaz/Oxyde, F_1

Les espèces mobiles proviennent de l'extérieur de la couche d'oxyde et pénètrent dans celle-ci. Le flux net F_1 à l'interface représente le transport des agents oxydants du gaz vers la surface de l'oxyde et est déterminé par le flux entrant J_E et par le flux sortant J_S tel que :

$$F_1 = J_E - J_S \quad (I.1)$$

J_S , est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante dans l'oxyde C_S .

$$J_S = hC_S \quad (I.2)$$

Pour déterminer le flux entrant J_E , il faut connaître la limite de solubilité, i.e. la concentration maximale de gaz dissout dans le matériau une fois l'équilibre atteint.

A l'équilibre, l'oxydation stoppe : $F_1 = 0$

$$0 = J_E - hC^* \text{ soit } J_E = hC^* \quad (I.3)$$

Avec, $C_S = C^*$ la limite de solubilité.

D'où l'expression du flux net F_1 :

$$F_1 = h(C^* - C_S) \quad (I.4)$$

Avec, h = le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse. C_s est la concentration de l'espèce oxydante dans l'oxyde, C^* représente la concentration du gaz qui contient l'espèce oxydante.

b) Le flux net dans l'oxyde, F_2

Les molécules d' O_2 diffusent à travers la couche d'oxyde vers l'interface Si/SiO₂, la diffusion se fait alors suivant la première loi de Fick :

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I.5)$$

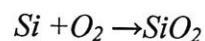
Ce modèle considère $\frac{\partial C}{\partial x}$ une constante, car il se place dans le cas d'un flux conservatif dans le sens où il n'y a pas d'accumulation de l'espèce mobile dans l'oxyde. Le flux net F_2 peut être exprimé par la valeur des concentrations aux deux interfaces :

$$F_2 = D \frac{C_s - C_{in}}{x} \quad (I.6)$$

Avec, C_{in} est la concentration de l'espèce oxydante à l'interface Oxyde/Silicium et D est le coefficient effectif de l'espèce oxydante représentant la facilité des molécules d' O_2 à bouger (dépendant du temps), x définit l'épaisseur d'oxyde initial et C_s représente la concentration équivalente à la surface.

c) Le flux net à l'interface Si/SiO₂, F_3

A cette interface, il y a réaction chimique entre les molécules d' O_2 arrivant sur le substrat et les atomes de silicium du substrat pour former le SiO₂.



La concentration des espèces oxydantes O_2 à l'interface paramètre alors cette réaction par la constante de réaction K_r entre les espèces oxydantes et le silicium :

$$F_3 = K_r C_{in} \quad (I.7)$$

I.3.1.2. Equation de transport

Le modèle de Deal et Grove considère un apport continu régulier en espèces oxydantes, c'est-à-dire un régime stationnaire ou constant. Dans ce cas de là, tous les flux sont égaux et le flux des molécules d'O₂ atteignant la surface de l'oxyde est égal au flux en jeu dans la réaction à l'interface. La cinétique d'oxydation est gouvernée à la fois par la diffusion et la réaction des agents oxydants.

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad (I.8)$$

$$F = h(C^* - C_S) = D \frac{C_S - C_{in}}{X} = K_r C_{in} \quad (I.9)$$

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{in} = \frac{C^*}{1 + \frac{K_r}{h} + \frac{K_r X}{D}} \\ C_S = \frac{(1 + K_r X) C^*}{1 + \frac{K_r}{h} + \frac{K_r X}{D}} \end{array} \right. \quad (I.10)$$

$$(I.11)$$

Si, $h \gg K_r$, $C_S \sim C^*$

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \frac{K_r C^*}{1 + \frac{K_r}{h} + \frac{K_r X}{D}} = \frac{C^*}{\frac{1}{K_r} + \frac{1}{h} + \frac{X}{D}} \\ \frac{1}{K_r} + \frac{1}{h} = \frac{1}{K_e} \end{array} \right. \quad (I.12)$$

Si, $h \gg K_r$, $K_e \sim K_r$

Les simplifications sont faites en négligeant F_1 , cette dernière représente une très bonne approximation. La combinaison (I.7) et (I.10), nous donne l'équation (I.13) et N représente le nombre d'atomes / unité de volume:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{C^*}{\left(\frac{1}{K_e} + \frac{X}{D}\right)N} \quad (I.13)$$

Soit par intégration :

$$X^2 + \frac{2D}{K_e}X = \frac{2D}{K_e}C^*t + cte \quad (I.14)$$

En utilisant les conditions aux limites $X = X_0$ à $t=0$,

$$X^2 + \frac{2D}{K_e}X = \frac{2D}{N}C^*t + X_0^2 + \frac{2D}{K_e}X \quad (I.15)$$

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad (I.16)$$

Avec : $A = 2\frac{D}{K_e}$, pour l'aspect réactionnel du modèle.

$B = 2\frac{D}{N}C^*$, pour l'aspect diffusionnel du modèle.

Et, $\tau = \frac{X_0^2 + AX_0}{B}$, pour les conditions initiales considérées dans le modèle. τ , est un décalage temporel déterminé par l'épaisseur d'oxyde initiale X_0 .

B/A et B désignent respectivement les constantes linéaire et parabolique. B/A , B et t sont des paramètres empiriques.

La solution se formule :

$$X(t) = \frac{A}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B}} - 1 \right\} \quad (I.17)$$

C'est l'expression de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps, c'est-à-dire la cinétique d'oxydation.

I.3.1.3. Le régime linéaire-parabolique

L'équation de $X(t)$ peut être aisément simplifiée en se plaçant aux valeurs les plus basses et les plus hautes du temps d'oxydation. Deux régimes bien distincts apparaissent :

➤ Pour des temps courts d'oxydation :

$$(t + \tau) \ll \frac{A^2}{4B} \quad \Longrightarrow \quad X(t) = \frac{B}{A}(t + \tau)$$

Le régime d'oxydation est alors linéaire. L'oxydation est limitée pour les temps courts par les réactions qui se passent à l'interface $\frac{B}{A} = \frac{C^*K_e}{N}$ (contrôlée par la constante de réaction K_r et par la solubilité C^*). L'épaisseur d'oxydation varie linéairement en fonction du temps.

➤ Pour des temps longs d'oxydation, à l'inverse :

$$(t + \tau) \gg \frac{A^2}{4B} \text{ et } t \gg \tau \quad \Longrightarrow \quad X(t) = \sqrt{Bt}$$

Le régime d'oxydation est parabolique. Ici $B = \frac{2DC^*}{N}$, l'oxydation est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde, l'épaisseur varie donc de manière parabolique avec le temps. La croissance de l'oxyde est gênée quand l'épaisseur d'oxyde augmente. Les molécules d' O_2 ont effectivement une plus grande distance à parcourir pour atteindre l'interface au fur et à mesure de la formation de l'oxyde.

Les constantes du taux B et B/A ont la signification physique (diffusion de l'oxydant et taux de la réaction de l'interface respectivement) et sont donnés par les formules suivantes.

$$\left\{ \begin{array}{l} B = C_1 \exp(-E_1/KT) \\ \frac{B}{A} = C_2 \exp(-E_2/KT) \end{array} \right. \quad (I.18)$$

Ce modèle malgré des limites non négligeables est le plus répandu et est connu aussi sous le nom rassemblant les deux régimes différents « Modèle Linéaire-Parabolique ».

I.3.1.4. Les limites du modèle de Deal et Grove

Le modèle de Deal et Grove reproduit correctement les résultats expérimentaux pour l'oxydation sèche, pour les films d'épaisseur supérieure à 30 nm et ne prédit pas de manière fiable les résultats pour la croissance des films ultra fins (< 3 nm) [14 ,15]; Deal et Grove donnent eux-mêmes les limites de leur propre modèle.

I.3.1.4. 1. Le « Régime rapide d'oxydation initial »

Le modèle de Deal et Grove, en atmosphère sèche, ne rend pas compte du régime initial anormalement rapide supposé linéaire par le modèle. C'est le régime de « fast initial oxidation regime », c'est-à-dire de « suroxydation » illustré sur la Figure I.7. Effectivement pour les premiers pas de la croissance, soit pour les premières centaines d'Angströms, un décalage existe entre les résultats prédits par le modèle de Deal et Grove et les résultats expérimentaux.

Pour contourner cette suroxydation, le modèle de Deal et Grove impose son propre décalage : la simulation démarre uniquement après la formation de quelques couches d'oxyde : un décalage en temps τ est pris en compte, impliquant une épaisseur d'oxyde initiale (à $t = 0$, $X = X_0$).

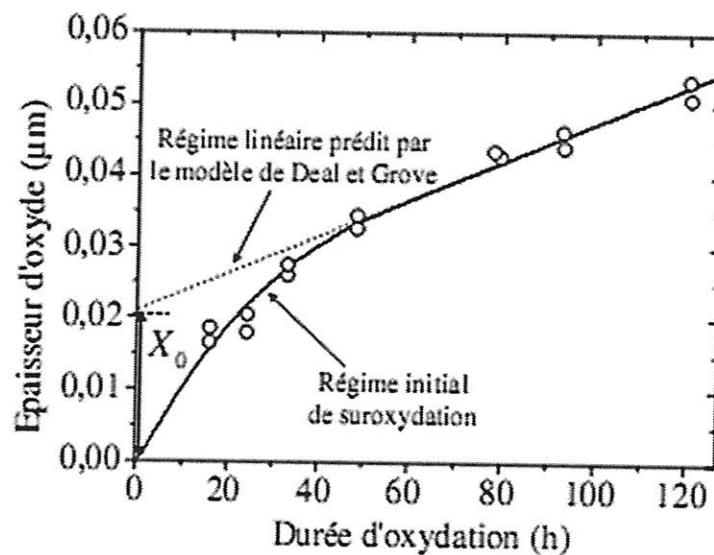


Figure I. 7: Illustration de la suroxydation par étude des cinétiques de croissance d'un film fin d'oxyde de silicium [4] (Les ronds blancs représentent les points expérimentaux).

I.3.1.4. 2. L' « Etat équilibré »

Le modèle de Deal et Grove n'existe que par l'utilisation d'approximations. L'une des plus embarrassantes quant au régime initial d'oxydation, est celle de l'introduction d'un régime permanent d'oxydation, le « Steady State ».

Cette approximation permet aux créateurs du modèle d'écrire l'égalité des flux, mais également l'expression du flux $F_2(\partial c/\partial t = cste)$. En réalité, il en va autrement [16]: en toute rigueur l'égalité des flux n'est alors plus valable ! La couche d'oxyde initiale X_0 dépend elle aussi du temps et par suite, l'expression du flux F_2 dépend du temps. Comment proposer une telle approximation, quand le régime initial de suroxydation est déjà un obstacle.

I.3.2. Modèle analytique de Han et Helms

Sans qu'ils soient trop explicites sur la nature et le type des espèces oxydantes réellement mises en jeu, Han et Helms [13] ont introduit la notion d'un régime d'oxydation parallèle dû à la présence de deux types d'espèces oxydantes diffusante dans l'oxyde. Cette hypothèse amène l'expression du taux globale d'oxydation à représenter la somme des taux impliqués par les espèces oxydantes indépendamment l'une de l'autre, soit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B_1}{2X+A_1} + \frac{B_2}{2X+A_2} \quad (I.19)$$

L'intégration de l'équation (I.19), en supposant une épaisseur initiale égale à X_0 pour $t=0$, conduit à l'expression suivante de la cinétique d'oxydation :

$$X^2 - X_0^2 + C(X - X_0) + G \cdot \log \left[\frac{2EX+F}{2EX_0+F} \right] = Et \quad (I.20)$$

Avec,

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{A_1 B_1 + A_2 B_2}{B_1 + B_2} \\ E = B_1 + B_2 \\ F = A_1 B_2 + A_2 B_1 \\ G = \frac{B_1 B_2 (A_1 - A_2)^2}{2(B_1 + B_2)} \end{array} \right. \quad (I.21)$$

On notera que, dans le cas limite des couches épaisses, l'équation (I.21) prend une forme proche de la forme linéaire-parabolique de Deal et Grove, avec :

$$X^2 - (X_0)^2 \simeq (B_1 + B_2).t \quad (I.22)$$

La somme de B_1 et B_2 représente la constante parabolique (B). Dans le cas opposé de couches minces, les termes linéaire parabolique de (I.20) se combinent pour décrire le régime rapide initial d'oxydation.

Pour modéliser les différents résultats de la littérature sur le silicium monocristallin, Han et Helms ont pris la constante A_1 égale à zéro et supposé des épaisseurs d'oxyde $X > 10 \text{ \AA}$, les valeurs des autres paramètres du modèle sont alors résumées dans le tableau I.1 :

	< 100 >	< 111 >
$A_1(\text{\AA}^2)$	0	0
$B_1(\text{\AA}^2/\text{min})$	$6.5 \cdot 10^{11} \exp(-2.2 \text{ ev}/KT)$	$6.5 \cdot 10^{11} \exp(-2.2 \text{ ev}/KT)$
$B_2(\text{\AA}^2/\text{min})$	$2.6 \cdot 10^{10} \exp(-1.6 \text{ ev}/KT)$	$2.6 \cdot 10^{10} \exp(-1.6 \text{ ev}/KT)$
$\frac{B_2}{A_2} \text{ \AA}^3/\text{min}$	$2.6 \cdot 10^8 \exp(-1.9 \text{ ev}/KT)$	$8.3 \cdot 10^8 \exp(-1.9 \text{ ev}/KT)$

Tableau I.1 : Valeur des constantes du modèle Han et Helms [17].

Dans la pratique, ce modèle permet une très bonne description du taux d'oxydation pour un large domaine de temps. Il est à remarquer que les mécanismes

d'oxydation exploités par ce modèle aboutissent à conclure que le taux d'oxydation décrivant la cinétique de croissance des couches très minces suit une loi parabolique.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la cinétique d'oxydation et les différents modèles décrivant le processus d'oxydation, en particulier on s'est intéressé au modèle de Deal et Grove et le modèle de Han et Helms.



Chapitre II : Caractérisation

II.1. Introduction

Il existe une variété de méthodes de caractérisation des films minces de différents types : électrique, optique, structurale, physicochimique, etc. Dans ce travail nous avons utilisé deux types d'analyse : structurale et électrique. L'analyse structurale est réalisée via la diffraction par rayons X ; pour l'analyse électrique, nous avons mesuré la résistivité par la méthode de quatre pointes.

II.2. la méthode des quatre pointes

La mesure de la résistivité d'un film permet de caractériser ses qualités conductrices. C'est par la méthode classique des quatre pointes en ligne régulièrement espacés que les mesures sont effectuées par une source de courant 6220-KEITHLY et un nano voltmètre 2182A-KEITHLY disponible dans le laboratoire de l'université de Jijel. La figure (II-1) montre une photo du montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes.

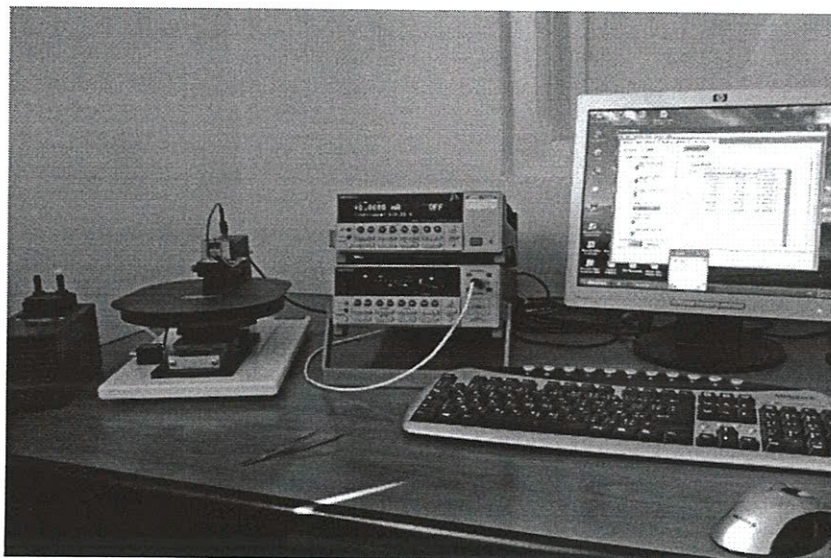


Figure II.1 : Photo du montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes.

Le principe de cette méthode est simple et est schématisé sur la figure (II-1), il s'agit de faire passer un courant continu I entre les deux pointes externes à l'aide d'une source de courant et mesurer la tension résultante entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre.

Pour mieux expliquer la procédure de mesure, nous donnerons le montage expérimental de la méthode utilisée. Dans notre cas, nous avons utilisé une source de courant et un multimètre digital comme voltmètre dont les précisions respectives sont de l'ordre de 10^{-3} mA et 10^{-3} mV.

On distingue :

- Testeur à quatre pointes en lignes.
- Source de courant (courant compris entre ± 10 nA et ± 100 mA) connecté aux deux pointes externes.
- Voltmètre numérique connecté aux deux pointes internes.

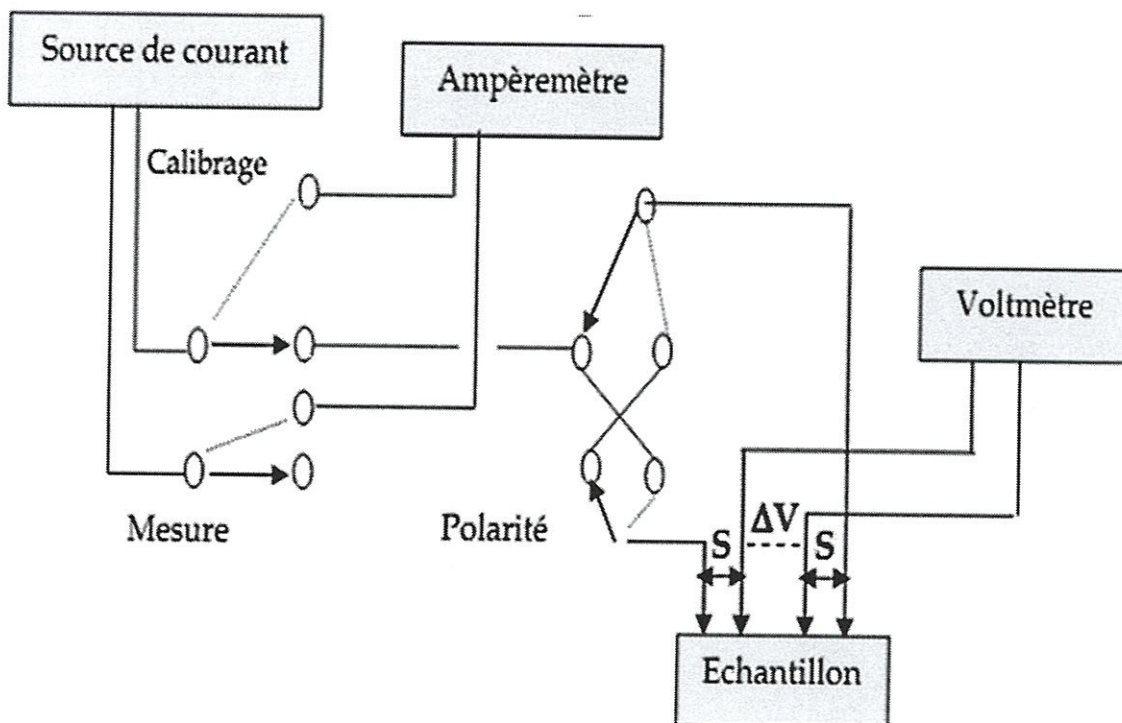


Figure. II.2 : Montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes [18].

La mesure de la tension, nous a permis de mesurer plusieurs grandeurs en se basant sur les hypothèses suivantes [18] :

- Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S.
- L'épaisseur de la couche e est très inférieure à la distance entre les pointes S.
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointes échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

On considère que l'échantillon est bidimensionnel, les équipotentielles du courant injecté en I sont cylindriques (couche isolé de substrat et $e \ll S$).

II. 2.1. Présentation de la technique

Une des caractéristiques d'un semi-conducteur est sa résistance carrée R_{\square} (en Ω/\square) qui correspond à la résistance de la couche active. . La résistance carrée fait intervenir des paramètres variant dans des directions opposées, c'est le cas de la mobilité qui diminue lorsque la concentration de porteurs augmente.

La technique conventionnelle utilisée pour la mesure de résistance carrée est la technique dite des quatre pointes. Le principe est le suivant : Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la résistivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes. Le principe de base peut être représenté selon la figure (II.3) suivant :

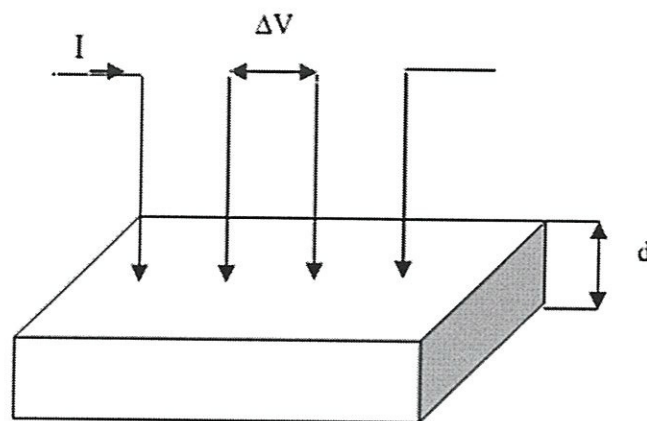


Figure II.3 : Schéma de principe de la méthode des quatre pointes [19].

$$\frac{\Delta V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (II.1)$$

Avec K, étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Et le rapport ρ/e ($e=d$) caractérise la couche, on le note (R_{\square} exprimé en ohm). On a alors :

$$\frac{\Delta V}{I} = KR_{\square} \quad (II.2)$$

Le coefficient K peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour quatre pointes alignées équidistantes sur une couche sans limites est donnée par la formule suivante :

$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (II.3)$$

La résistance carrée R_{\square} est donnée par la relation suivante [19] :

$$R_{\square} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (II.4)$$

On a :

$$R_{\square} = 4,53 \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (II.5)$$

II. 2.1.1. Différentes configurations de résistivité

La méthode utilisée pour mesurer la résistivité électrique sur des films minces est celle des quatre pointes ou méthode de Van der Pauw. Il faut placer les quatre pointes près des bords de la couche à caractériser. On utilise trois types de configuration qui dépendent essentiellement de la forme géométrique de l'échantillon:

- La configuration "normale" où l'échantillon a une forme parallépipédique, c'est-à-dire une distribution uniforme du courant par des équipotentielles perpendiculaires à un plan (figure II.4).

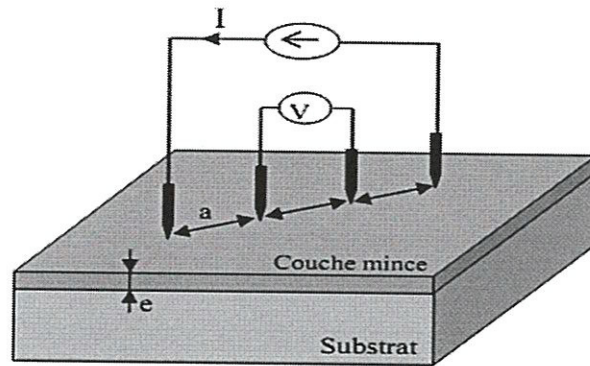


Fig. II.4 : Configuration normale de la méthode quatre points [20].

La résistivité est donnée par la relation suivant :

$$\rho = e \cdot R_{\square} = 4,53 \cdot e \cdot \frac{\Delta V}{I} \tag{II.6}$$

- La configuration “Van der Pauw” dans le cas où le matériau à étudier se présente sous forme d’une plaquette ou pastille avec deux faces parallèles et une épaisseur petite par rapport aux autres dimensions (figure II.5).

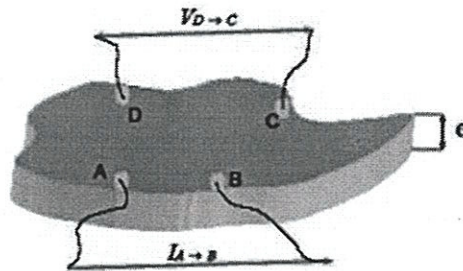


Figure. II. 5 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw [21].

Van Der Pauw, a démontré dans ses travaux la relation suivante :

$$e \frac{\pi \cdot e R_1}{\rho} + e \frac{\pi \cdot e R_2}{\rho} = I \tag{II.7}$$

La solution de cette équation est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{\pi \cdot e}{\ln 2} \times \frac{(R_1 + R_2)}{2} \times f \frac{(R_1)}{(R_2)} \tag{II.8}$$

Où, $R_1 = U_{43}/I_{12}$ et $R_2 = U_{41}/I_{23}$ et $f(R_1/R_2)$ est un facteur de forme directement lié à la répartition des contacts.

• La configuration “couches minces” dans le cas où les couches minces, comme son nom l’indique, ont de faibles épaisseurs de l’ordre d’une centaine de nanomètre et on admet donc que les lignes de courant sont parallèles à la surface (figure II.6).

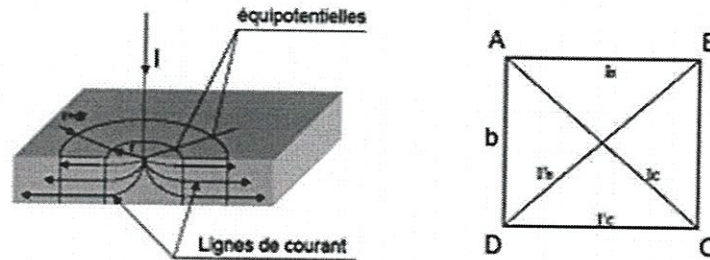


Figure. II.6 : Configuration couche mince.

Dans ce cas la résistivité électrique est donnée par la formule suivante :

$$\rho = 4\pi e(R_{BC} + R'_{BC}) * Ln \frac{l'_c I_B}{l'_B I_c} \quad (II.9)$$

II .3.Analyse structurale : diffraction des rayons X

IL existe plusieurs techniques d’analyses et de caractérisations des couches minces selon l’objectif visé, comme par exemple la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), etc....

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de détermination de structure cristallographique d’un matériau. La DRX examine la diffusion des rayons x après leur interaction avec les plans cristallographiques du matériau en question. Les RX incidents collisionnent avec les électrons causant ainsi des diffusions élastiques ou inélastiques. Aucune énergie n’est perdue au cours d’une collision élastique et par conséquent la longueur d’onde des RX diffusés est la même que celle des RX incidents et il ne se produit qu’un transfert de la quantité de mouvement.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne

s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace [22].

II. 3.1. Présentation de la technique

Un réseau cristallin est composé d'un empilement de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit par la figure (II.7) comporte des plans réticulaires noté (hkl) .

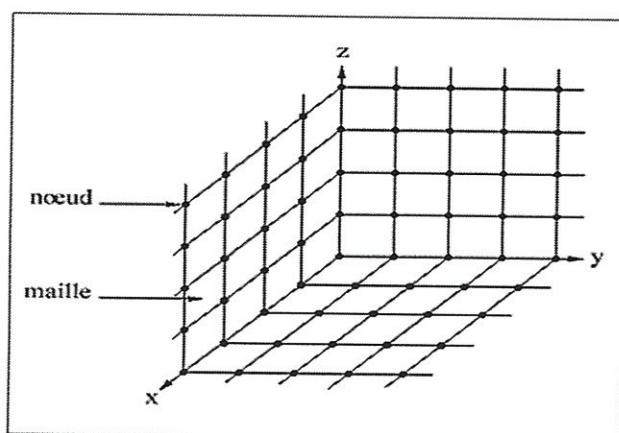


Figure. II. 7 : Organisation tri - périodique d'un cristal [22].

Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec de maxima d'interférence fins dits pic de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire.

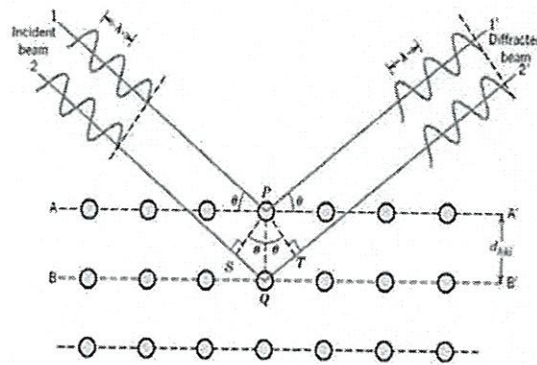


Figure. II. 8 : Principe de diffraction des rayons X [23].

La différence de marche entre les deux rayons, $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, doit être un multiple de longueur d'onde pour que l'interférence soit constructive. La loi de Bragg [24] est donc définie par la relation suivante :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{(hkl)} = n \lambda \quad (II.10)$$

Avec,

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- θ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de diffraction (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.

II.3.2. Principe

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure cristalline d'un matériau (cristallin ou polycristallin) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre $\theta - 2\theta$ automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur.

L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses uniformes de θ et de 2θ respectivement. Le dispositif expérimental (figure II .9) contient :

- une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- un cercle Goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- un détecteur.

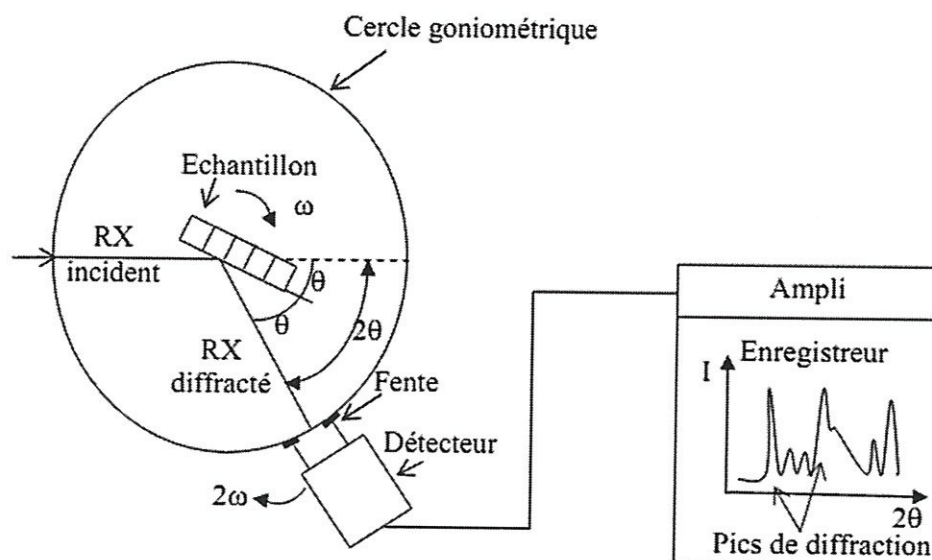


Figure. II.9 : Dispositif expérimental de la technique de la diffraction des rayons X [19].

Les rayons X résultent de l'impact des électrons émis par un filament chauffé, sur une pièce métallique, connue sous le nom de l'anticathode, après avoir été accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de KV.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV; Longueur d'onde d'environ 1.54 \AA). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller $\{hkl\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formant des pics correspondants aux raies de réflexion. La position des pics est donnée par l'angle 2θ

alors que leur aire mesurée au-dessus du fond continu proportionnel à l'intensité I . Voici ci-dessous un exemple de spectre.

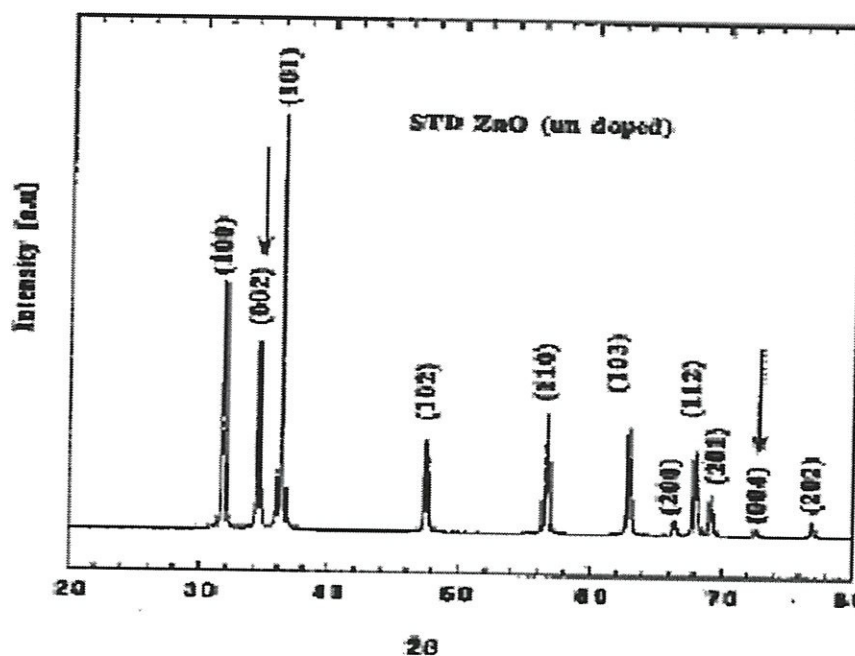


Figure. II.10 : Spectre de diffraction des rayons X par une poudre (ASTM 36-1451) [24].

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [25-26]:

- **La statistique de comptage :** elle est liée à la quantité de matière diffractant c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- **La taille des grains :** afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [27]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

II.3. 3. Propriétés des rayons X

Les rayons X appartiennent à la famille des ondes électromagnétiques et sont caractérisés par une faible longueur d'onde [28].

La faible longueur d'onde, et donc l'énergie élevée des rayons X, leur permet de traverser la matière qui absorbe ou réfléchit la lumière. Les rayons X sont cependant progressivement absorbés par la matière. L'absorption dépend du numéro atomique et de la densité de la matière, ainsi que de l'énergie des rayons X. L'énergie transportée étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, les rayons X de faible longueur d'onde ont un pouvoir de pénétration supérieur aux rayons X de longueur d'onde plus élevée.

Les rayons X peuvent être à l'origine du déplacement d'un électron vers une couche d'énergie supérieure (excitation) voir même de son expulsion de l'atome (ionisation).

L'énergie des rayons X nécessaire à l'ionisation d'un atome est supérieure à celle nécessaire à son excitation.

Enfin, les rayons X peuvent causer des dommages aux tissus vivants par l'intermédiaire de cette excitation ou ionisation. Les cellules atteintes sont endommagées ou tuées. Cette caractéristique est à l'origine d'un certain nombre de mesures à respecter en terme de santé humaine dont l'ensemble constitue ce qu'on appelle la "radioprotection".

II. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les deux méthodes de caractérisation utilisés dans ce travail pour connaître certaines propriétés électrique et structurale (résistivité et l'orientation cristallographique) de l'échantillon utilisé.

Chapitre III : simulation et interprétation des résultats

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus par simulation en utilisant le logiciel MATLAB, la simulation décrit la cinétique d'oxydation thermique en donnant la variation de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation et de la température d'oxydation, analysé en termes de loi linéaire-parabolique, en utilisant le modèle de Deal et Grove et modèle de Han et Helms.

Le travail consiste à effectuer une étude comparative de la cinétique d'oxydation en fonction des résultats obtenus dans les deux modèles. Les caractéristiques de chaque modèle sont présentées dans le tableau III.1.

Modèle	Nombre d'espèces oxydantes	Nature d'oxyde	Constantes paraboliques	Constantes linéaire
Deal et Grove (1965)	1	Homogène	B	B/A
Han et Helms (1986)	2	Homogène	B_1	$(B/A)_1$
			B_2	$(B/A)_2$

Tableau III.1: Constantes d'oxydation pour une oxydation sèche du Silicium [13].

Les paramètres B_1 , et $C_1 = (B/A)_1$ sont les constantes paraboliques et linéaires de taux pour les premières espèces d'oxydation respectivement, et pareillement, B_2 , et $C_2 = (B/A)_2$ sont les constantes paraboliques et linéaires de taux pour les deuxièmes espèces d'oxydation, respectivement.

III.2.Modélisation de Deal et Grove

Elle s'effectue en tenant compte de la diffusion de l'espèce oxydante jusqu'à la surface du matériau, puis la réaction entre cette espèce et les atomes de la surface du matériau.

a) Coefficient de diffusion

Le phénomène de diffusion de l'espèce oxydante est caractérisé par un coefficient appelé « coefficient de diffusion D ». Ce coefficient est associé à la constante parabolique B par la relation (III.1).

$$B = 2\alpha D \quad (\text{III.1})$$

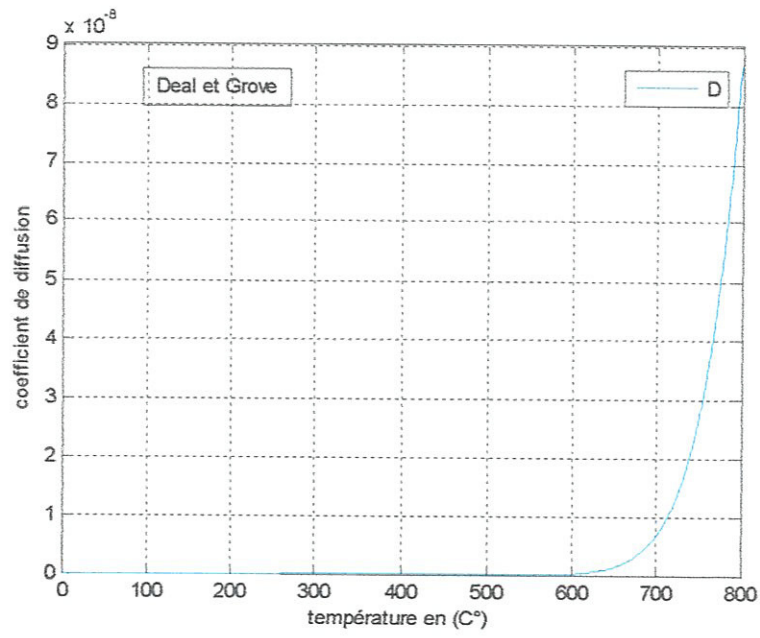
Avec, $\alpha = C^*/N$ dans lequel C^* la concentration des espèces oxydantes à l'équilibre et N est le nombre de molécules oxydantes par unité de volume de SiO_2 (N dépend de l'ambiance d'oxydation $= 2.35 \cdot 10^{22}$ atomes. cm^{-3} pour une oxydation sèche) [1]. Les paramètres de la constante parabolique B sont donnés par la relation (III.2), Et, illustrés dans le tableau III.2.

$$B = C_1 * \exp(-E_1/K * T) \quad (\text{III.2})$$

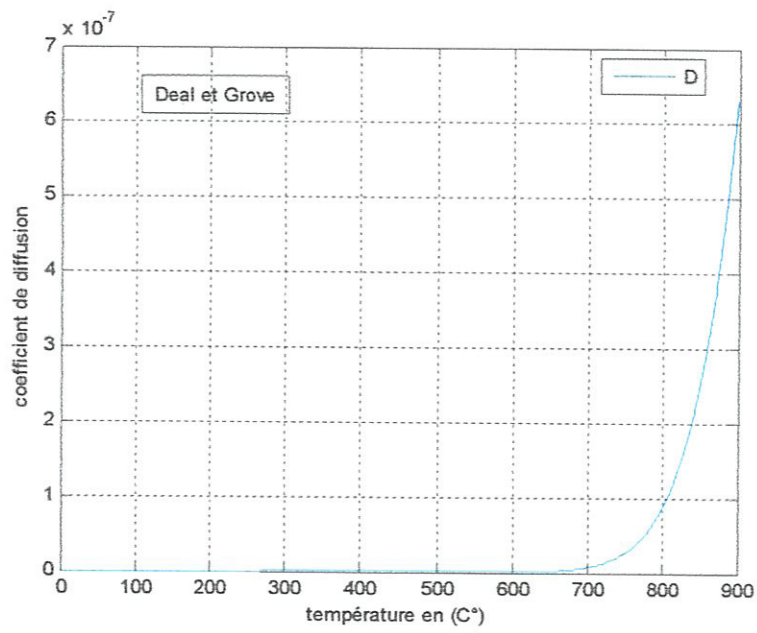
O_2 sèche	C_1	E_1
B	$7.72 \cdot 10^{10} A^2 hr^{-1}$	1.6 eV

Tableau III.2: Valeur de la constante parabolique (Deal et Grove) [15].

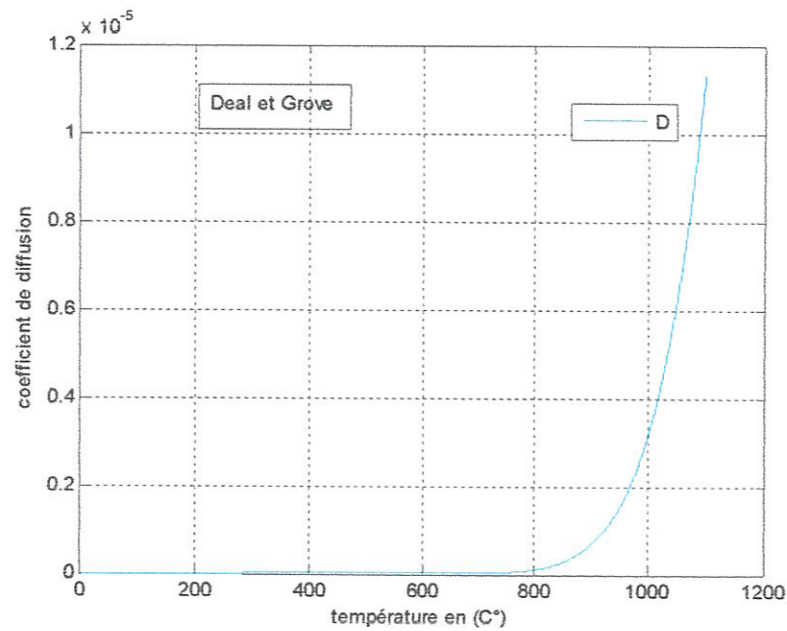
La figure III.1, présente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température :



(a)



(b)



(c)

Figure III. 1: Evolution du coefficient de diffusion pour différentes valeurs de la température : (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

b) Constante de réaction

De même la réaction entre l'espèce oxydante et les atomes de la surface du matériau est caractérisé par le coefficient appelé « constante de réaction K_r ». Cette constante est associée à la constante linéaire par la relation (III.3).

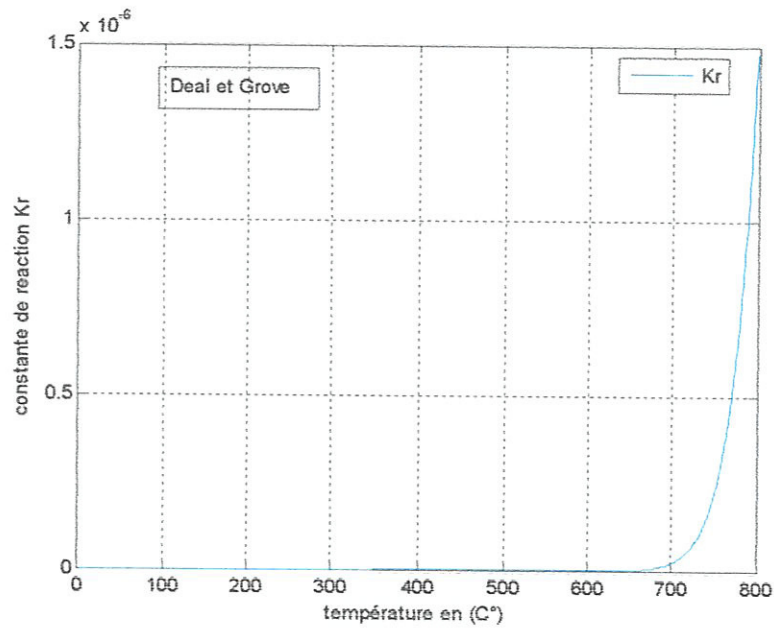
$$B/A = \frac{K_e}{N} C^* \quad (\text{III. 3})$$

Avec, $\frac{1}{K_e} = \frac{1}{h} + \frac{1}{K_r}$ dans lequel h représente le coefficient de transfert massif en phase gazeuse. Les paramètres de la constante linéaire B/A sont illustrés dans le tableau III.3.

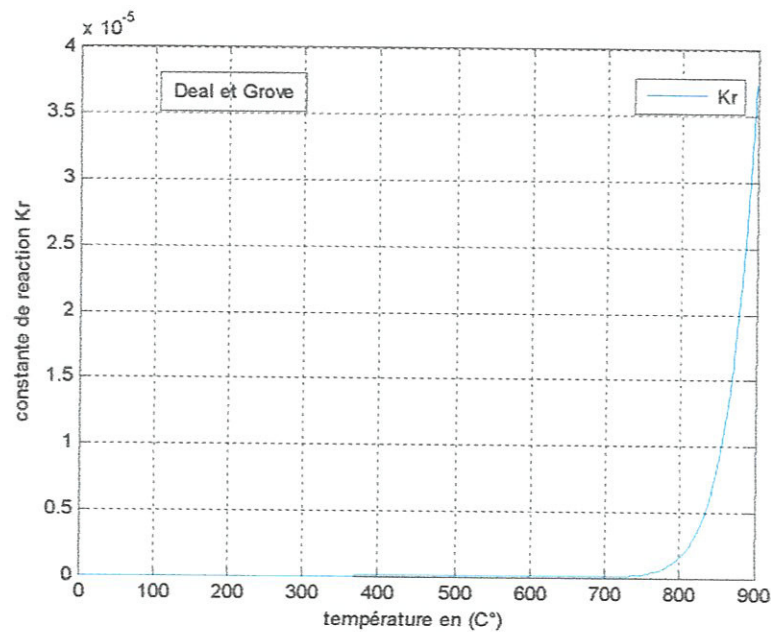
O_2 sèche	C_2	E_2
B/A	$6.23 \cdot 10^{10} A^\circ hr^{-1}$	2.0 ev

Tableau III.3 : Valeur de la constante linéaire (Deal et Grove) [15].

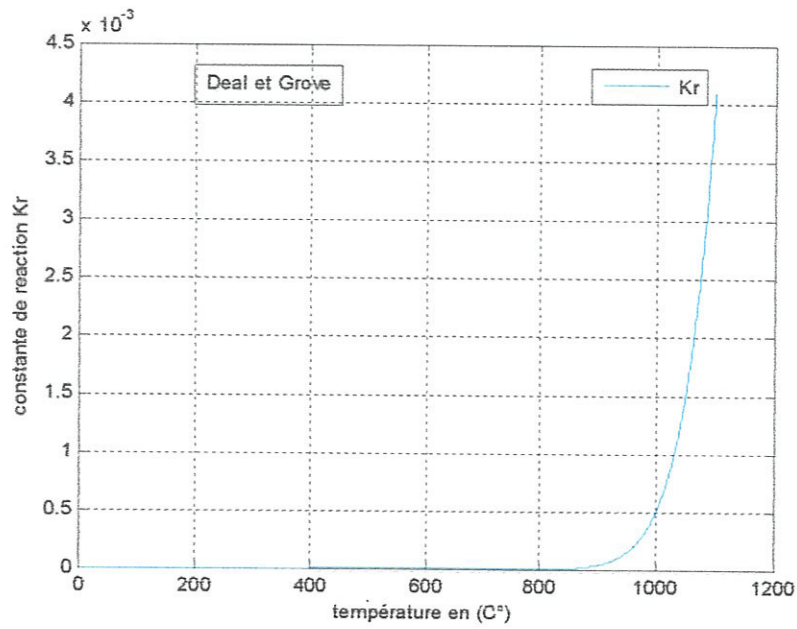
La figure III.2, présente l'évolution de la constante de réaction en fonction de la température :



(a)



(b)

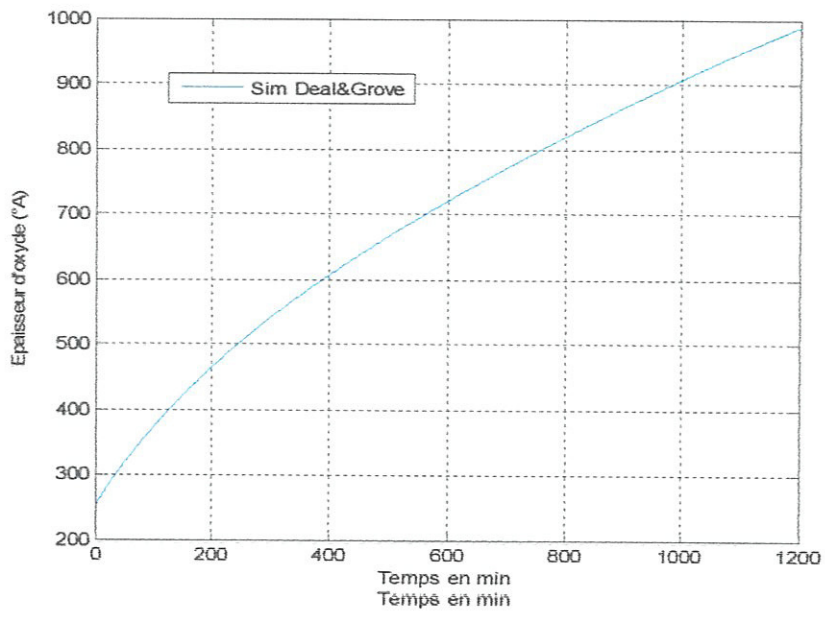


(c)

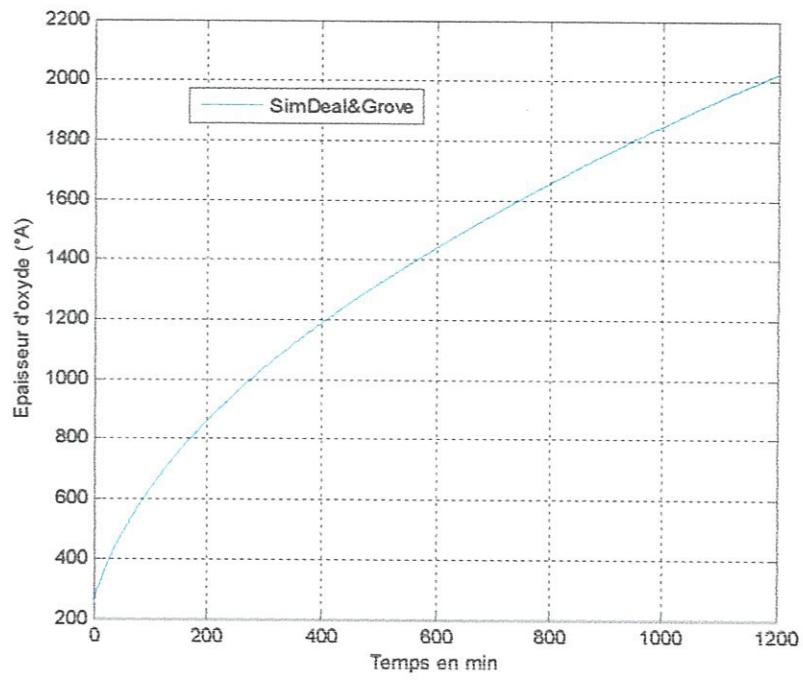
Figure III.2 : Evolution de la constante de réaction pour différentes valeurs de la température d'oxydation: (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

c) Epaisseur d'oxydation

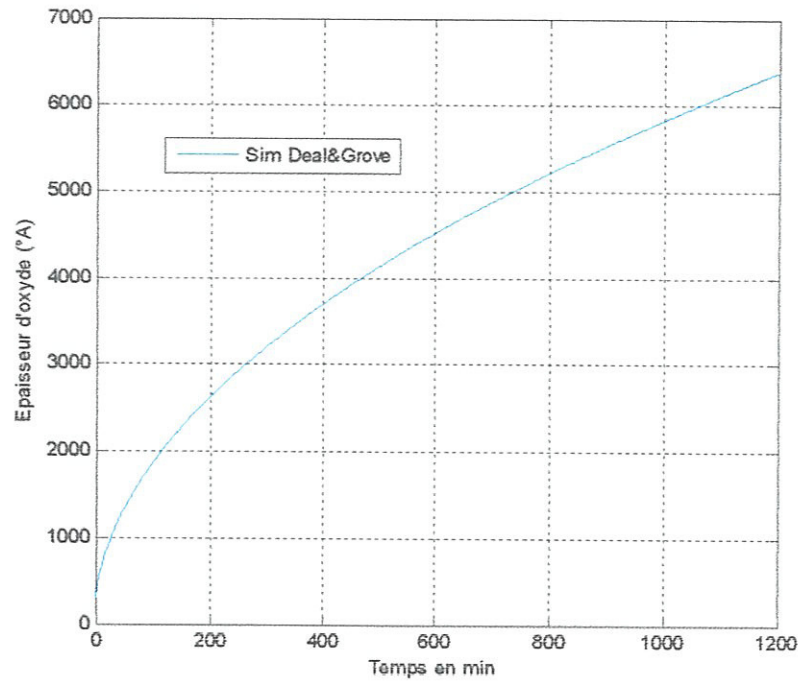
La figure III.3, présente la variation de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la température d'oxydation :



(a)



(b)



(c)

Figure III.3 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la température d'oxydation: (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

On remarque que, l'épaisseur d'oxyde est proportionnelle au temps et à la température d'oxydation, c'est-à-dire que l'épaisseur augmente en fonction de ces deux paramètres.

III.2. Modélisation de Han et Helms

Le modèle de Han et Helms est basé sur le concept du régime d'oxydation parallèle, décrit par la présence de deux espèces oxydante indépendantes dans l'oxyde. Cette hypothèse, rapporte une expression analytique globale du taux d'oxydation qui représente la somme des deux taux séparés, donnée par l'équation (I.19) décrite dans le premier chapitre.

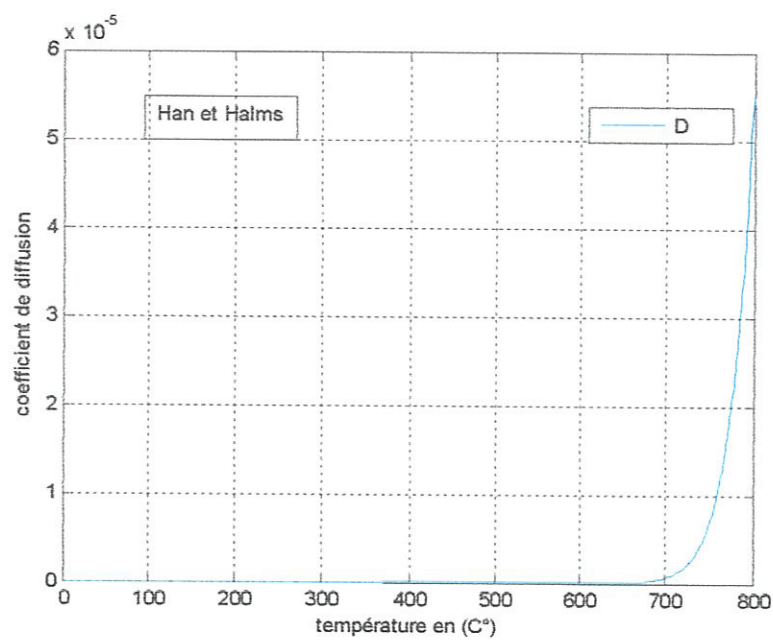
Les paramètres d'entrés utilisés pour modéliser le régime d'oxydation parallèle sont représenté dans le Tableau III.4.

A_1 (A°/min)	0
B_1 (A° ² /min)	$6.5 \cdot 10^{11} \exp(-2.2\text{ev}/KT)$
B_2 (A° ² /min)	$2.6 \cdot 10^{10} \exp(-1.6\text{ev}/KT)$
$\frac{B_2}{A_2}$ (A°/min)	$2.6 \cdot 10^8 \exp(-1.9\text{ev}/KT)$

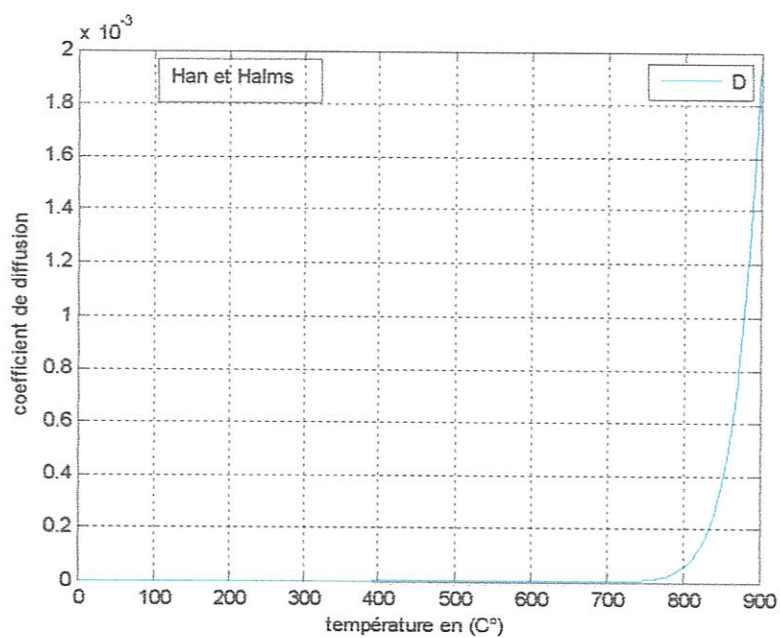
Tableau III.4 : Valeurs des constantes Han et Helms[17].

a) Coefficient de diffusion

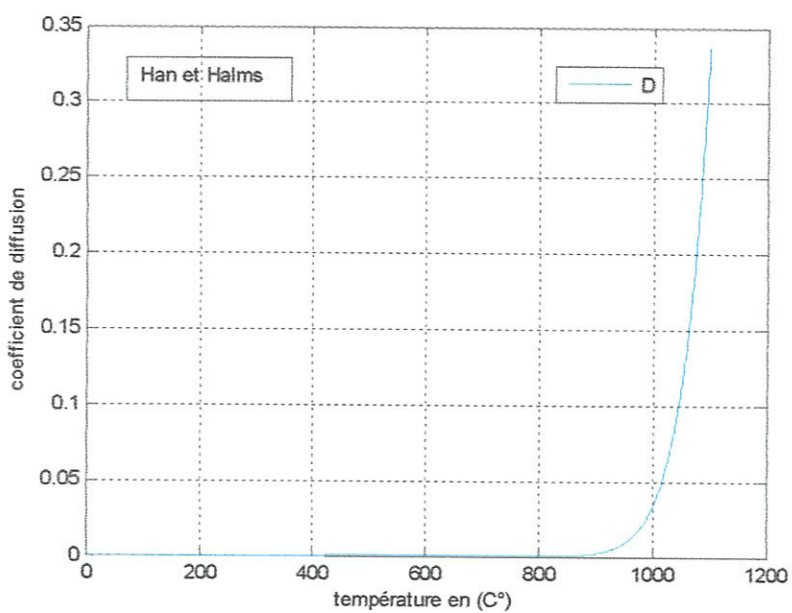
On utilisant la relation (III.1) qui relie le coefficient de diffusion avec les constantes parabolique B1 et B2 présentée dans le premier chapitre, on obtient les courbes suivantes :



(a)



(b)

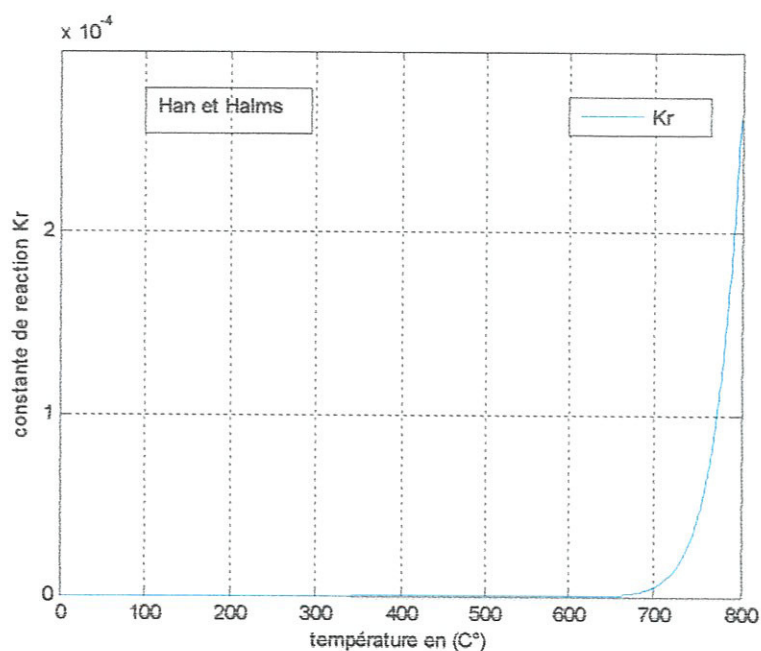


(c)

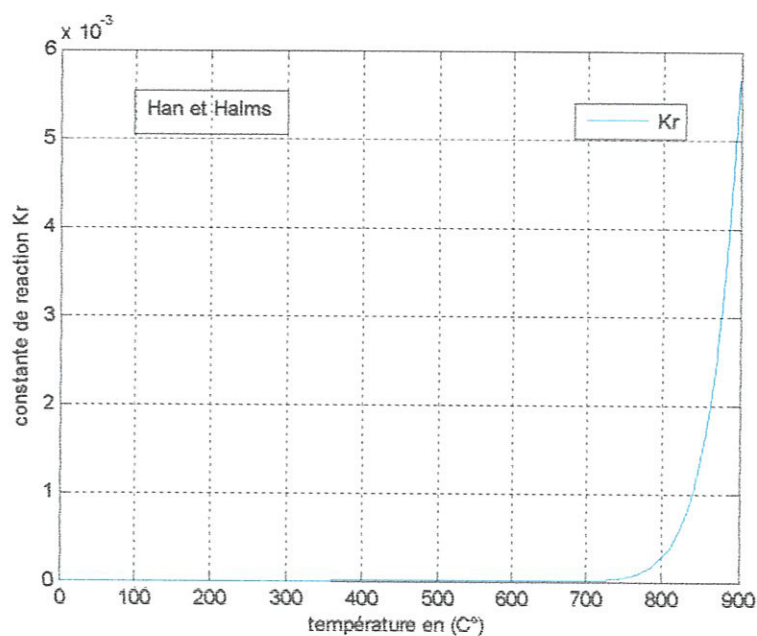
Figure III. 4: Evolution du coefficient de diffusion pour différentes valeurs de la température : (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

b) Constante de réaction

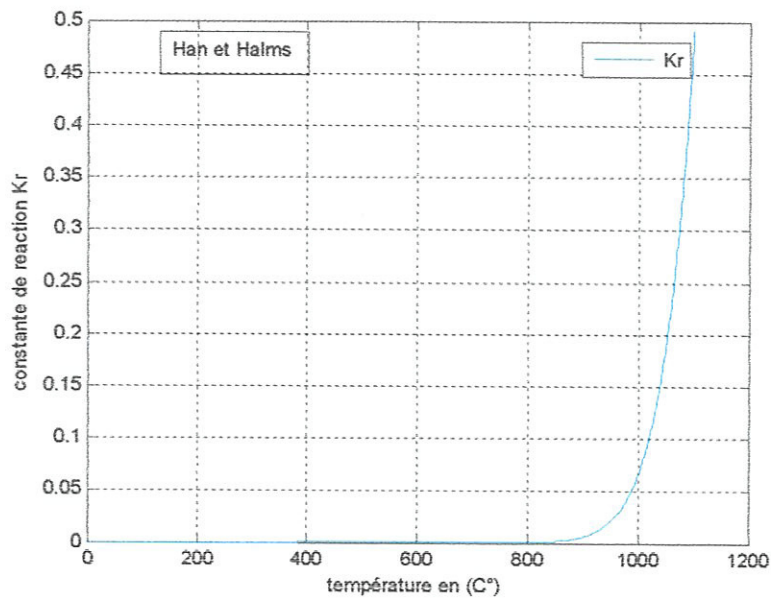
De même, l'utilisation de la relation (III.3) qui relie la constante de réaction avec la constante linéaire B/A ou (C2) présentée dans le deuxième chapitre, permet d'obtenir l'évolution de la constante de réaction donnée sur la figure III.5.



(a)



(b)

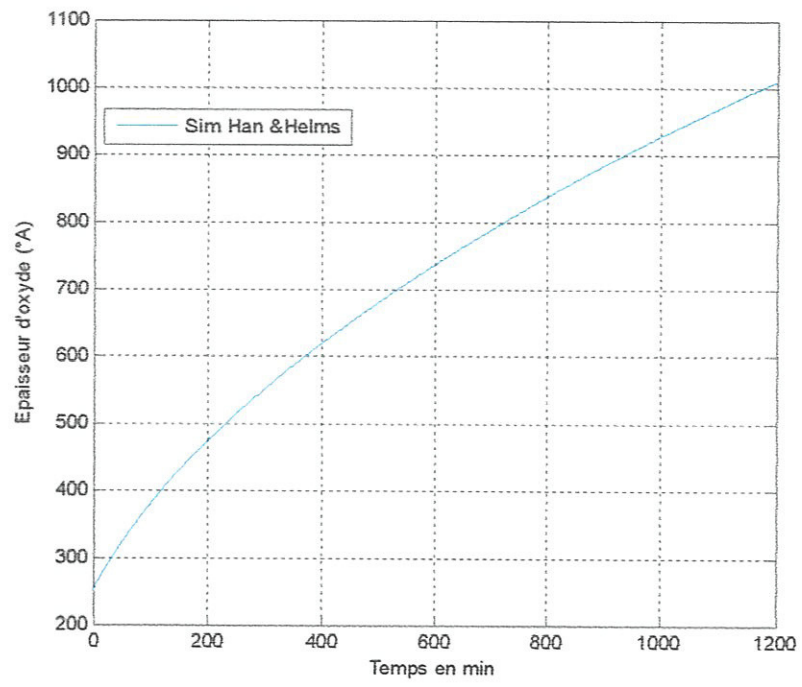


(c)

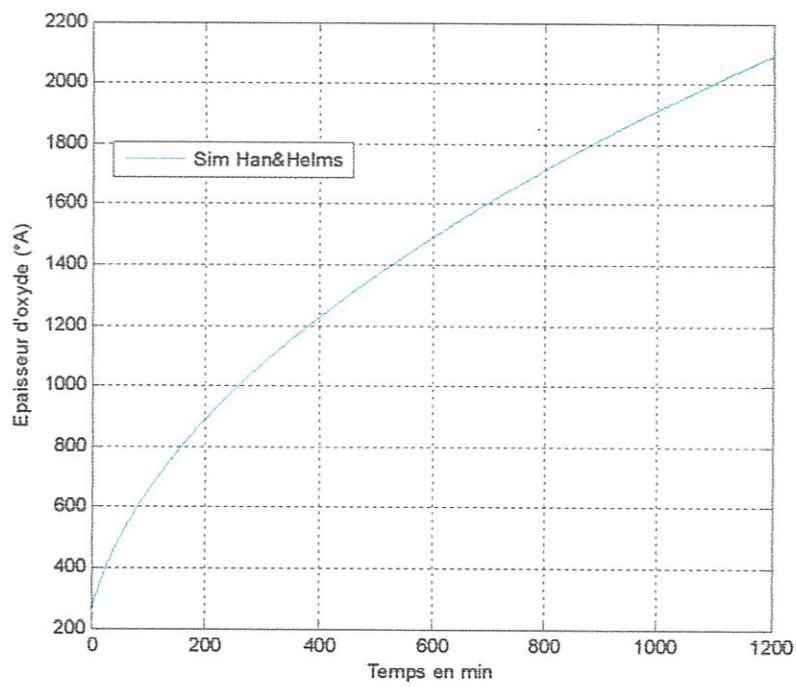
Figure III.5: Evolution de la constante de réaction pour différentes valeurs de la température d'oxydation: (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

c) Epaisseur d'oxydation

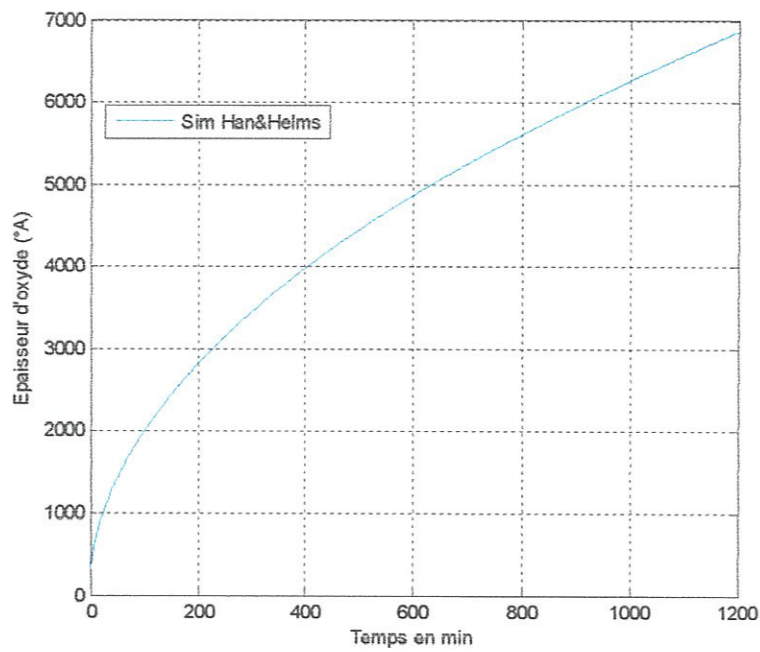
La cinétique de croissance de l'oxydation sèche selon le modèle de Han et Helms pour les températures suivantes : 800°C , 900°C , 1100°C ; est représentée sur la figure III.6.



(a)



(b)



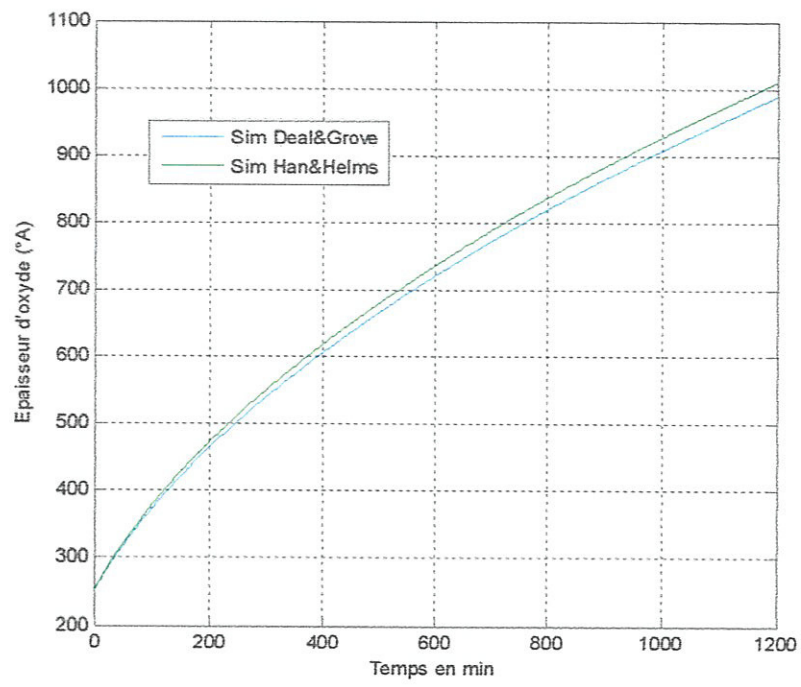
(c)

Figure III.6 : Evolution de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la température d'oxydation: (a) $T=800^{\circ}\text{C}$, (b) $T=900^{\circ}\text{C}$, (c) $T=1100^{\circ}\text{C}$.

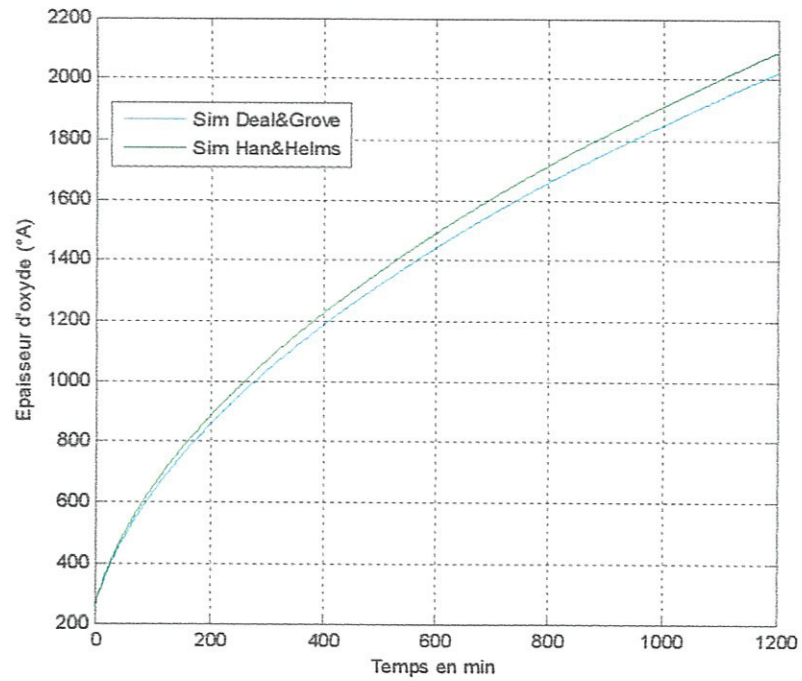
On remarque, le même phénomène remarqué précédemment pour Deal et Grove, d'après les courbes obtenues.

III.3. Comparaison de l'épaisseur d'oxyde D-G /H-H

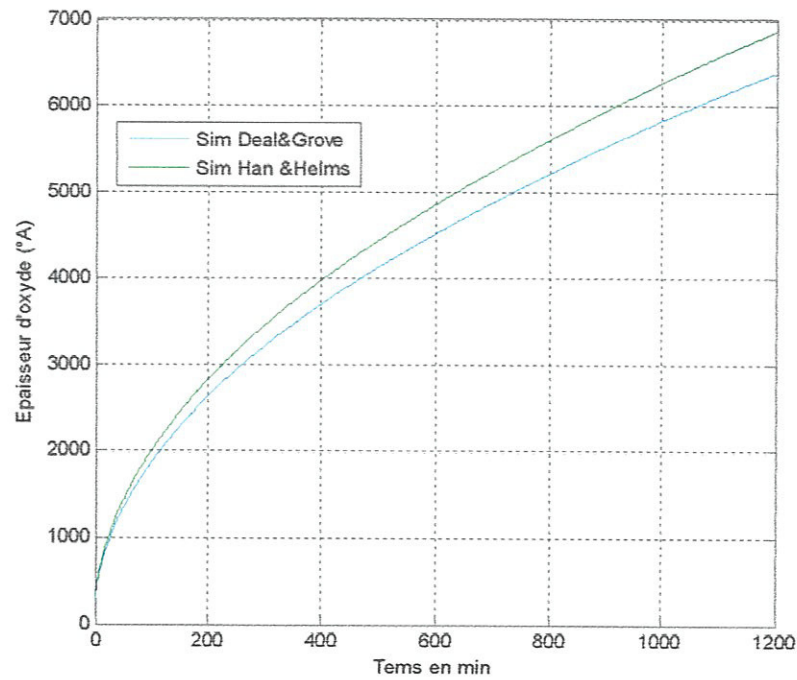
La figure III.7, suivante, présente la différence de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde à partir des deux modèles (Deal et Grove /Han et Halms), on a superposé les deux courbes pour les températures suivantes : 800°C , 900°C , 1100°C .



(a)



(b)



(c)

Figure III.7 : Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour les trois températures.

La superposition des courbes, nous montre que l'épaisseur obtenue en utilisant le modèle de Han et Halms est plus élevée que celle obtenue pour Deal et Grove, et cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la température ; Ceci peut être expliqué par le fait que le modèle de Han et Halms est basé sur la diffusion de deux espèce de même nature (SiO_2) en même temps, ce qui entraîne la formation rapide de la couche d'oxyde dans un temps plus faible.

III .4. Traitement d'un cas réel

Soit un échantillon, élaboré par LPCVD (Low pression composition déposition), déposé sur un substrat de silicium monocristallin de type P orienté $\langle 111 \rangle$, oxydé ($120A^\circ$) à une température de dépôt $605^\circ C$, et dopé in-situ au bore avec une concentration $2 \cdot 10^{20}$ at / cm^3 .

Cet échantillon a subit les deux caractérisations citées dans le chapitre deux, afin de déterminer sa résistivité et son orientation cristallographique, qui constitue un

paramètre important dans la détermination des constantes linéaire et parabolique (A , B (B_1 et B_2)), à utiliser dans le programme.

a) Présentation des caractéristiques expérimentales

Le résultat de caractérisation au rayon X effectué au sein de notre université est représenté sur la figure III.8, il apparaît d'après le spectre un pic $\langle 111 \rangle$ dominant, qui représente l'orientation cristallographique de la couche Si-LPCVD déposée à 605°C d'épaisseur 2000Å , sur le substrat de silicium mono-cristallin oxydé.

La mesure par la méthode des quatre pointes de ce même échantillon a donnée la valeur écrite sur le titre de la même figure.

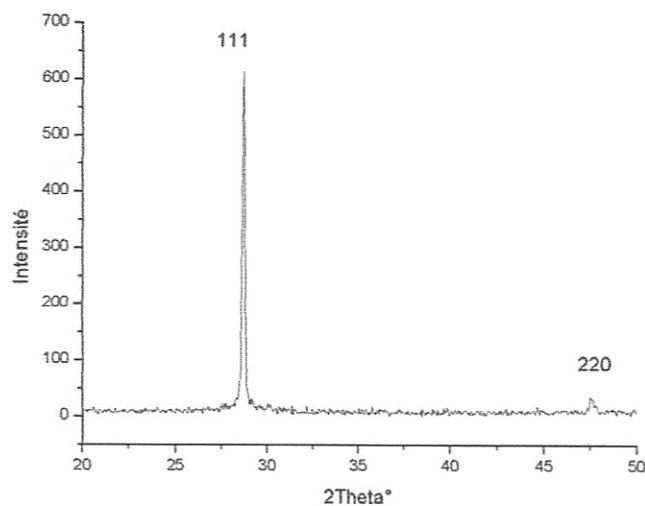


Figure III.8: Caractérisation DRX : Si-LPCVD de $2000\text{Å}/\text{SiO}_2$

$$\rho = 0.004456 \Omega\text{cm} = 4,456 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}.$$

b) Simulation

A partir des deux modèles de Deal-Grove et Han - Helms, on a déterminé l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour cet échantillon oxydé à une température de 945°C , qu'on a représenté sur les figures III. 9 et III.10.

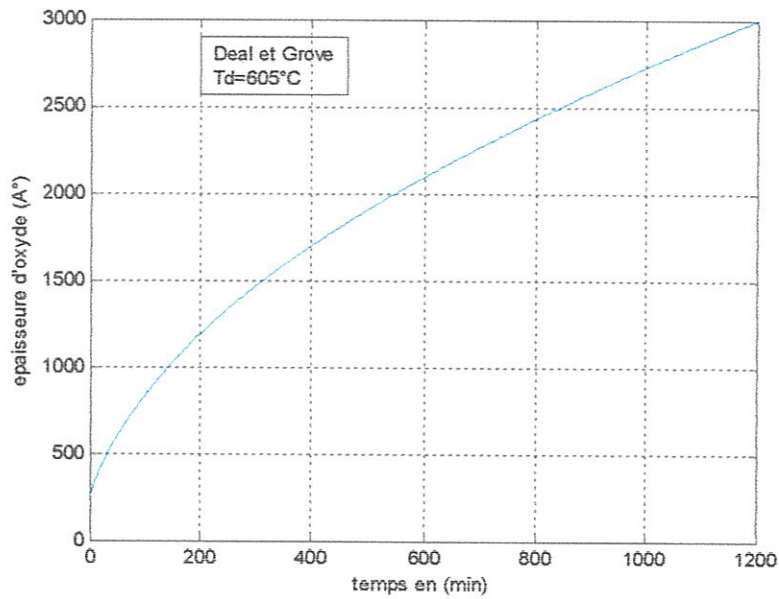


Figure III. 9: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à $T_{ox}=945^{\circ}C$, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à $605^{\circ}C$ (Deal et Grove).

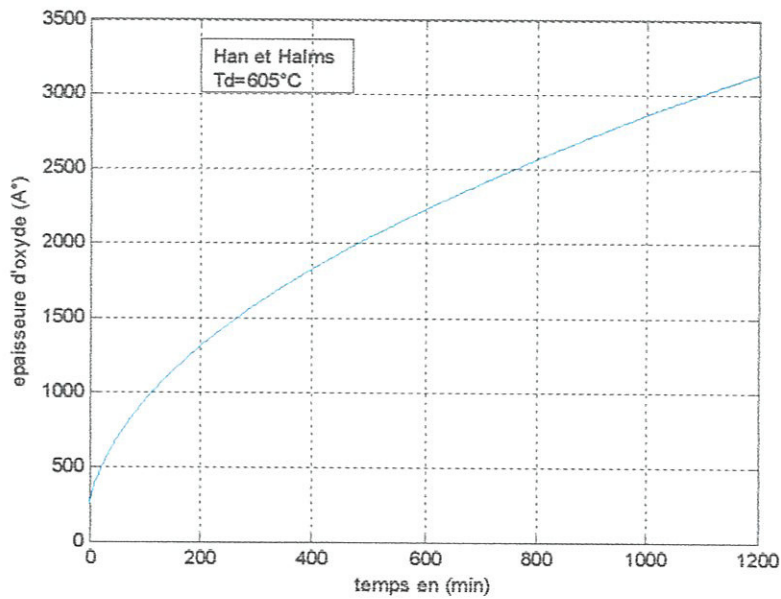


Figure III.10: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à $T_{ox}=945^{\circ}C$, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à $605^{\circ}C$ (Han et Helms).

Les figures III.11 et III.12, présentent l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à $T_{ox}=945^{\circ}C$, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à $520^{\circ}C$ déterminé dans un travail précédent.

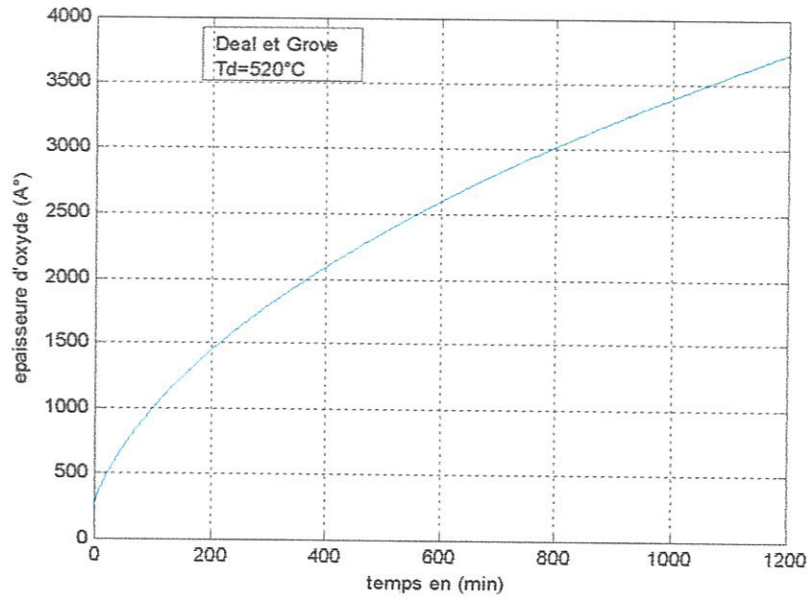


Figure III. 11: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à $T_{\text{ox}}=945^\circ\text{C}$, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 520°C (Deal et Grove).

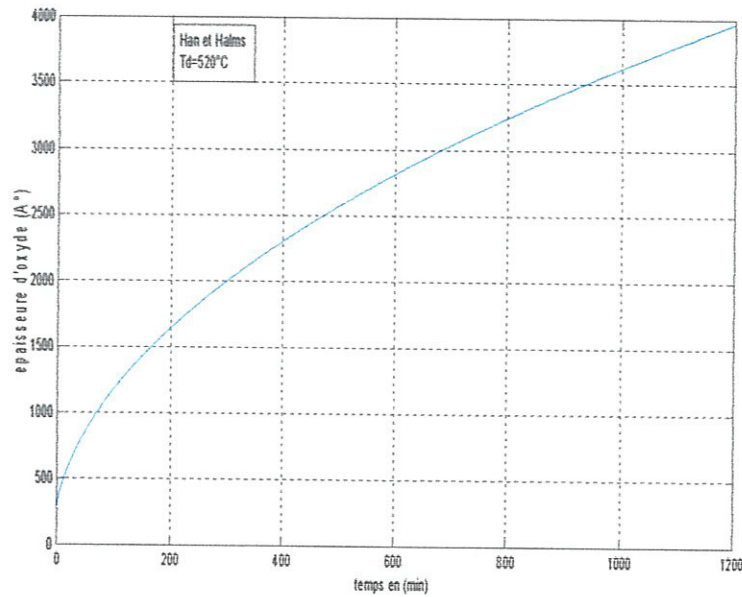


Figure III.12: Evolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à $T_{\text{ox}}=945^\circ\text{C}$, d'un échantillon Si-LPCVD déposé à 520°C (Han et Helms).

c) Superposition des résultats

Pour pouvoir étudier la différence de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde à partir des deux modèles, on a superposé les deux courbes précédentes représentée sur les figures III.13, III.14 suivantes :

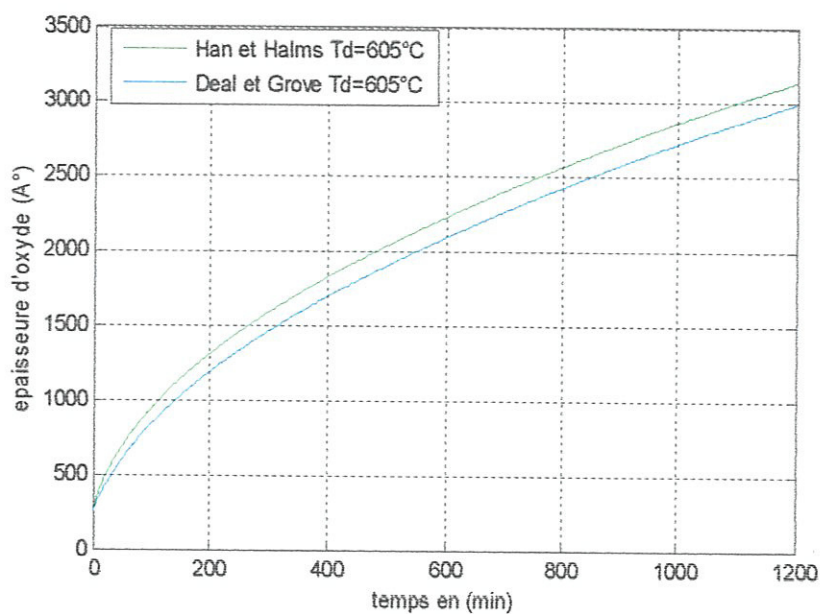


Figure III. 13: Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde $T_d = 605^\circ\text{C}$.

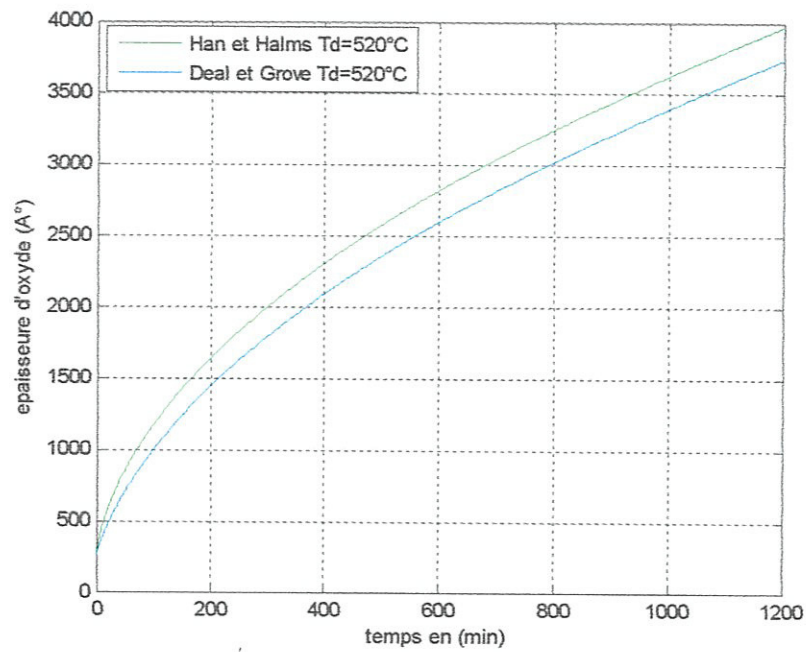


Figure III. 14: Superposition des courbes obtenues à partir des deux modèles utilisés de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde $T_d = 520^\circ\text{C}$.

Pour étudier l'influence du paramètre de la température de dépôt des échantillons, on s'est intéressé à comparer les résultats obtenus pour les deux échantillons. Les figures III.15, III.16 suivantes, présentent la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde, de deux échantillon Si-LPCVD déposé à deux températures $T_d = 520^\circ\text{C}$ et $T_d = 605^\circ\text{C}$.

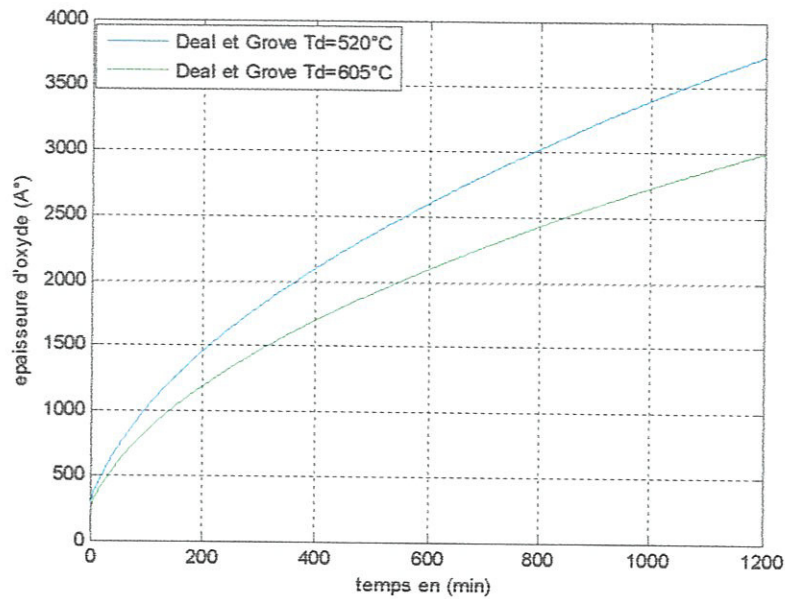


Figure III. 15: Superposition des courbes obtenues de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour Td=520°C et Td=605°C (Deal et Grove).

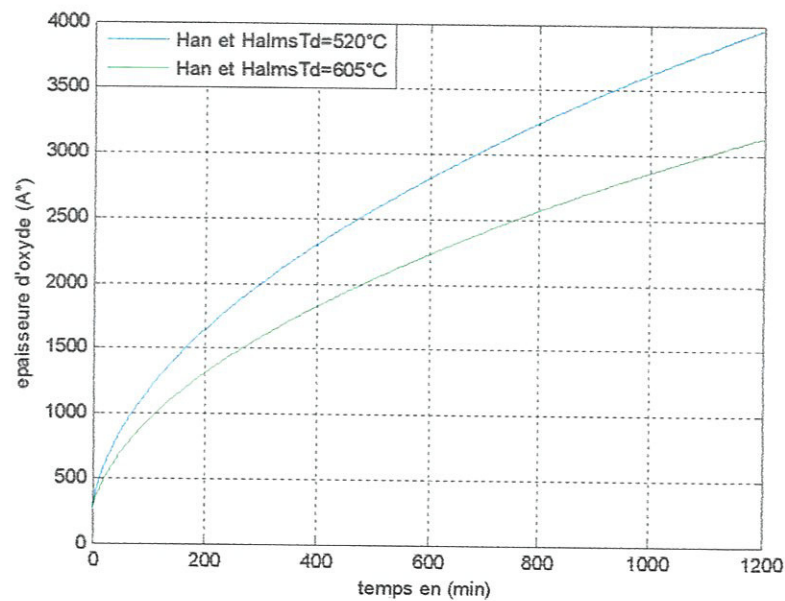


Figure III. 16: Superposition des courbes obtenues de la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde pour Td=520°C et Td=605°C (Han et Halms).

L'ensemble des résultats obtenu est rassemblé dans la figure III.17, où l'influence de la température à laquelle a été élaboré les échantillons sur l'évolution de

l'oxydation des films est visible et ce soit pour le modèle de Deal et Grove ou le modèle de Han et Helms.

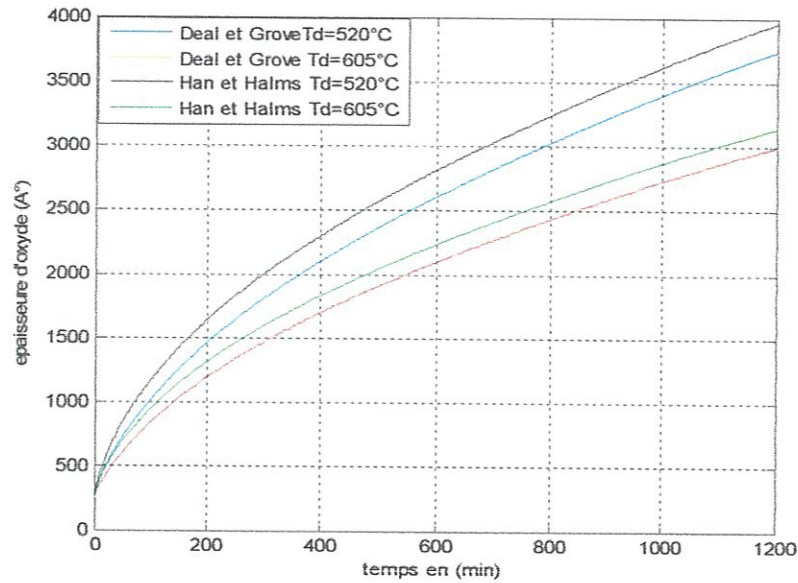


Figure III. 17: Superposition des résultats de simulation pour deux échantillons Si-LPCVD déposé à deux températures $T_d = 520^\circ\text{C}$ et $T_d = 605^\circ\text{C}$.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus à partir de la simulation en appliquant les deux modèles analytiques décrits dans les chapitres précédents, on a observé un décalage entre les courbes des deux modèles représentant l'épaisseur d'oxyde qui a tendance à augmenter lorsque la température d'oxydation augmente, on a aussi remarqué que plusieurs paramètres jouent un rôle important dans la cinétique d'oxydation obtenue.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié et analysé la cinétique de croissance de l'épaisseur d'oxyde, deux modèles ont été considérés pour cette étude de façon à prendre en considération les différents types de phénomènes susceptibles d'affecter le principe d'oxydation : existence d'une seule espèce oxydante (modèle de Deal et Grove) et existence simultanée de deux espèces oxydantes (modèle de Han et Helms),

Des résultats que nous avons obtenu, on peut conclure :

- ✓ Les évolutions relatives en fonction de la température et temps d'oxydation des deux constantes (la constante de réaction de surface et le coefficient de diffusion), sont proportionnelles.
- ✓ Comparant les résultats Deal-Grove et Han-Helms, une légère différence dans les valeurs des épaisseurs obtenues est remarqué pour les mêmes temps d'oxydation et température, ceci peut être expliqué par le fait que lorsque la température d'oxydation augmente au-delà d'une certaine valeur ($>900^{\circ}\text{C}$), la vitesse de croissance dans le modèle de Han et Helms augmente faisant apparaître un décalage plus accentué entre les courbes des deux modèles.
- ✓ Le dernier constat à remarquer est l'influence de la température de dépôt à laquelle les films ont été conçu sur l'évolution de l'épaisseur d'oxyde.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] :P. Sabatier, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [2]: K. Nelson, N. Brady, M. Koretsky. Thèse de doctorat, Université de Dayton, (1999).
- [3]: S. Marsteau, N. Pellieux. Institut national de recherche et de sécurité, (2005).
- [4]: B .E. Deal et A.S.Grove, J. Appl. Phys., 132, P .2815, (1965).
- [5]:Y.J.Van der Meulen, J. Electrochem. Soc., 119, P. 530, (1972).
- [6] : J.M.Gibson et D.W.Dong, J. Electrochem. Soc., 127, P. 2722, (1980).
- [7]: M.A. Hopper, R. A. Clarke etL.young: J.electrochem. Soc., 122, P. 1216, (1975).
- [8]: E.P. Nisse, J. Electrochem. Soc, 35, P .8, (1979).
- [9] : G.Charitat et A.Martinez, J. Appl. Phys., 55, P .909, (1984).
- [10] :A. Fargeix et G. Ghibaud, J. Appl. Phys., 54, P 7133, (1983).
- [11]: P. J. Jorgensen, Journal of Chemical Physics 37, 874, (1962).
- [12]: N. Cabrera and N. F. Mott, Reports and Progress in Physics 163, (1949).
- [13]: C.-J. Han and C. R. Helms, Journal of the Electrochemical Society 134, 1297, (1987).
- [14]: E. A. Irene, Journal of the Electrochemical Society 125, 1708, (1978).
- [15]: H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, Journal of the Electrochemical Society 132, 2693, (1985).
- [16]: G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, Journal of Applied Physics 87, 484, (2000).
- [17]: Y. M. Abdellatif. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées, (1991).
- [18] : C .Boukaous. Thèse de magister. Université Mentouri-Constantine, (2006).
- [19] : K. Lagha-menouer, Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi -Ouzou, (2011).
- [20] : F. Ferhati, Thèse de magister. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2011).

Bibliographie

- [21]: http://fr.wikipedia.org/wiki/configuration_Van_Der_Pauw.
- [22] :L. Chekour, (D.E.S Physique - 4^{ème} année) Université Mentouri de Constantine.
- [23] : V. Kosalathip, Thèse d'ingénierie, Université Instit national polytechnique de lorraine, (2008).
- [24] :A.Mosbah, Thèse de doctorat .Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [25] : J.Pannetier, cours de la formation doctorale HERCULES. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer-Verlag 207, (1994).
- [26] : N.Tancret, Thèse de doctorat, Université de Lille (1995).
- [27]: G.Caglioti, A. Paoletti, F P.Ricci, Nuclear Instruments, 3, 223 (1958).
- [28]: N. Manwarig, Thèse de doctorat. Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon, Année 2001- Thèse N° 35, (2001).