

## I- Introduction

La formation de la jonction, comme présenté au chapitre précédent est une étape clé de la fabrication des cellules solaires. Cette étape passe nécessairement par le dopage du substrat du silicium.

Suivant la quantité de dopants actifs dans le silicium vont dépendre les propriétés électriques de la cellule fabriquée. Les zones dopées sont réalisées par diffusion (entre autres) car ce procédé possède de nombreux avantages, dont son faible coût de réalisation.

En 2006, 93 % des cellules solaires ont été fabriquées avec des plaquettes de silicium, ce qui montre l'importance de ce matériau dans la fabrication des cellules solaires. Cette importance nous impose de faire une connaissance très approfondie de ce semiconducteur, quoi qu'il soit le mieux connu dans la gamme de ces composants.

Le présent chapitre donne le principal de ce qu'il faut savoir du silicium du point de vue cristallographique et électronique.

Vu l'importance de la diffusion de l'émetteur dans la fabrication des cellules solaires, nous donnons une description détaillée de cette technique.

La diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces, particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand.

D'une façon générale, dans la technologie des semiconducteurs le terme « diffusion » a plusieurs significations :

- Le déplacement des porteurs de charges quand les densités de charges ne sont pas uniformes (diffusion des porteurs);
- La diffusion est aussi un procédé technologique pour introduire des impuretés dans les semiconducteurs thermiquement stables (à environ de 1000°C) (diffusion des impuretés)

A température ambiante le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide.

Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal (c'est le cas qui nous intéresse), la première condition nécessaire est la température auquel se trouvent les impuretés et le support de diffusion (environ de 1000°C).

Les mécanismes de diffusion dans le silicium (interstitielle et substitutionnelle), ainsi que les procédés et paramètres de diffusion sont traités dans ce qui suit.

Une description de l'aspect mathématique de la diffusion passant par les lois de Fick s'impose, pour arriver enfin, à tracer les profils de diffusion du phosphore dans le silicium cristallin.

## II- Principe formation de l'émetteur dans une cellule photovoltaïque

Dans la technologie des semiconducteurs, deux procédures de base sont utilisées pour la formation des jonctions p-n, ce sont : la diffusion de dopants et l'implantation ionique.

Dans le processus de diffusion, on utilise généralement, un foyer chauffé électriquement, où un tube en quartz est utilisé. Dans la technologie des cellules solaires photovoltaïques, la température de diffusion varie entre 800°C et 1200°C.

Les plaquettes en silicium à traiter sont déposées dans la partie à température constante du four sur un plateau en quartz. [1]

La température augmente d'une façon remarquable la longueur de diffusion des dopants, tout en prenant en considération d'autres facteurs.

La figure suivante décrit le principe général d'un processus de diffusion usuel. Un liquide contenant les dopants est utilisé, ainsi que des gaz de transport (oxygène et azote).

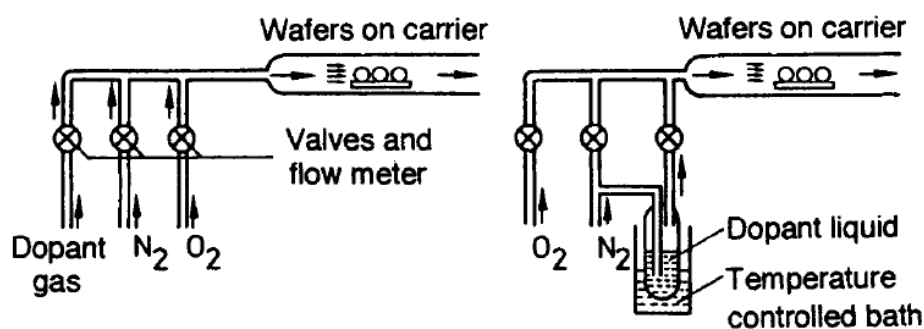
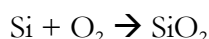


Fig.III.1 : Principe du processus de diffusion [1]

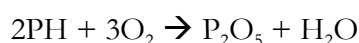
Il faut noter que les proportions de chaque élément faisant partie du processus de diffusion sont minutieusement contrôlées.

Au début, les plaquettes de silicium sont dopées avec du bore (dopage p) concentré aux alentours de  $10^{15}$  à  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Ensuite l'émetteur est formé avec un dopage de type n. Le phosphore est couramment utilisé.

Le processus de diffusion à partir d'un gaz est utilisé presque exclusivement, par lequel le phosphore est introduit sous forme de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) ou d'oxychlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ). Ce dernier est introduit en présence d'un gaz de transport neutre (l'azote). Aux hautes températures (environ 800°C), les gaz dopants réagissent avec la surface du silicium où l'oxygène est rajouté suivant la réaction : [1]



L'oxyde de silicium est formé à la surface, ensuite (dans le cas du PH), la réaction suivante est établie :



Le  $\text{P}_2\text{O}_5$  formé se combine avec l'oxyde de silicium pour former un verre de phosphore « phosphorus silicate glass » liquide, qui devient par la suite la source dopante.

Dans le cas de l'utilisation du  $\text{POCl}_3$ , le processus est similaire, où un « phosphorus pentoxide »  $\text{P}_2\text{O}_5$  est aussi créé, ainsi que la chlorite.

Des profils de concentrations sont obtenus par plusieurs méthodes de caractérisations, mettant en fonction la concentration des dopants avec la longueur de diffusion et ce en fonction d'un autre paramètre essentiel dans le processus de diffusion : le temps.

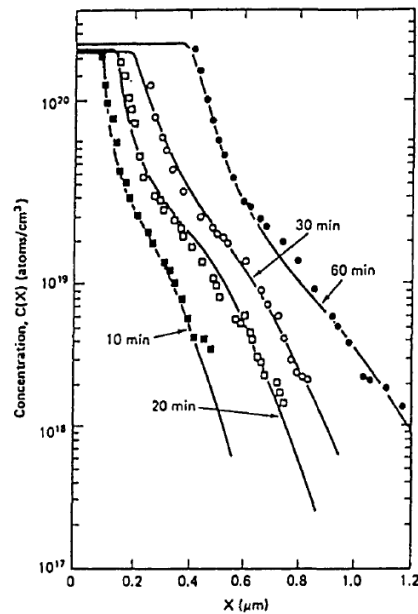


Fig.III.2 : Profils de diffusion du phosphore dans le silicium à 950°C à différents temps [1]

### III- Procédés de diffusion

#### III-1. A partir de sources gazeuses

Les sources gazeuses sont les gaz tels que l'Arsine,  $\text{AsH}_3$ , la phosphine,  $\text{PH}_3$  ou le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Notons qu'une circulation en permanence d'un gaz neutre (azote), permet d'éviter toute pollution par des éléments venant de l'atmosphère ambiante. Cet azote doit être très pur aussi afin de ne pas polluer le four.

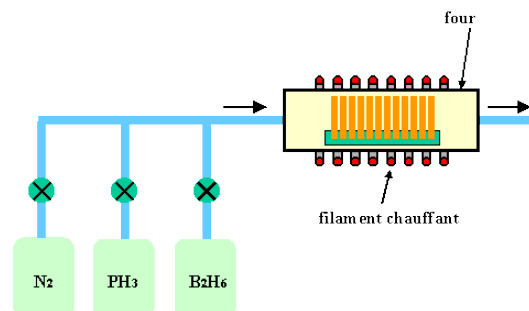


Fig.III.3 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses.  
Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote. [5]

#### III-2. A partir de sources liquides

Bien qu'a priori, les gaz de dopage soient simples à mettre en œuvre, ils sont par contre très dangereux pour l'homme à même quelques ppm de concentration. On préfère donc, utiliser

des sources liquides telles que  $\text{POCl}_3$  ou  $\text{BBr}_3$  qui sont liquides à température ambiante mais facilement vaporisées pour être introduites dans les fours de diffusion.

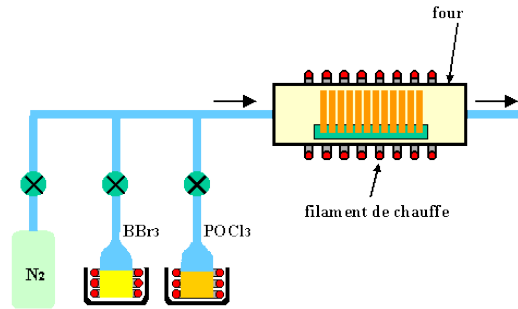


Fig.III.4 : Diffusion à partir de sources liquides.

Les ballons contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire pénétrer dans le four. [5]

### III-3. A partir de sources solides

On peut aussi utiliser des sources solides, tel que, les verres contenant les dopants : nitrure de bore ou verre dopé au phosphore.

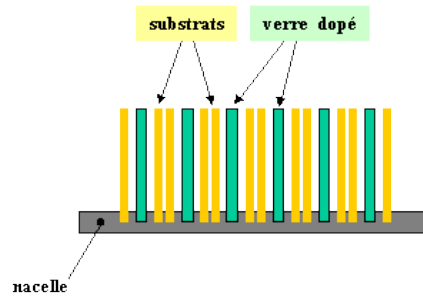


Fig.III.5 : Procédé de dopage à partir de sources solides. Les plaquettes de verre dopé permettent de réaliser un dépôt sur les substrats montés sur une nacelle (ou porte substrats). [5]

## IV- Etude des défauts ponctuels dans le silicium

Le silicium possède une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égal à environ  $5.43 \text{ \AA}$ . Sa densité atomique est de  $5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$  et la distance interatomique est de  $2.35 \text{ \AA}$ . La caractéristique de ce réseau est qu'il est « ouvert », c'est-à-dire avec une faible densité atomique. Les liaisons silicium-silicium sont covalentes entraînant une faible solubilité des impuretés métalliques (de l'ordre de la ppm) sauf pour les impuretés qui font des liaisons covalentes avec les donneurs et les accepteurs. [3], [21]. Les défauts ponctuels sont de quatre types : [22]

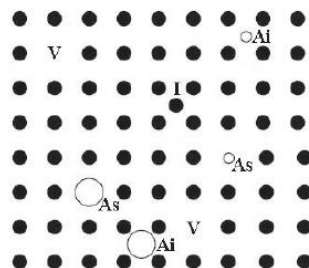


Fig.III.6 : Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions (V : lacune, I : auto-interstitiel, AI : impureté interstitielle, AS : impureté substitutionnelle) [21]

- Le premier est la lacune notée V (pour Vacancy en anglais) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. La formation d'une lacune engendre quatre liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons avec les atomes voisins, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du cristal. Les lacunes peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec un auto-interstitiel, ou d'être capturés par une impureté.
- Le second est l'auto-interstitiel noté I (Self Interstitial) et qui représente un atome de silicium intercalée dans le réseau périodique du silicium. Les auto-interstitiels peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.
- Le défaut ponctuel, noté  $A_i$ , est une impureté en site interstitiel. Il s'agit d'un atome étranger (différent du silicium), qui occupe un site interstitiel du réseau du silicium.
- Le défaut ponctuel, noté  $A_s$ , est une impureté en site substitutionnel. Il s'agit d'un atome étranger, prenant la place d'un atome de silicium sur un site du réseau du silicium.

Ces quatre défauts constituent les briques élémentaires à partir desquelles se construisent d'autres défauts ponctuels comme la bi-lacune, ainsi que des défauts étendus comme l'agrégat ou la boucle de dislocation.

Ce qui est très important à noter est que la diffusion des dopants est intimement liée à ces défauts ponctuels et à la formation de défauts étendus. C'est pourquoi, l'étude des défauts ponctuels dans le silicium est la clef de la compréhension des propriétés de diffusion.

Toutefois, les deux principales propriétés de ces défauts qui nous intéressent plus particulièrement dans l'étude de la diffusion, sont leurs *concentrations à l'équilibre* et leurs *vitesse de migration* dans le silicium. Où, l'énergie de formation d'un défaut ponctuel va nous donner une estimation de la concentration du défaut à l'équilibre, et l'énergie de migration permet de calculer le coefficient de diffusion.

#### IV-1. Association défaut-impureté

En raison de la forte interaction entre l'atome dopant et les défauts ponctuels, dans certains cas, un même défaut X (lacune ou auto-interstitiel) reste au voisinage d'un atome dopant donné A. On peut alors considérer que l'on a une "paire" défaut-impureté AX.

Nous nous intéresserons particulièrement à deux types de paires défaut-impureté, l'association d'une lacune avec une impureté (AV) et l'association d'un auto-interstitiel avec une impureté (AI).

#### IV-2. Défauts non chargés

La concentration  $C_{X^0}$  de défauts non chargés (neutres), à l'équilibre (tous les flux sont nuls car ils s'équilibrent), est donnée par l'équation III-1. Cette concentration est indépendante du niveau de Fermi dans le silicium. [21]

$$C_{X^0} = \theta_{X^0} C_S \exp\left(-\frac{\Delta G_{X^0}^f}{kT}\right) \quad \text{III-1}$$

$\theta_{X^0}$  : Est un coefficient du défaut dans le réseau.

$\Delta G_{X^0}^f$  : L'enthalpie libre de formation du défaut neutre  $X^0$ ,

$C_S$  : La concentration volumique de sites disponibles dans le réseau cristallin du Silicium.

### IV-3. Défauts chargés

Les défauts ponctuels peuvent exister sous plusieurs états de charge électrique. Nous considérons en général que les auto-interstitiels peuvent avoir trois états de charge stables ( $I^0$ ,  $I^+$  et  $I^-$ ) et que les lacunes existent sous la forme de quatre états de charge ( $V^0$ ,  $V^-$ ,  $V^+$ ,  $V^{2+}$ ). Chaque espèce chargée résulte d'une réaction du type équation III-2 : [23]



Où  $X$  représente un défaut ponctuel ( $I$ ,  $V$ ) dans son état de charge  $j$ ,  $e$  est soit un électron ( $i = -1$ ) ou un trou ( $i = +1$ ).

On considère généralement, que les réactions mettant en jeu des électrons (ou trous) sont plus rapides que les réactions chimiques (ions).

Par conséquent, l'équilibre de ces réactions est atteint beaucoup plus rapidement que pour l'ensemble des autres réactions des différents mécanismes de diffusion.

La concentration d'un défaut ponctuel chargé s'exprime à l'équilibre (équations III-3), en fonction de  $C_{X^0}$ , du niveau de Fermi et des concentrations locales des porteurs :

$$\left. \begin{aligned} C_{I^-} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E^{I^-} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{I^+} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E^{I^+} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right) \\ C_{V^-} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^-} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{V^{2-}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^{2-}} + E^{V^-} - 2E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \\ C_{V^{2+}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^{2+}} + E^{V^+} - 2E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad \text{III-3}$$

Sachant que :

$$\frac{n_i}{p} = \frac{n}{n_i} = \exp\left(\frac{\Delta E_F}{k T}\right)$$

Où  $E_F^i$  est l'énergie de Fermi intrinsèque,  $E^X$  est l'énergie du défaut ponctuel  $X$  dans le cristal,  $\Delta E_F$  est la différence d'énergie de Fermi,  $n_i$  est la densité de porteurs intrinsèques,  $n$  et  $p$  sont les concentrations en porteurs libres, électrons et trous respectivement.

Nous voyons que la concentration de défauts chargés dépend de la position du niveau de Fermi. Ce qui nous permet de conclure que la variation du niveau de Fermi entraîne la variation de la concentration globale des défauts.

#### IV-4. Réactions entre défauts ponctuels

Les réactions entre défauts ponctuels peuvent être classées en quatre catégories :

- Les réactions de formation de paire ;
- Les réactions de dissociation ;
- Les réactions de changement de site ;
- Et les réactions de recombinaison.

Ces réactions dépendent de la charge du défaut et de celle du dopant. Elles peuvent être écrites en fonction des différents états de charges, à condition que la charge du dopant et celle du défaut soit compatible.

Pour les réactions de formation de paire, un dopant en site substitutionnel,  $A_s$  peut réagir avec les défauts ponctuels pour former les défauts associés : paires dopants-auto-interstitiels (équation III-4, notée IM (Interstitial Mechanism en anglais)),  $AI$  et paires dopants-lacunes (équation III-5, notée VM (Vacancy Mechanism en anglais)),  $AV$ .



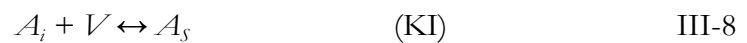
Pour les réactions dissociatives, la paire dopant-défaut se dissocie pour donner un dopant en site substitutionnel (équations III-6 et III-7).



La réaction de Frank-Turnbull (FI), (équation III-6), permet la dissociation d'une paire dopant-auto-interstitiel avec une lacune pour donner un dopant en site substitutionnel.

Une autre réaction, notée *réaction de dissociation* (DM, Dissociative Mechanism en anglais), (équation III-7), permet la dissociation d'une paire dopant-lacune avec un auto-interstitiel.

Pour les réactions de changement de site, le dopant s'associe avec un défaut ponctuel pour changer de site (équations III-8 noté arbitrairement KI et l'équation III-9 noté KO, Kick-Out en anglais).



La dernière réaction que nous considérerons, est la « réaction de recombinaison » (équation III-10 noté BR) entre une lacune et un auto-interstitiel qui entraîne la « réparation » du réseau cristallin. Où  $\langle 0 \rangle$  est un atome de silicium sur un site du réseau cristallin.



En dehors de l'équilibre, nous aurons besoin de connaître l'évolution de la concentration de défauts avec le temps.

Les réactions nous permettent de calculer les concentrations de défauts en fonction du temps si on connaît les concentrations initiales.

On définit, alors des taux de réaction, qui sont, de façon générale, des termes cinétiques de génération-recombinaison, (G-R), de chacune des réactions hors équilibre écrites précédemment (équations III-11).  $K^f$  et  $K^r$  sont les coefficients des réactions dans les sens direct et inverse des équations de réaction considérée précédemment.

$$\left. \begin{aligned} (G - R)_{IM} &= K_{IM}^f \cdot C_I \cdot C_{As} - K_{IM}^r \cdot C_{AI} \\ (G - R)_{VM} &= K_{VM}^f \cdot C_V \cdot C_{As} - K_{VM}^r \cdot C_{AV} \\ (G - R)_{FT} &= K_{FT}^f \cdot C_V \cdot C_{AI} - K_{FT}^r \cdot C_{As} \\ (G - R)_{DM} &= K_{DM}^f \cdot C_I \cdot C_{AV} - K_{DM}^r \cdot C_{As} \\ (G - R)_{KI} &= K_{KI}^f \cdot V \cdot A_i - K_{KI}^r \cdot A_s \\ (G - R)_{KO} &= K_{KO}^f \cdot I \cdot A_s - K_{KO}^r \cdot A_i \\ (G - R)_{BR} &= K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - K_I^* \cdot C_V^*) \end{aligned} \right\} \quad \text{III-11}$$

Où  $C$  est la concentration de l'espèce en indice,  $C^*$  est la concentration de l'espèce en indice à l'équilibre thermodynamique,  $K^f$  et  $K^r$  sont les coefficients des réactions définis en indice dans les sens direct et inverse respectivement,  $K_{BR}$  est le coefficient de génération-recombinaison de la recombinaison des défauts ponctuels I et V.

A l'équilibre  $(G - R) = 0$  et le rapport  $K_f/K_r$  est constant. On retrouve donc les équations d'équilibre III-3.

#### IV-5. Concentration à l'équilibre des défauts ponctuels

Selon la thermodynamique statistique, pour une température donnée différente de 0K, il existe une concentration non nulle de défauts ponctuels en équilibre thermodynamique. Cette configuration reflète le fait que le cristal est dans un état qui minimise son énergie libre de Gibbs<sup>1</sup>.

Toujours d'après les résultats issus de la thermodynamique [24 et 25], la concentration à l'équilibre d'un défaut ponctuel X peut s'exprimer par :

$$[X]^{eq} = C_{Xo} \exp\left(-\frac{\Delta G_X^f}{k T}\right) \quad \text{III-12}$$

$$\text{Où :} \quad \Delta G_X^f = \Delta H_X^f - T \Delta S_X^f \quad \text{III-13}$$

Qui est une relation issue de la thermodynamique.

Donc :

$$[X]^{eq} = \theta_X C_{Si} \exp\left(\frac{\Delta S_X^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_X^f}{k T}\right) \quad \text{III-14}$$

Où  $\Delta G_X^f$  est l'enthalpie libre de formation du défaut X, appelée aussi « énergie de formation » ou énergie d'activation  $E^f$  du défaut,  $C_{Si}$  est le nombre de sites disponibles dans le réseau cristallin du silicium,  $H_X^f$  est l'enthalpie de formation du défaut X, correspondant à l'énergie nécessaire pour enlever le défaut et le replacer à la surface.  $S_X^f$  est l'entropie de désordre

<sup>1</sup> L'enthalpie libre de Gibbs (G) a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, qui stipule que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie. (source : [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).



associée à la vibration du réseau et non à la configuration du défaut.  $\theta_x$  est le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin.

Beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques ont permis d'évaluer les concentrations à l'équilibre des défauts intrinsèques du silicium, dont voici quelques résultats qu'on a pu réunir :

#### **a- Cas de la lacune**

Deux voies existent pour évaluer l'énergie de formation de la lacune neutre. La première consiste à utiliser les calculs théoriques avec, comme condition nécessaire, une très bonne connaissance des phénomènes physiques rentrant en jeu dans les interactions atomiques et électroniques.

La seconde est expérimentale, en utilisant des techniques de caractérisations directes ou indirectes des défauts. (EPR, DLTS, ENDOR 'Electron-Nuclear DOuble Resonance'). [3]

Le calcul ou l'estimation de l'énergie de formation d'un défaut exigent à la fois la connaissance de son enthalpie et entropie de formation ( $H_f$ ) et ( $S_f$ ), respectivement. Ces paramètres sont encore très mal connus pour les semiconducteurs.

Le tableau suivant regroupe quelques valeurs issues de calculs théoriques ou de résultats expérimentaux. On peut remarquer facilement une grande différence dans les mesures :

Référence en littérature	Enthalpie de formation de la lacune $H_f$ (eV)	
	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
C.Z. Wang and al (1991)	4.11	
Talid Sinno and al (1996)	2.5	
Peter E and al (1993)	4.1	
H. Bracht and al (1994)		2.0
L. Colombo and al (1996)	3.97	
S.K. Estreicher (2000)	4.0	

Tableau III.1 : Valeurs théoriques et expérimentales des enthalpies de formation de la lacune issues de la littérature. [3]

La formation de défauts entraîne une augmentation de l'entropie du cristal. Une partie de cette entropie est liée au désordre de configuration ( $S_d$ ) et exprime le nombre de configurations possibles pour distribuer  $n$  défauts dans  $N$  sites cristallins :

$$S_d = k \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad \text{III-15}$$

D'une façon générale, on peut dire que l'augmentation de l'entropie de formation de la lacune, peut être plus grande lorsque les déplacements atomiques autour du défaut deviennent importants comme pour le silicium.

Talid Sinno, and al. dans « Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature. Appl. Phys. Lett., 68(21), 3028 (1996) » annoncent que  $S_f$  est comprise entre 1.6k et 6k (k est la constante de Boltzmann), alors que Dimitris Maroudas and al. Dans « Calculation of thermodynamic and transport properties of intrinsic point defects in silicon ». Phys. Rev. B, 47, 15562 (1993) ont donné une valeur de 2.46k.

D'autre part, les énergies de formation des lacunes sont comprises entre 3.5eV et 3.7 eV [3]. Les estimations de la concentration à l'équilibre de la lacune dans le silicium sont en revanche plus dispersées (fig.III.8).

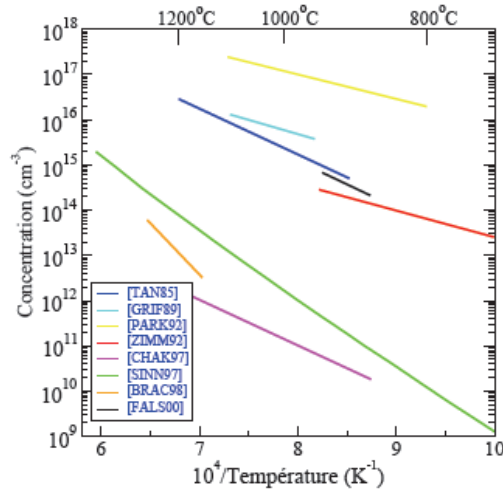


Fig.III.7 : Estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes dans le silicium [3]

### b- Cas de l'interstitiel

Le cas de l'auto-interstitiel de silicium est plus complexe, car on doit considérer une énergie de formation pour chacune des multiples configurations possibles décrites précédemment.

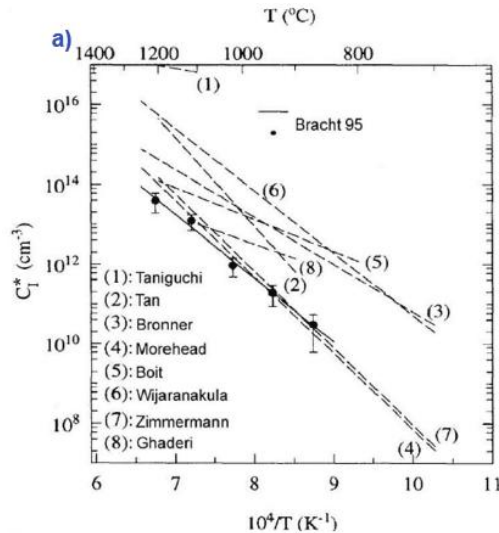


Fig.III.8 : Estimation de la concentration à l'équilibre des interstitiels dans le silicium. [71]

### c- Répartition selon l'état de charge

Il est important de connaître quelle est la répartition de chacun des états de charge pour une population donnée de défauts. En effet :

- En dessous de la solubilité limite et à la température où se réalise la diffusion, tous les atomes de dopants sont ionisés. Les défauts, ayant un état de charge opposé à celui du dopant, vont subir une attraction coulombienne alors que les défauts de même signe que le dopant vont être repoussés par la force électrostatique. De plus, l'état de charge du défaut va introduire une distorsion locale dans le réseau du silicium qui pourra affecter son affinité avec l'atome dopant.
- Lorsque la concentration du dopant dépasse la concentration intrinsèque de porteur  $n_i$ , à la température du recuit, la concentration des porteurs libres est alors déterminée par la concentration locale du dopant. La répartition de la population des défauts ponctuels par état de charge est alors affectée par ce passage à des conditions extrinsèques.
- Les échanges électroniques étant considérés comme beaucoup plus rapides par rapport aux processus de diffusion, alors, même dans les conditions hors équilibre, nous pourrions considérer la population relative pour les différents états de charges en équilibre local.

## IV-5. Structure et états de charges

### a- Cas de la lacune

La lacune dans le silicium constitue sans doute le défaut le plus simple et peut-être le mieux connu. En effet, pour former une lacune, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins immédiats de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du défaut. Les liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés, dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est à dire du nombre d'électrons participant aux liaisons.

Dans le cas du silicium, la lacune possède cinq différents états de charge, présentant pour la plupart de fortes distorsions appelées distorsions de Jahn-Teller. Chaque fois qu'un électron est ajouté à la liaison, le défaut subit une relaxation afin de maintenir les électrons éloignés les uns des autres et minimiser leur répulsion électrostatique tout en optimisant leur interaction attractive avec les noyaux atomiques au voisinage de la lacune.

Ce phénomène est l'idée essentielle de la distorsion dite de Jahn-Teller [3], qui lie la structure géométrique à la structure électronique des défauts. Les distorsions ont pour effet de réduire la symétrie des défauts et de lever la dégénérescence des niveaux électroniques accessibles aux électrons de la lacune, on peut identifier les états de charge des défauts par résonance paramagnétique électronique (EPR).

La *lacune doublement ionisée positivement* ( $V^{2+}$ ), ne présente aucune distorsion et possède donc la symétrie la plus élevée. Elle présente un niveau donneur à 0.13eV au-dessus de la bande de valence dans le diagramme de bandes du silicium.

La *lacune simplement ionisée positivement* ( $V^+$ ), subit une distorsion tétragonale (atomes voisins liés deux par deux) qui a pour effet de réduire la symétrie tout en séparant en deux le niveau

électronique excité. La lacune positive est un centre de type U-négatif, c'est à dire que les deux niveaux  $e_v^+$  et  $e_v^{++}$  sont inversés dans la bande interdite. Son niveau se situe à 0.03 eV au-dessus de la bande de valence.

La lacune simplement ionisée négativement ( $V^-$ ), subit une distorsion trigonale supplémentaire (liaison avec 3 atomes), ce qui a pour effet de diviser davantage les niveaux électroniques. Par ailleurs, ce type de lacune peut accepter un électron supplémentaire et former une lacune divisée. Dans ce cas, un atome de la maille se déplace à mi-chemin entre les sites atomiques, permettant ainsi que des liens soient formés entre les six voisins immédiats et ainsi que les électrons soient plus adéquatement distribués.

La concentration relative de ces 5 différents états de charges, dépend de la position du niveau de Fermi. La figure suivante rassemble les différents niveaux de la lacune :

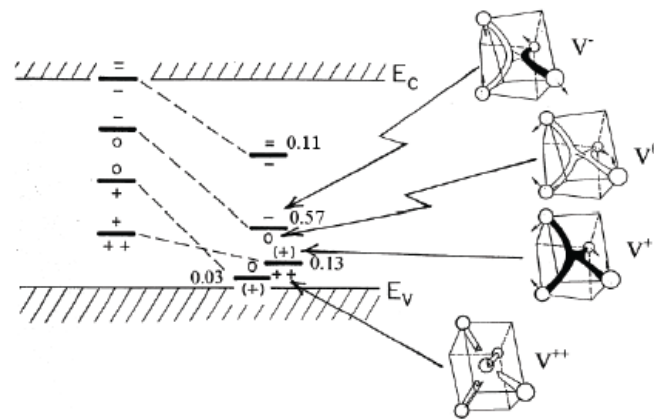


Fig.III.9 : Positions des différents niveaux de la lacune dans la bande interdite du silicium avant et après la relaxation de Jahn-Teller. À droite, les différentes configurations de la lacune, les liaisons en noir indiquent la localisation du spin de l'électron vu par EPR. [3]

### b- Cas de l'interstitiel

L'auto-interstitiel (ou simplement interstitiel) est le deuxième défaut ponctuel dans le silicium.

Les techniques standards pour l'étude des défauts, comme la résonance paramagnétique des électrons (EPR), les positrons ou bien la spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) n'ont pu que très difficilement mettre en évidence la signature directe d'un interstitiel et il en a été déduit que les auto-interstitiels pouvaient migrer avec une forte mobilité même à très basse température [3].

Les auto-interstitiels peuvent donc se déplacer sur une longue distance avant de se recombiner avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.

Muskashev et al. [27] ont affirmé avoir pu observer directement l'auto-interstitiel par DLTS et EPR. Les deux spectres obtenus ont été appelés respectivement E1 et AA12. Le niveau DLTS-E1 se situe à  $E_c - 0.39\text{eV}$  et est observé dans du silicium de type p après une irradiation. Le niveau E1 apparaît aussi bien dans du Si-Czochralski (CZ) que du Si-Floating Zone (FZ) et ne semble pas dépendre du type d'accepteur présent, ce qui laisserait supposer que ce défaut est intrinsèque.

Les prédictions par calculs peuvent dans ce cas, apporter les différentes structures métastables possibles pour l'interstitiel. Ainsi, les différentes configurations possibles sont représentées sur les figures suivantes et appelées :

- (X) pour l'interstitiel divisé selon la direction [110] (de symétrie  $C_{2v}$ ).
- (S) pour l'interstitiel divisé selon la direction [100] (de symétrie  $D_{2d}$ ).
- (T) pour la position tétragonale de l'interstitiel (de symétrie  $T_d$ ).
- (H) pour la position hexagonale de l'interstitiel (de symétrie  $D_{3d}$ ).
- (B) pour la position lien centrée de l'interstitiel.

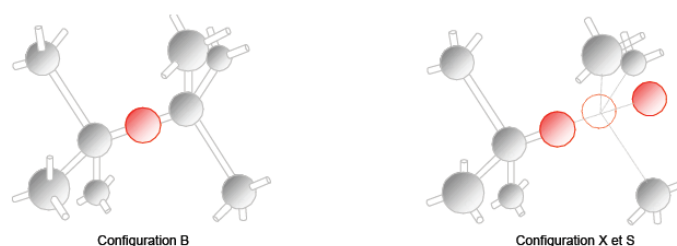


Fig.III.10 : Configuration de l'interstitiel de silicium en position lien centrée et divisée. [3]

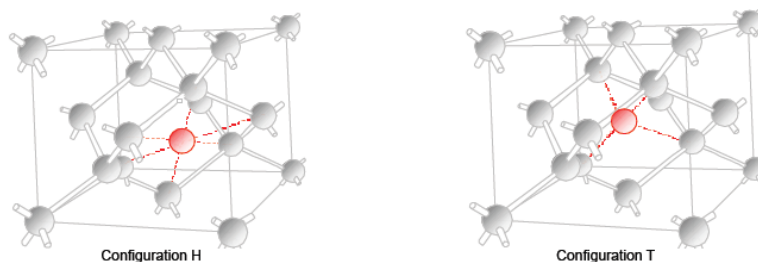


Fig.III.11 : Deux sites interstitiels. À gauche : le site hexagonal et à droite le site tétragonal [3]

On peut distinguer deux groupes de configurations : les configurations X, et S, et la configuration B où l'atome de silicium en position interstitielle est inséré dans une des liaisons atomiques déjà existantes, ce qui a pour effet d'induire une plus forte contrainte et donc une plus large relaxation des atomes voisins.

Pour les configurations hexagonales et tétragonales, l'auto-interstitiel est situé dans une région à faible densité électronique et donc a de plus faibles interactions avec les autres atomes du cristal. La relaxation induite sur les autres atomes voisins n'est que marginale et est due le plus souvent au transfert de charge entre l'interstitiel et les différentes liaisons.

Les différents états de charge de l'auto-interstitiel dans le silicium sont cinq états qui ont pu être estimés allant de l'interstitiel doublement positif  $I^{++}$  à l'état doublement négatif  $I^{--}$ .

## V- Migration des défauts

### V-1. Mécanismes de migrations des défauts

La structure et les énergies de formation des auto-interstitiels et des lacunes vont nous permettre de mieux comprendre les mécanismes et les chemins de migration des défauts dans le silicium.

D'un point de vue général, lorsqu'un défaut migre d'un site stable  $s_1$  vers un autre site stable  $s_2$  équivalent, il doit franchir une barrière énergétique notée  $\Delta G_m$ .

La figure suivante illustre ce passage en représentant la variation de son enthalpie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la position dans l'espace du défaut au cours du saut élémentaire :

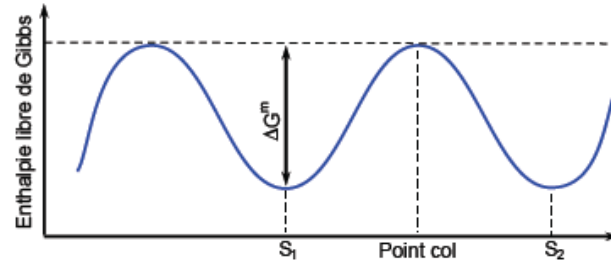


Fig.III.12 : Schéma de principe illustrant la migration d'une particule et la notion de l'énergie d'activation

Si on considère qu'au cours de son déplacement l'espèce diffusante ou le défaut saute d'un site stable à un autre avec une fréquence  $\nu$ , cette barrière énergétique que doit franchir le défaut est également l'énergie d'activation de  $\nu$ , notée  $Q$  :

On obtient alors : [2] et [3]

$$\nu = \nu_0 \exp(-Q/kT) \quad \text{III-16}$$

De même :

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad \text{III-17}$$

Avec :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \Delta S^m \quad \text{III-18}$$

L'enthalpie libre de Gibbs ( $G$ ) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence  $\nu_0$  proche de la fréquence de Debye du cristal (qui de l'ordre de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  pour le silicium)[2]. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin et donc d'une augmentation de  $G$ .

A cause de l'agitation thermique, la particule peut franchir la barrière de potentiel appelée énergie de migration  $E_m$  ou  $\Delta G_m$  et qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs du cristal entre sa valeur au point col et celle à l'équilibre.

La relation liant la fréquence de saut avec le coefficient de diffusion est donnée par :

$$D = g a^2 \nu \quad \text{III-19}$$

Ou :

$$D = D_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad \text{III-20}$$

Avec :

$$D_0 = g a^2 \nu_0$$

Où  $a$  est la longueur du saut élémentaire ( $a=2.35 \text{ \AA}$  pour le silicium) et  $g$  est un facteur géométrique pour le type de cristal considéré.

## V-2. Calculs des paramètres de la migration des défauts

La détermination des paramètres de la migration est souvent plus délicate car l'estimation de l'énergie de migration, ou de la barrière énergétique à franchir pour effectuer un saut élémentaire, nécessite la connaissance des différentes configurations et chemins de migration possibles.

Clack and Ackland [32] ont pu déterminer les chemins utilisés par l'auto-interstitiel lors de sa migration par la simulation de dynamique moléculaire sans pour autant dégager de mécanismes simples.

Lee and al. [33] ont examiné les différents chemins possibles à partir de calculs statiques. Ils obtiennent une enthalpie d'activation pour l'autodiffusion la plus basse dans le cas de l'état de charge neutre aux alentours de 4.24 eV en accord avec les valeurs expérimentales comprises entre 4.1 et 5.1 eV [28].

L'énergie de migration obtenue par Sinno [34] est de 0.96 eV pour les interstitiels et de 0.46 eV pour les lacunes, valeur très proche des 0.43 eV obtenue par Maroudas [35].

## V-3. Etats de charge des défauts

Pour un défaut donné, chaque état de charge doit avoir un coefficient d'énergie libre de migration qui est fonction de la position du niveau de Fermi. Par exemple, des récents travaux réalisés par Sharp et al. [36] ont montré que la diffusivité de  $I^+$ , qui migre entre des sites interstitiels tétraonaux, dépend de  $E_f$ , alors que l'état neutre de I est indépendant de  $E_f$ .

D'autre part, des expériences menées par Watkins et al.[37] utilisant la résonance paramagnétique des électrons (EPR) et la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) ont montré que l'énergie de migration de la lacune était dépendante de l'état de charge, ainsi l'énergie d'activation de migration de la lacune  $V^-$ ,  $V^0$  et  $V^{++}$  est estimée respectivement à  $0.18 \pm 0.02 \text{ eV}$ ,  $0.45 \pm 0.04 \text{ eV}$  et  $0.32 \pm 0.02 \text{ eV}$ . Cependant, il est difficile d'extrapoler ces résultats pour des températures élevées et en général on ne retient qu'une expression simplifiée de la dépendance en  $E_f$  de la diffusivité pour les différents états de charge.

## VI- Diffusion des impuretés dans le silicium

Le silicium intrinsèque (dépourvu de toutes impuretés susceptibles de modifier la densité des porteurs) a sa bande de valence presque totalement pleine et sa bande de conduction presque totalement vide. Dans cet état, on peut affirmer qu'à température ambiante, il est presque un isolant. [8]

Compte tenu des propriétés électriques nécessaires à la conception d'une jonction, il n'est pas utilisable en l'état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques : Le dopage.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (qui sont les éléments dopants) dans le silicium. Ces éléments vont introduire des porteurs libres qui vont pouvoir « sauter » entre les états localisés.

Les dopants sont de deux natures :

- *Donneurs* : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives excédentaires (des électrons  $e^-$ ). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a donné un électron dans le réseau par agitation thermique.
- *Accepteurs* : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives excédentaires (des trous  $h^+$ ). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a accepté un électron dans le réseau par agitation thermique.

Dans le cas du silicium, qui est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments, les éléments dopants sont (à titre d'exemple) :

Type	Accepteurs	Donneurs
Colonne	III	V
Les plus fréquemment utilisés	Bore et Aluminium	Phosphore et Arsenic

Tableau III.2 : Les éléments dopant du silicium

Toute fois, le mécanisme conjoint ou relatif au dopage d'impuretés (donneurs ou accepteurs) est celui dit de « *diffusion* ». Examinons de plus près ce phénomène.

Les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion dans un cristal vont dépendre de la nature du cristal et de celle de l'espèce diffusante. On peut noter que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser ; on parlera alors de mécanisme d'autodiffusion. L'autodiffusion est importante puisqu'elle permet notamment de créer des lacunes dans le réseau cristallin.

On peut aussi retenir que : la diffusion de dopants est proportionnelle à la concentration de défauts qui lui sert de véhicule. [2]

Les mécanismes de la diffusion sont liés aussi à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin. Cette impureté peut en effet être à l'équilibre en site *substitutionnel* (à la place d'un atome du réseau) ou en site *interstitiel* (entre les atomes du réseau).

Suivant la position d'équilibre, on distingue les impuretés substitutionnelles, dont le site stable est un site du réseau cristallin de la matrice, et les impuretés interstitielles, dont le site stable se situe entre les sites du réseau (dans un interstice entre les atomes de la matrice). [2]

## VII- Mécanismes de diffusion dans le silicium

L'idée d'utiliser des techniques de diffusion pour changer la conductivité dans le silicium a été divulguée pour la première fois, dans un brevet déposé en 1952 par William Gardner PFANN.

La diffusion des impuretés d'une région de forte concentration vers une région de concentration plus faible est une propriété physique de base résultant du mouvement brownien des atomes. [8]



La diffusion consiste en un transport des atomes à travers le réseau cristallin. C'est un phénomène thermodynamique consécutif à l'augmentation de l'entropie du système qui est du à la nécessité d'uniformiser les variables thermodynamiques.

En effet, en raison de la différence de concentration, les atomes excédentaires sont déplacés à l'intérieur du solide par le biais d'un gradient de potentiel chimique qui tend à s'uniformiser. Le paramètre qui caractérise la capacité d'un atome à se déplacer dans le matériau est appelé « coefficient de diffusion » ou diffusivité.

La diffusion thermique des dopants va en modifier leur répartition dans le matériau soumis à de hautes températures. Cette étape critique va donc conditionner le fonctionnement ultérieur du dispositif semiconducteur et ses paramètres.

La diffusion des dopants n'est possible que par un couplage avec un défaut ponctuel intrinsèque du silicium. Ces couplages donnent lieu à des mécanismes complexes de diffusion que nous allons maintenant les présenter.

### VII-1. Diffusion interstitielle des impuretés

Il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la figure (III.13), au cours duquel l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit donc à des coefficients de diffusion élevés.

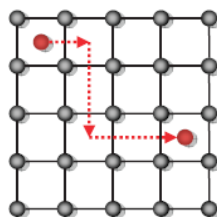


Fig.III.13 : Diffusion interstitielle simple (en rouge impureté) [8]

Dans le silicium, les éléments légers (H, He, ...) et les métaux de transition de la 4<sup>ème</sup> ligne de la classification périodique (Ti, V, Cr, etc...) se comportent suivant ce schéma. Il faut néanmoins signaler que la diffusion interstitielle directe est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant à la formation de complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif.

### VII-2. Diffusion substitutionnelle des impuretés

Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion :

#### a- Le mécanisme lacunaire

Dans ce mécanisme, il ne peut y avoir de diffusion que lorsqu'une lacune arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, les sites peuvent alors s'échanger :

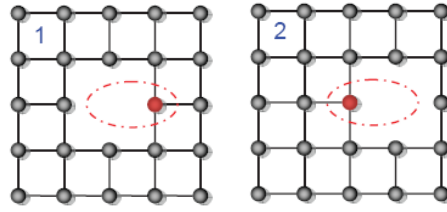


Fig. III.14 : Diffusion lacunaire [8]

Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de Silicium, et l'impureté doit attendre de voir passer une autre lacune pour continuer à diffuser. Mais il peut arriver, du fait d'une forte liaison entre l'impureté et la lacune, que ces deux dernières forment une paire et diffusent ainsi ensemble, c'est une explication des phénomènes de diffusions accélérées qui ont pu être observés expérimentalement.

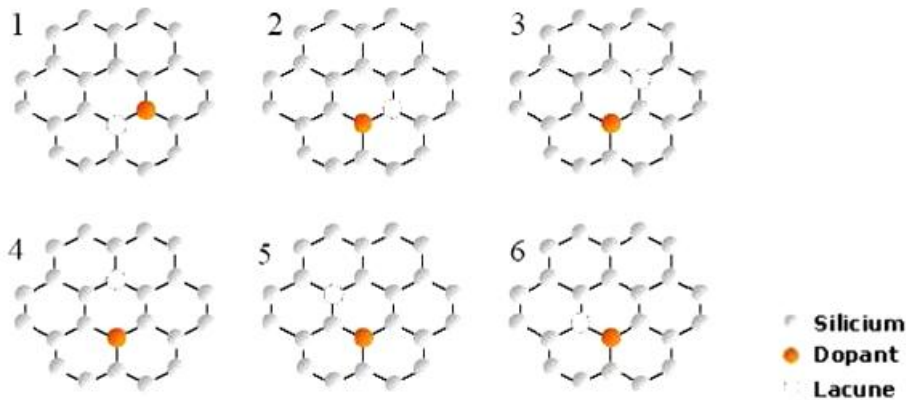


Fig.III.15 : Explication de la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium. [21]

L'impureté ne peut diffuser donc, que si une lacune se présente en position de premier voisin. La diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas du silicium, la lacune va rester liée à l'impureté et c'est le complexe dopant-lacune qui va diffuser dans le réseau cristallin.

Le mécanisme de diffusion par paire dopant-lacune fut décrit pour la première fois par Masayuki Yoshida puis plus tard par Fair et Tsai. [3]

En effet, le processus ne se suffira pas d'un simple échange de position, mais en raison de la forte énergie de liaison existante entre la lacune et le dopant. Cette lacune se déplacera le long de l'hexagone pour revenir de l'autre côté du dopant et ainsi recommencer un cycle. Ce mécanisme de diffusion permet de plus longues distances de migration que via le simple échange de site mais surtout le flux de dopant qui en résulte se dirige dans la même direction que le flux de lacune. Alors que dans le cas du mécanisme d'échange mutuel, le flux de lacune est opposé au flux de dopant. On peut résumer ce mécanisme par la réaction suivante :



Avec  $X_S$  représentant une impureté dopante située sur un site substitutionnel.  $V$  symbolise une lacune qui vient former une paire dopant-lacune pour diffuser. La réaction s'effectuant dans les deux sens, elle correspond aussi à la dissociation de la paire.

Xie et al. [3] ont réalisé des calculs théoriques pour estimer l'énergie de migration de la paire Arsenic-Lacune (fig. III.16). D'après leurs calculs, la barrière énergétique pour que l'arsenic et la lacune échangent leurs positions est de 0.55 eV. La lacune doit ensuite franchir des barrières de potentiel de 0.92, 0.35 puis enfin 0.23 eV afin de passer respectivement en position de deuxième, troisième voisin puis en position de deuxième voisin. L'énergie de migration du complexe entier As-V est estimé donc à 1.19 eV et l'énergie de liaison du complexe est de :  $E_b = 1.21\text{eV}$ .

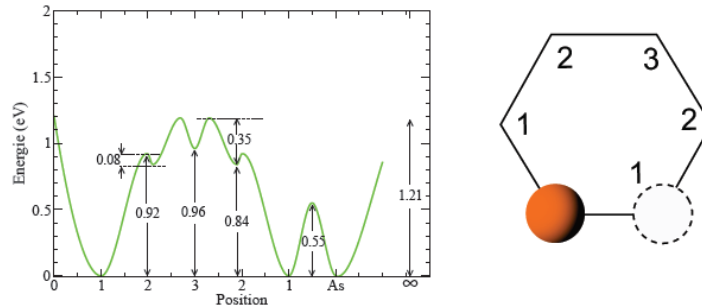


Fig. III.16 : Diagramme de l'énergie potentielle pour la paire As-V en fonction de la séparation de l'atome d'arsenic et de la lacune [3]

Cette énergie de liaison est proche de la valeur 1.20 eV obtenue expérimentalement par Hirata et al. [cité dans 3] et de 1.23 eV obtenue théoriquement par Nicholas et al. [cité dans 3].

### **b- Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels**

Ce mécanisme est illustré sur la figure (III.17) : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel.

Après un saut en (3), (ou plusieurs), l'interstitiel mixte se dissocie en (4) pour reformer un « auto-interstitiel dissocié ».

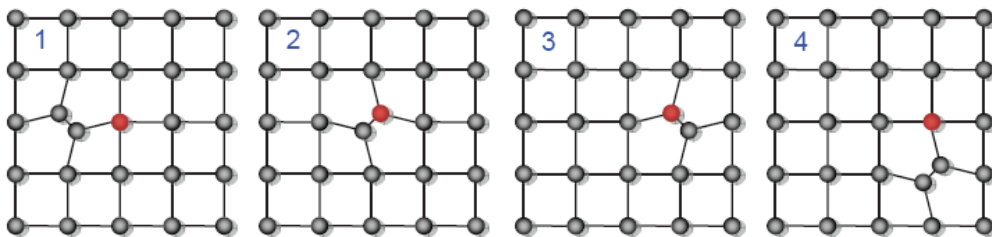


Fig. III.17 : Diffusion assistée par les auto-interstitiels [8]

En fait, dans le vrai réseau du silicium à trois dimensions, l'interstitiel mixte (l'impureté interstitielle) peut effectuer plusieurs sauts et donc diffuser sur de longues distances, avant de se dissocier. Tout se passe alors comme si on avait la diffusion d'une paire : impureté/auto-interstitiel.

Les impuretés dont le site stable est substitutionnel, mais qui ont une probabilité non négligeable de se trouver en site interstitiel où elles diffusent très rapidement, sont régies par les mécanismes dit « dissociatifs », qui sont au nombre de deux :

**i) Le mécanisme « Frank-Turnbull »**

Ce mécanisme met en jeu l'échange d'impuretés substitutionnelles avec des impuretés interstitielles par le biais des lacunes du réseau, suivant la réaction :



Avec  $A$  l'impureté,  $i$  ou  $s$  son site (substitutionnel ou interstitiel) et  $V$  la lacune.

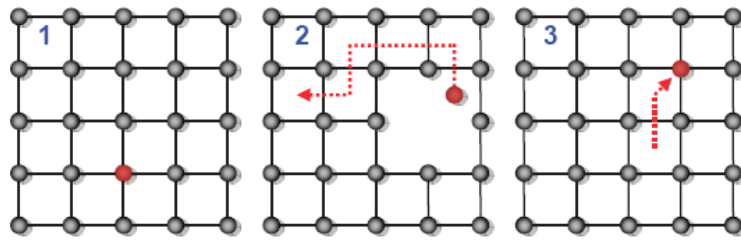


Fig.III.18 : Mécanismes de diffusion « Frank-Turnbull » [3]

**ii) Le mécanisme « kick-out »**

Ce mécanisme met en jeu l'éjection d'une impureté substitutionnelle par un auto-interstitiel ce qui a pour conséquence la formation d'une impureté interstitielle, la réaction inverse permet le retour de l'impureté en site substitutionnel :



Avec  $I$  un auto-interstitiel.

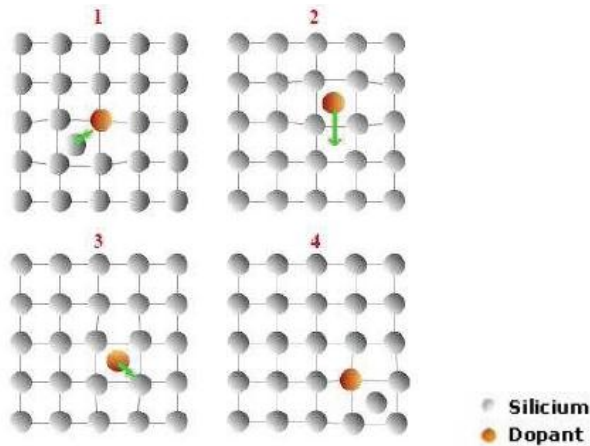


Fig.III.19 : Mécanisme de diffusion « kick-out » [21]

### VII-3. Fraction $f_I$

Nous avons vu que la diffusion d'un atome dopant, ne peut se faire sans se coupler avec un défaut ponctuel du silicium. La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes lacunaire et interstitiel, est une propriété fondamentale qui permet de prévoir le

comportement d'un dopant lors des procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels peut être favorisée.

Le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  du dopant  $A$  peut s'écrire comme la somme des coefficients de diffusion pour chacune des différentes contributions : [3], [21]

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{C_{AX}}{C_A^{tot}} \quad \text{III-24}$$

Où  $X$  est l'un des types de défauts ponctuels.  $C_{AX}$  et  $d_{AX}$  représentent respectivement, la concentration et le coefficient de diffusion de la paire  $AX$ .  $C_A^{tot}$  est la concentration totale de dopants.

On peut définir la proportion d'un des mécanismes utilisés dans la diffusion du dopant en utilisant des coefficients  $f_X$  définis comme : [21]

$$f_X = \frac{d_{AX} \left( \frac{C_{AX}^{eq}}{C_A^{tot}} \right)}{D_A^{eq}} \quad \text{III-25}$$

Ainsi, on peut définir, en considérant uniquement les mécanismes lacunaire et interstitiel, le rapport entre le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  hors équilibre et le coefficient de diffusion à l'équilibre thermodynamique des défauts  $D_A^{eq}$ .

Ce rapport reflète l'accélération ou le ralentissement de la diffusion du dopant observé lors de recuits hors équilibre par exemple, comparée à la diffusion à l'équilibre :

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{C_{AI}}{C_{AI}^{eq}} + f_V \frac{C_{AV}}{C_{AV}^{eq}} \quad \text{III-26}$$

Avec :  $f_I + f_V = 1$  III-27

Les valeurs de  $f_I$  sont définies pour le silicium intrinsèque, pour une charge donnée. Elles varient avec le dopage. Les deux cas extrêmes, pour la diffusion par paire dopant-défaut, ont alors pour signification :

Valeur de $f_I$	Valeur de $f_V$	Mécanisme de diffusion
1	0	Interstitiel
0	1	Lacunaire

Tableau III.3 : Valeurs extrêmes de la fraction  $f_I$  [21]

La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes (lacunaire et interstitiel) devient alors une propriété fondamentale qui permet de prévoir le comportement d'un dopant lors de procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels est favorisée.

Avant d'exposer les différentes expériences qui ont permis d'extraire ces coefficients des différentes contributions pour chacun des dopants [38], il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

Tout d'abord, nous pouvons écrire le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  du dopant  $A$  comme la somme des coefficients de diffusion pour chacune des différentes contributions.

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{[AX]}{[A]^{tot}} \quad \text{III-28}$$

Où  $X$  est l'un des types de défauts ponctuels.  $[AX]$  et  $d_{AX}$  représentent la concentration et le coefficient de diffusion de la paire  $AX$ .  $[A]^{tot}$  est la concentration totale de dopant.

On définit par le coefficient  $f_X$  la proportion d'un des mécanismes utilisé dans la diffusion du dopant :

$$f_X \triangleq \frac{d_{AX} \left( \frac{[AX]^{eq}}{[A]^{tot}} \right)}{D_A^{eq}} \quad \text{III-29}$$

Ainsi, on obtient, en considérant uniquement les mécanismes lacunaire et interstitiel, le rapport entre le coefficient de diffusion effectif  $D_A$  et le coefficient de diffusion à l'équilibre  $D_A^{eq}$ . Ce rapport correspond à l'accélération ou au ralentissement de la diffusion du dopant comparée à la diffusion à l'équilibre :

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{[AI]}{[AI]^{eq}} + f_V \frac{[AV]}{[AV]^{eq}} \quad \text{III-30}$$

#### VII-4. Calcul de la fraction $f_I$

Elle est déterminée expérimentalement. Nous allons présenter un exemple pour le calcul de  $f_I$  de quelques principaux dopants. Donnons quelques caractéristiques essentielles liées à l'ambiance gazeuse lors d'un recuit. [3]

Lorsqu'un recuit oxydant est réalisé, la diffusion des dopants est perturbée par la génération et la formation de défauts d'empilement induits par l'oxydation (oxidation stacking faults, OSF). Ces défauts que l'on peut observer par microscopie électronique à transmission TEM à la surface de l'échantillon ont été identifiés comme étant de nature interstitielle.

Le recuit oxydant va en effet injecter des interstitiels dans le silicium et favoriser ainsi la diffusion des dopants utilisant majoritairement le mécanisme interstitiel et ralentir la diffusion des dopants migrant préférentiellement via un mécanisme lacunaire. [39]

Par contre, la nitruration du silicium réalisée dans une ambiance de  $\text{NH}_3$  donne un effet opposé à l'oxydation en termes de diffusion des dopants et de formation de défauts d'empilement.

Les défauts d'empilement vont, dans ce cas, se dissoudre plus rapidement, à cause de la présence d'une sursaturation lacunaire et donc d'une sous-saturation en interstitiel. Ainsi les dopants présentant une diffusion où le mécanisme dominant est plutôt interstitiel seront retardés tandis que ceux présentant un  $f_V$  proche de l'unité subiront une accélération de la diffusion.

Ural et al. [40] ont utilisé les propriétés concernant l'ambiance gazeuse du recuit. Par ce biais, ils ont pu déterminer la contribution de chacun des deux mécanismes (lacunaire ou interstitiel) dans la diffusion des dopants. Partant d'un même profil de concentration, ils ont réalisé pour les quatre principaux dopants, trois différents recuits : sous ambiance neutre, sous  $\text{NH}_3$  et sous  $\text{O}_2$ . Leurs résultats à  $1000^\circ\text{C}$  sont rassemblés dans la figure qui suit :

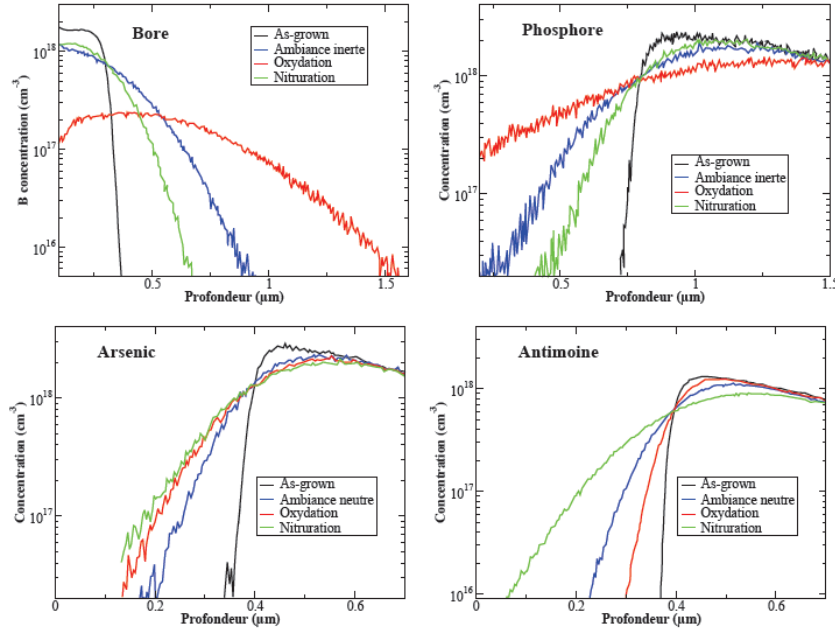


Fig.III.20 : Différence de comportement du bore, du phosphore, de l'arsenic, et de l'antimoine au cours de recuits sous différentes ambiances gazeuses à 1000°C pendant 5 heures. [3]

On a depuis longtemps observé lors de recuits sous ambiance oxydante une forte accélération de la diffusion du bore, du phosphore et de l'arsenic par rapport à la diffusion dans des conditions intrinsèques. Ce phénomène est appelé l'POED (*Oxidation Enhanced Diffusion*).

Le degré d'accélération par rapport à la diffusion intrinsèque dépend principalement de trois facteurs qui sont l'espèce dopante ( $B > P > As$ ), le *temps de diffusion* et l'*orientation cristalline* du silicium.

Cette accélération de la diffusion du bore et du phosphore en présence d'une sursaturation en interstitiels traduit le fait que ces dopants utilisent majoritairement le mécanisme de couplage avec un interstitiel pour diffuser.

A l'inverse, lors du recuit sous  $NH_3$  la diffusion du bore et du phosphore est ralentie. Elle est accélérée dans le cas de l'antimoine.

Finalement, Ural et al. obtiennent les différentes valeurs de  $f_I$  pour les quatre principaux dopants :

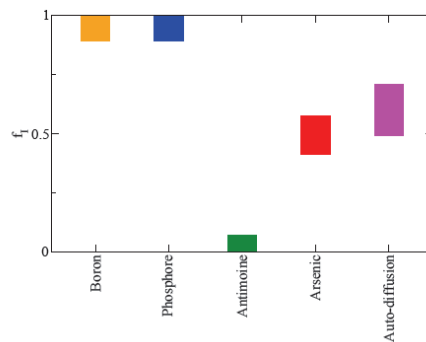


Fig. III.21: Estimation des coefficients  $f_I$  pour le bore, le phosphore, l'antimoine, l'arsenic et dans le cas de l'autodiffusion du silicium. [40]

Il est important de remarquer qu'en dépit du fait que les dopants ont des  $f_i$  très différents, ils utilisent les deux mécanismes pour diffuser. Ainsi, la modélisation de la diffusion de chacun de ces dopants ne demandera pas de changement dans les équations mais simplement un réajustement dans les différents paramètres à intégrer dans le modèle à choisir.

## VIII- Paramètres de la diffusion des dopants dans le silicium

Il existe, un nombre restreint de variables physiques caractérisant la diffusion d'un dopant. En premier lieu vient le *coefficient de diffusion intrinsèque*. Ce paramètre détermine la diffusion du dopant lorsque la concentration totale de dopant est située en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs libres  $n_i$ .

Nous avons décrit les deux mécanismes atomiques de migration des dopants via la formation de paires dopant-défaut. Un dopant n'utilise pas dans la même proportion de l'un ou l'autre des mécanismes.

Le bore et le phosphore utilisent préférentiellement le mécanisme interstitiel alors que l'antimoine migre plutôt via un mécanisme lacunaire.

### VIII-1. Coefficient de diffusion intrinsèque

La diffusion des dopants dans le silicium par pré-dépôt peut se faire sous de nombreuses conditions différentes. Le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement conditionné par les paramètres technologiques reliés à la surface. On obtient, par exemple, des profils très différents lorsque la concentration de surface est faible ou très forte.

Dans tous les cas, le paramètre important responsable de l'accélération ou du ralentissement de la diffusion des dopants, est la concentration locale de défauts ponctuels incorporés lors de la diffusion du dopant.

La figure (III.22) représente, pour le phosphore, des profils de concentration issus d'un dopage par pré-dépôt obtenus en faisant varier la concentration de surface :

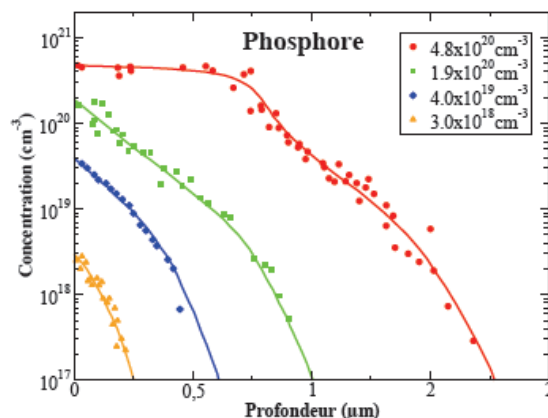


Fig.III.22 : Profils de pré-dépôt de phosphore à 900°C pour plusieurs concentrations de surface. [3]

Lorsque la concentration de dopant est en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs  $n_i$ , le profil de concentration du dopant résultant d'un pré-dépôt est alors directement



donné par une distribution analytique calculée à partir de l'équation de Fick et en utilisant un coefficient de diffusion constant. Cette distribution est donnée par :

$$C(x, t) = C^{surf} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad \text{III-31}$$

Dans l'équation (III-31), le coefficient de diffusion  $D_i$  obtenu dans ces conditions est appelé le *coefficient de diffusion intrinsèque* et est utilisé comme point de référence dans les différents calculs de la diffusion.

On retrouve effectivement sur la figure (III.22) avec une concentration de surface de  $3.10^{18} \text{cm}^{-3}$  inférieure à la concentration intrinsèque du silicium ( $n_i$  (à  $T=900^\circ\text{C}$ )= $4.10^{18} \text{cm}^{-3}$ ), le comportement décrit par l'équation (III-31). Cependant, pour une concentration supérieure à la concentration intrinsèque, le profil de phosphore obtenu s'écarte fortement de cette distribution.

On remarque notamment dans le cas des pré-dépôts de phosphore, une inflexion dans les profils où la concentration de surface dépasse  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . L'explication de cette inflexion dans les profils de pré-dépôts de phosphore a été apportée par Yoshida et al. [41].

Expérimentalement, le coefficient de diffusion intrinsèque est déterminé dans des conditions de recuits sous ambiance neutre, en évitant soigneusement divers effets tels que les contraintes thermiques, ou la contamination de surface.

Pour chacune des espèces diffusantes dans le silicium,  $D_i$  peut se mettre sous la forme d'une relation d'Arrhenius :

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{Q_A}{k T}\right) \quad \text{III-32}$$

Où  $D_{i0}$  est considéré comme une constante et est appelé le facteur de fréquence ou le facteur d'entropie car il est relié à la fréquence de saut atomique du dopant (déjà discutée plus haut) ainsi qu'à l'entropie générée.

Dans le tableau suivant, on présente les différents coefficients  $D_i$  citée dans la littérature :

Dopants	$D_i \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
<b>B</b>	$7.87 \exp\left(-\frac{3.75 \text{ eV}}{k T}\right)$
<b>As</b>	$68.6 \exp\left(-\frac{4.23 \text{ eV}}{k T}\right)$
<b>P</b>	$2.53 \exp\left(-\frac{3.61 \text{ eV}}{k T}\right)$
<b>Sb</b>	$12.9 \exp\left(-\frac{3.98 \text{ eV}}{k T}\right)$
<b>Al</b>	$4.73 \exp\left(-\frac{3.35 \text{ eV}}{k T}\right)$

Tableau III.4 : Valeurs de  $D_i$  selon plusieurs références pour différents dopants (d'après [3])

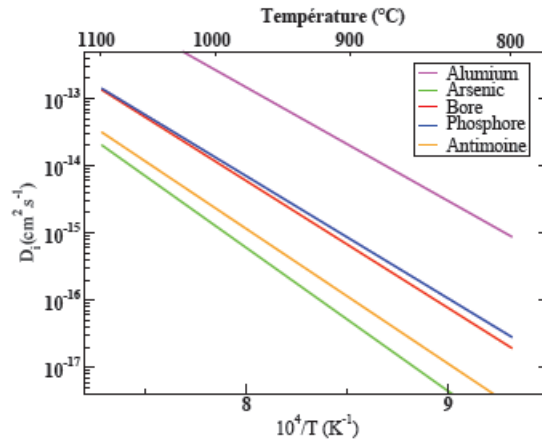


Fig.III.23 : Profil des coefficients de diffusion intrinsèque des principaux dopants. [3]

### VIII-2. Etats de charges des paires dopants-défauts

Les états de charge de chacune des espèces jouent un rôle non négligeable dans la diffusion. Un dopant pour diffuser, va se lier avec un défaut ponctuel du silicium pour former une paire dopant-défaut.

Au cours de ce paragraphe, nous étudions plus précisément quels vont être les différents états de charges possibles pour chacune de ces paires. Bien entendu, le phosphore étant un donneur, les états de charges seront différents selon la nature du dopant.

#### Cas du phosphore

Expérimentalement, si on irradie par électrons des échantillons de silicium (FZ) de type n. On observe l'apparition d'un type de défauts appelé centre-E.

Ce type de défaut donne naissance à un niveau accepteur situé à ~0.44eV en dessous de la bande de conduction. Le centre-E consiste en l'association d'une lacune et d'un atome du groupe V (P-V selon le type de dopant utilisé). [3]

Si on considère le cas du phosphore, la paire (P-V) peut être décrite comme l'association d'une lacune avec un atome substitutionnel de phosphore. Le niveau accepteur est situé à  $E_c - 0.43\text{eV}$  (voir fig. III.24).

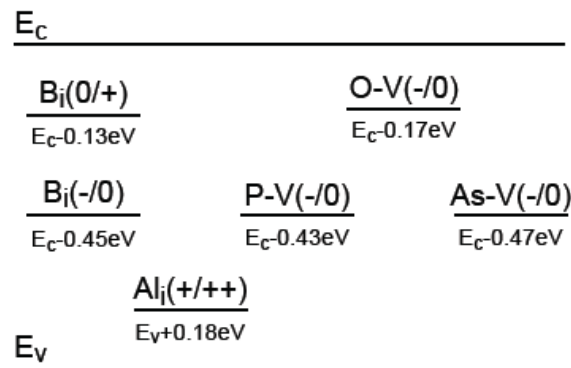


Fig.III.24 : Niveaux obtenus par DLTS du défaut  $B_i$ , des centres E (PV et AsV), du centre A (OV) et du défaut  $Al_p$  [42]

Les études par irradiations électroniques réalisées par Hirata et al. [3] ont montré qu'il y avait deux états de charges pour la paire phosphore-lacune :  $(PV)^0$  et  $(PV)^-$ .

Ils ont obtenu des enthalpies de migration respectivement égales à :  $H_{(PV)^0}^m = 0.94\text{eV}$  et  $H_{(PV)^-}^m = 1.25\text{eV}$ , pour des températures comprises entre 150 et 250°C. [3]

## IX- Phénomènes influençant la diffusion

Au dessus de la limite de précipitation, de nouveaux phénomènes sont à prendre en considération en plus des mécanismes précédents, comme la formation d'agrégats d'auto-interstitiels ou le phénomène de percolation à haute concentration de dopants.

Ce type de phénomène influence la diffusion des dopants en créant des puits et des sources d'auto-interstitiels. Par exemple, pour les fortes concentrations de dopants, une très forte accélération de la diffusion est observée.

Il est important de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques pouvant modifier la concentration locale de défauts ponctuels, puisqu'elle est liée au coefficient de diffusion du dopant. Nous allons donc décrire les particularités de ces mécanismes en insistant, toutefois, sur le fait que ce sont des phénomènes à seuil et qui sont négligeables au-dessous d'une concentration critique.

### IX-1. Influence de la précipitation limite des dopants – Notion de solubilité limite

Au dessus d'une concentration correspondant à la solubilité limite, des phénomènes de précipitation surviennent. En effet, les atomes du dopant réagissent les uns avec les autres ainsi qu'avec le silicium formant des composés ou des agrégats. Une fois incorporés dans ces agrégats, les atomes dopants, n'étant plus en site substitutionnel sur le réseau du silicium, ne fournissent plus de charges. Ils ne sont plus actifs et par conséquent, ne se déplacent plus.

Les concentrations d'atomes dopants ont été plus que centuplées au cours des dernières années. Le problème se situe dans l'augmentation de la concentration en atomes dopants. Au dessus d'une certaine concentration appelée *solubilité limite*, des phénomènes de précipitations surviennent. Les atomes dopants se mettent à réagir les uns avec les autres. Lors de cette réaction les atomes dopants ne fournissent plus de charges.

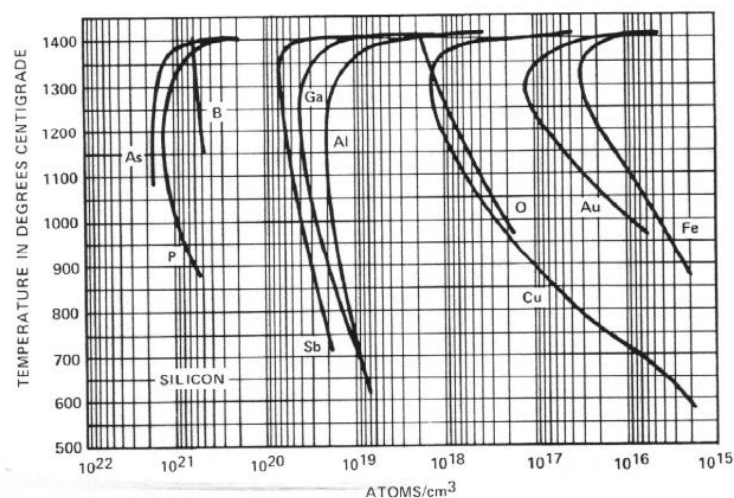


Fig.III.25 : Solubilité limite  $N_L$  de divers dopants en fonction de la température [6]

La solubilité limite (dite aussi précipitation limite) est à la fois fonction du dopant et de la température. En microélectronique, on utilise le plus souvent une loi d'Arrhenius pour quantifier cette concentration limite :

Dopants	Solubilité limite (cm <sup>-3</sup> )
B	$9,2 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0,73 \text{ eV}}{k T}\right)$
As	$1,3 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0,42 \text{ eV}}{k T}\right)$
P	$2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0,62 \text{ eV}}{k T}\right)$
Sb	$3,8 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{0,56 \text{ eV}}{k T}\right)$

Tableau III.5 : Solubilité limite entre 700 et 1100°C cité dans la littérature. [3]

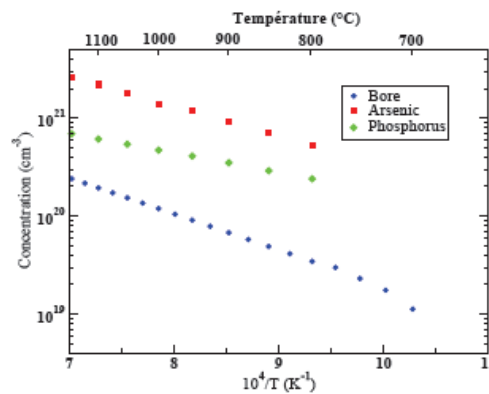


Fig.III.26 : Solubilité limite Pour B, As, et P selon plusieurs références. [21]

## IX-2. Effets des agglomérats d'auto-interstitiels

La surface, comme tout défaut étendu, peut être considérée comme un lieu de recombinaison et de formation pour les auto-interstitiels et les lacunes. La recombinaison des défauts ponctuels, en volume ou au voisinage des défauts étendus, est le mécanisme le plus intuitif dans l'évolution de ces défauts.

Trois familles de défauts étendus peuvent être différenciées selon leurs tailles et leurs structures cristallographiques : les petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits {311} et les boucles de dislocations (parfaites ou fautées). On s'aperçoit, sur la figure suivante, que l'énergie de formation pour ce type de défauts décroît à mesure que le nombre d'auto-interstitiels piégés dans le défaut augmente. Ceci a pour conséquence d'amener lentement les petits amas à évoluer en défauts {311} qui vont évoluer à leur tour pour former les boucles de dislocations, lorsque le nombre d'auto-interstitiels piégés augmente.

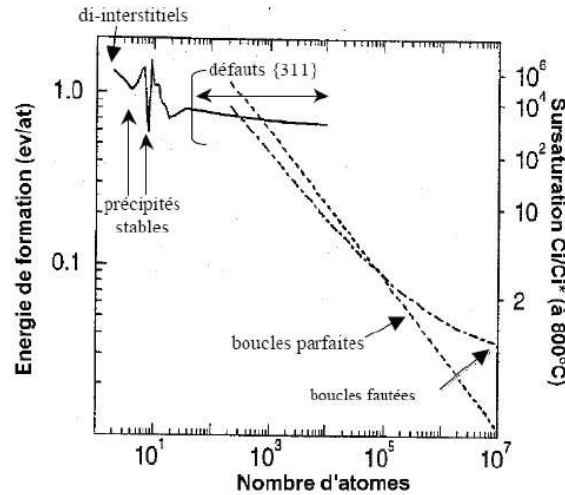


Fig.III.27 : Evolution de l'énergie de formation des clusters d'auto-interstitiels en fonction du nombre d'atomes les composant [43]

La sursaturation d'auto-interstitiels autour d'un défaut contenant  $n$  auto-interstitiels, noté  $S_s$  est le rapport de la concentration effective d'auto-interstitiels  $C_i$ , sur la concentration en auto-interstitiel à l'équilibre  $C_i^*$ . L'équation (III-33) permet de corrélérer la coalescence des défauts étendus avec, soit la concentration d'auto-interstitiels, soit  $E_f(n)$  l'énergie de formation de l'agglomérat de taille  $n$ .

$$S_s = \frac{C_i}{C_i^*} = \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right) \quad \text{III-33}$$

Les petits agglomérats ayant globalement une énergie de formation plus élevée vont se dissoudre pour alimenter les défauts de plus grande taille, plus stables, ayant une énergie de formation moins élevée comme les défauts  $\{311\}$ . Cette évolution peut aller jusqu'à la formation de boucles de dislocations fautées ou parfaites (figure III.28). Ces évolutions des défauts ponctuels modifient la concentration d'auto-interstitiels et de lacunes et donc modifient le coefficient de diffusion des dopants.

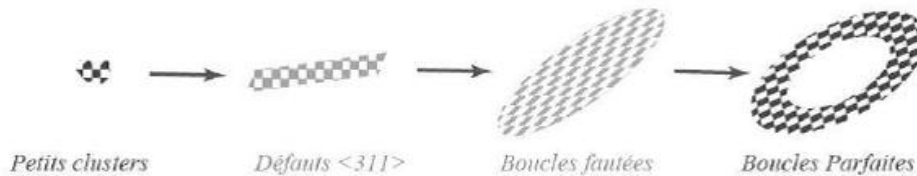


Fig.III.28 : Représentation schématique de l'évolution de la structure des défauts au cours du recuit. [3]

Les petits amas d'auto-interstitiels sont constitués d'un nombre restreint d'auto-interstitiels (entre deux et une dizaine). Les di-interstitiels I2 sont les précurseurs de la nucléation des auto-interstitiels en défauts étendus. Ainsi ils vont, au cours du recuit, capturer des auto-interstitiels libres et évoluer vers des agrégats énergétiquement plus stables.

Contrairement aux petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits  $\{311\}$  ont été identifiés par microscopie électronique en transmission (figure III.29). Cette classe particulière de défauts est caractéristique d'une irradiation par électrons ou d'une implantation ionique dans le silicium. Ces défauts ont été appelés les « rod-like defects » (RDLs) et/ou défauts d'empilement  $\{311\}$ .

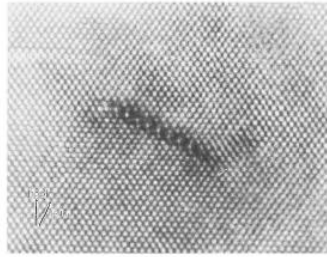


Fig.III.29 : Image des défauts {311} par TEM en Haute Résolution [21]

### XI-3. Effets des agglomérats de paires dopants-défauts

Lorsque les concentrations en défaut (auto-interstitiel ou lacune) et en dopants deviennent élevées, des clusters dopants-défauts se forment. A titre d'exemple, dans le cas de la formation d'agglomérats mixtes de dopants et de défauts ponctuels pour le phosphore.

Le phosphore implanté à forte dose peut ne pas être activé. Il se forme des précipités SiP pour des implantations à des doses situées au dessus d'une concentration limite du phosphore dans le substrat. Dans cette zone, un atome de silicium en position substitutionnelle, situé au centre d'un tétraèdre d'atomes de phosphore peut aussi être éjecté. Les amas qui se forment dans le cas du phosphore sont de type PnV.

### IX-4. Effet du fort dopage

Le nombre de défauts ponctuels présents à l'équilibre change quand le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques  $n_i$ . Cela modifie la quantité des différents états de charge, sachant que la concentration des défauts chargés dépend du niveau de Fermi alors que la concentration des défauts non chargés est indépendante du niveau de Fermi. Par conséquent, le dopage modifie la quantité totale de défauts ponctuels.

Si on définit :

$C, C^{2-}, C^+, C^{2+}$  : les concentrations d'un défaut ponctuel donné, lorsque le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques,

$C_i^-, C_i^{2-}, C_i^+, C_i^{2+}$  : les concentrations d'un défaut lorsque le dopage est inférieur à la concentration des porteurs intrinsèques.

On peut montrer à l'équilibre que :

$$\frac{C^-}{C_i^-} = \frac{n}{n_i} \quad , \quad \frac{C^{2-}}{C_i^{2-}} = \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad \text{III-34}$$

$$\frac{C^+}{C_i^+} = \frac{p}{n_i} \quad , \quad \frac{C^{2+}}{C_i^{2+}} = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \quad \text{III-35}$$

Avec  $n$  et  $p$  les concentrations des porteurs libres : électrons et trous.

Par conséquent, la diffusion d'un dopant en particulier va dépendre de la concentration globale des dopants ionisés. La diffusion devient dépendante de la concentration et le gradient de concentration des dopants ionisés implique l'existence d'un champ électrique interne qui ajoute une composante à la diffusion.

En supposant tous les dopants ionisés et les défauts ponctuels à l'équilibre thermodynamique, l'équation de diffusion pour un dopant de type  $n$  devient :

$$J = -D_A^* C_A \frac{\partial}{\partial x} \ln \left( C_A \frac{n}{n_i} \right) \quad \text{III-36}$$

Si tous les dopants sont ionisés à l'équilibre thermodynamique :

$$J = -h D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{avec : } h = 1 + \frac{n}{\sqrt{n^2 + 4 n_i^2}} \quad \text{III-37}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -h D_A^* \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{avec : } D_A^* = D_{AX^0}^i + D_{AX^-}^i \left( \frac{n}{n_i} \right) + D_{AX^{2-}}^i \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad \text{III-38}$$

$D_A^*$  est le coefficient de diffusion du dopant A à l'équilibre

$C_A$  est la concentration du dopant considéré.

$D_{A+Xj}^i$  est le coefficient de diffusion intrinsèque (lorsque  $n < n_i$ ) du dopant ionisé ( $A^+$ ) utilisant pour se déplacer le défaut X ayant une charge j.

$h$  est le facteur correspondant à l'effet du champ électrique interne. Il varie entre 1 ( $n \ll n_i$ ) et 2 ( $n \gg n_i$ ) et participe toujours à l'augmentation de la diffusion du dopant quelque soit son type  $n$  ou  $p$ .

### IX-5. Effet de percolation

Larsen *et al.* [cité dans 21] ont étudié la variation du coefficient de diffusion des principaux dopants pour de fortes concentrations. Ils observent ainsi un brusque changement de comportement du coefficient de diffusion lorsque la concentration de dopants dépasse une certaine limite. En effet, avant ce seuil, le coefficient suit une loi simple d'Arrhenius. En revanche, au-delà de cette limite, on assiste aussi bien pour l'arsenic que pour le phosphore, à une très forte augmentation du coefficient de diffusion qui suit aussi une loi d'Arrhenius mais différente de la loi applicable en dessous de la limite de concentration.

Mathiot *et al.* [21] ont été les premiers à apporter une explication plausible, basée sur des considérations physiques, en utilisant une théorie dite de percolation. Pour illustrer ce phénomène, ils ont choisis le phosphore comme dopant (figure III.30). Examinons le réseau hexagonal du silicium dans le plan (111). Positionnons dans ce réseau, un atome de phosphore, noté P1, en site substitutionnel ainsi qu'une lacune (V) en position de premier voisin du phosphore. La lacune et le phosphore vont se coupler et échanger leur position. Si la lacune et le phosphore ré-échantent respectivement leur position, on retrouve alors la position initiale et donc il n'y a pas eu ni de diffusion ni de précipitation.

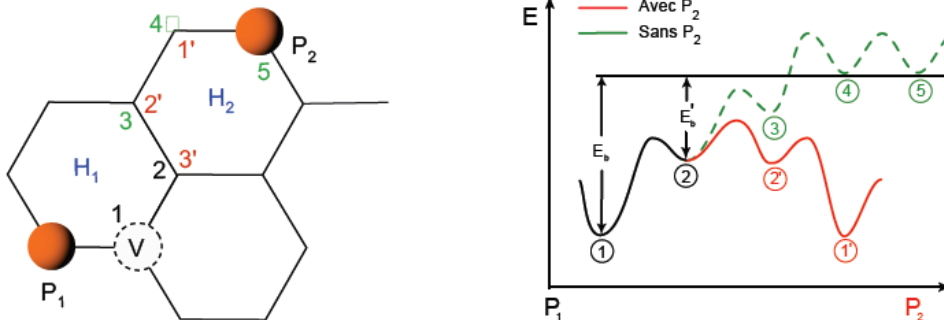


Fig. III.30 : Géométrie planaire du réseau de silicium dopé au P, séparation de la paire phosphore-lacune (d'après [44]), et diagramme de l'énergie potentielle de la paire P-V en fonction de la distance P-V avec ou sans un autre atome de P en position de cinquième voisin.

Pour que l'atome de phosphore se déplace véritablement dans la matrice en utilisant la même lacune, il faut que la lacune fasse le tour de l'hexagone H1. Cela est possible car la lacune et le dopant ont une forte interaction l'un avec l'autre. La position la plus éloignée pour le couple dopant-lacune se situe en position de troisième voisin. Une fois la lacune passée à la position 3, elle peut alors soit revenir de l'autre côté du phosphore et à nouveau échanger sa position avec le phosphore pour ainsi le faire diffuser, soit, passer en position 4 puis 5 et se séparer complètement de l'atome de phosphore pour diffuser seule.

Dans le cas d'une très forte concentration de dopants, où la probabilité que l'atome P1 a un atome P2 en position de cinquième voisin n'est plus négligeable. Une fois la lacune ayant échangé sa position avec l'atome de phosphore P1, elle se retrouve en position de premier voisin. Elle va se déplacer sur l'hexagone H1 et se retrouver successivement en position de deuxième puis troisième voisin. Mais on peut remarquer, que la position de troisième voisin pour le phosphore P1 est aussi la position de deuxième voisin pour le phosphore P2. La lacune va alors pouvoir se lier plus facilement avec P2 et se retrouver à nouveau en position de premier voisin (position 1') pour échanger sa position avec P2. Une lacune fait diffuser deux atomes de phosphore au lieu d'un.

Le phénomène de percolation est donc un phénomène à seuil, c'est à dire qu'il est totalement négligeable en dessous d'une concentration critique de dopants, mais devient prépondérant dans la diffusion au-delà de cette limite. Il peut être modélisé par un facteur d'accélération qui est fonction de la température et du dopant. Ce facteur  $F$  est égal à :

$$F = 1 + \left( \frac{C_A}{C_{ref}} \right)^{C_{pow}} \quad \text{III-39}$$

Où  $C_A$  est la concentration de dopant  $A$  actif,  $C_{ref}$  est la concentration seuil de déclenchement de l'effet de percolation et  $C_{pow}$  est une constante.

Ce facteur affecte à la fois le flux des lacunes et le flux des impuretés substitutionnelles. Le flux de lacunes correspondant est donné par : [44]

$$J_{V^{tot}}^{perc} = F \cdot J_{V^{tot}} = -F \cdot D_{V^{tot}} \frac{\partial C_V^{tot}}{\partial x} \quad \text{III-40}$$

$$J_A^{perc} = F \cdot J_A = -F \cdot D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{III-41}$$

Où  $J_{V^{tot}}$  est le flux de lacunes et  $J_A$  est le flux de dopant  $A$ , en dehors de l'amas de percolation.

### IX-6. Autres effets à considérer

Dans le cas particulier de la très forte concentration de dopant, les mécanismes fondamentaux qui régissent la diffusion sont très différents de ceux qui régissent la diffusion classique. Il existe cependant d'autres phénomènes très souvent rattachés au domaine d'étude de la diffusion, qui vont aussi bouleverser la migration des dopants, entre autres :

- La présence d'une couche mince d'oxyde de silicium à la surface va perturber le comportement de certains dopants. Puisque la solubilité limite des dopants n'est pas identique dans le silicium et dans l'oxyde de silicium, on observe alors un phénomène de



ségrégation. De plus, à l'interface Si/SiO<sub>2</sub>, pour des dopants tel que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine ou le BF<sub>2</sub>, on observe le phénomène de "pile-up", où le dopant va rester piégé à l'interface. Ces deux phénomènes distincts prennent d'autant plus d'importance que les profils de dopants sont de plus en plus proches de la surface, pouvant entraîner des effets dramatiques sur les caractéristiques électriques du dispositif [45].

## X- Aspect mathématique de la diffusion

Considérons un élément A dissous dans une matrice cristalline, à basse température (température ambiante) l'impureté peut être considérée comme immobile.

En revanche, si la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes A sont mobiles et peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice. Ils obéissent alors au phénomène de diffusion : un gradient de potentiel chimique des éléments au sein de la phase entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes A) à l'intérieur du solide dans le sens inverse du gradient. [21]

La diffusion est donc un processus non réversible dont le "moteur" est le gradient de potentiel chimique et qui a pour objectif d'uniformiser ce potentiel chimique. La description phénoménologique générale de ce processus n'est possible qu'à l'aide de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles.

### X-1. Flux simple - Première loi de Fick

Considérons une plaquette de silicium mise en présence d'une solution gazeuse de dopants, dans un four porté à une température de l'ordre de 1000°C. Les atomes de dopant vont diffuser dans le silicium via les mécanismes cités plus haut. Considérons une surface située en  $x$  dans le silicium :

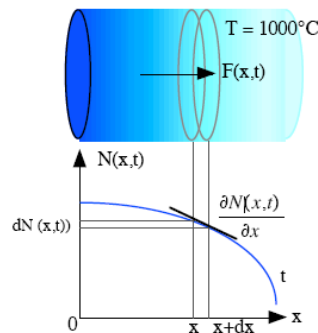


Fig. III.31 : Schématisation d'une surface de silicium traversée par un flux de dopants. [6]

La densité de flux des atomes dopants qui traversent cette surface est proportionnelle à leur gradient de concentration.

Considérons d'autre part, deux tranches d'un matériau d'égales épaisseurs (figure III.32) et où les deux tranches ont différentes concentrations en atomes C1 et C2.

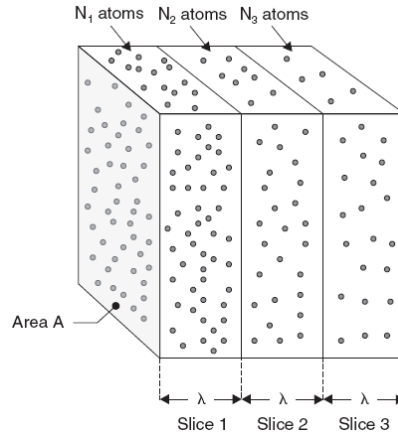


Fig.III.32 : Diffusion à partir d'un gradient de concentration. [50]

Les concentrations sont données par :

$$C_1 = N_1/A.\lambda \quad \text{et} \quad C_2 = N_2/A.\lambda$$

Où :  $N_1$  et  $N_2$  sont le nombre d'atomes présent dans chaque tranche,  $A$  est l'aire des tranches et  $\lambda$  est l'épaisseur des tranches.

Les atomes des différentes plaquettes vibrent continuellement avec la température. A une température donnée, chaque atome d'une tranche a une fréquence de sauter de sa tranche vers la tranche voisine  $\nu$ , avec une probabilité égale dans toutes les directions. A partir de ce principe simple, le flux est donné par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{III-42}$$

Avec :  $J$  : le flux des dopants  $C$  : la concentration des dopants  
 $D$  : Le coefficient de diffusion  $x$  : la profondeur de diffusion

En général, les équations de la diffusion sont basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles de diffusion comportent une multitude d'équations plus complexes, il faut garder à l'esprit que les équations de Fick constituent les fondements de la description du phénomène de diffusion.

L'origine de ces fondements vient de la formule de Nernst-Einstein :

$$J = -\frac{C D}{k T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{III-43}$$

Où  $J$  est le flux d'atomes se déplaçant dans le cristal suivant la direction  $x$ ,  $C$  la concentration des atomes en déplacement,  $D$  le coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration donné,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température (K) et  $\partial\mu/\partial x$  le gradient de potentiel chimique suivant la direction  $x$ .

Le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la concentration des atomes [2] :

$$\mu = k T \ln (\gamma C) \quad \text{III-44}$$

Avec  $\gamma$  le coefficient d'activité des atomes.

Nous sommes dans le cas d'une solution idéale ou fortement diluée. La seule force motrice est le gradient de concentration. Dans le cas simple d'une seule espèce diffusante et aucun autre gradient, le coefficient de diffusion  $D$  est la constante de proportionnalité entre le flux  $J$  d'une particule et le gradient de sa concentration  $C$ . Fick en déduit sa première équation qui correspond à la formule de Nernst- Einstein pour une solution idéale (équation III-45) :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad \text{III-45}$$

Cependant, dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration, le phénomène se décrit très simplement à l'aide de la première loi de Fick, qui stipule que le flux d'impureté  $J$  (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnel (en valeur absolue) au gradient de concentration  $C$  de l'impureté :

Le flux étant généralement exprimé en atomes par centimètre carré par seconde ( $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ),  $D$  s'exprime alors en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

On pourra facilement faire l'analogie avec l'équation de la chaleur :

$$\vec{J}_Q = -k\vec{\nabla}(T) \quad \text{III-46}$$

Ou bien la loi d'ohm pour le courant électrique :

$$\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V) \quad \text{III-47}$$

Le signe négatif traduit simplement le fait que l'impureté migre des zones de forte concentration vers celles de plus faible concentration pour atteindre l'homogénéité des concentrations.

### Simplifications

Il est important de remarquer que le flux est une grandeur vectorielle et donc que, dans le cas le plus général (milieu anisotrope),  $D$  est un tenseur. Néanmoins, pour les mécanismes de diffusion dans le silicium qui est un matériau à structure diamant, isotrope en l'absence de déformation, dans ce cas, le coefficient de diffusion  $D$  devient un scalaire. Nous pourrions par la suite, tout en restant dans un cas général, considérer uniquement le cas unidirectionnel pour lequel la loi de Fick se réduit à (équation III-48) :

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \quad \text{III-48}$$

### X-2. Flux généralisé : Cas d'une impureté soumise à diverses forces motrices

Ci-dessus, nous avons considéré que l'impureté diffusante n'était soumise qu'à son gradient de concentration. Considérons maintenant le cas le plus général où l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et que sous l'effet de ces forces (et de ses interactions avec le réseau cristallin) l'impureté acquiert une vitesse stationnaire moyenne  $u$ . Il est alors aisé de montrer que le flux des impuretés est donné par l'équation : [2], [3]

$$J = u C \quad \text{III-49}$$

Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et vitesse.

Dans l'hypothèse où la force motrice est due uniquement au gradient de concentration, la thermodynamique des processus irréversible permet de montrer que la force motrice est le gradient de l'entropie partielle de mélange et les calculs conduisent alors à l'équation (III-48).

Dans le cas général d'un ensemble de forces motrices, et en admettant que la vitesse moyenne de l'impureté est la somme des vitesses élémentaires qui seraient induites par chacune des forces motrices prises séparément, le flux d'impureté s'écrit sous la forme : [2]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + uC \quad \text{III-50}$$

Dans cette équation, le premier terme (terme "fickien") traduit la contribution du gradient de concentration seul et le deuxième terme (terme "nernstien" ou "d'entraînement") renferme la contribution de toutes les autres forces motrices.

Un cas important à signaler : c'est celui d'une espèce chargée en présence d'un champ électrique. Dans ces conditions la vitesse d'entraînement est donné par :

$$u = \pm \mu E \quad \text{III-51}$$

où  $\mu$  est la *mobilité* et  $E$  le champ électrique, le signe  $\pm$  dépendant du signe de la charge portée par l'impureté. Dans ces conditions le flux s'écrit simplement : [2]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \mp \mu EC \quad \text{III-52}$$

Cette expression du flux, qui est bien connue en théorie du transport des charges électriques, a aussi son utilité pour le problème de la diffusion des dopants dans un semiconducteur.

### X-3. Equation de transport - Seconde loi de Fick

Dans la réalité, la diffusion dépend d'un autre paramètre aussi important que la température, c'est : *le temps de diffusion*.

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou perdue, l'évolution temporelle de la concentration  $C$  de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule. C'est la loi de conservation de la masse (équation III-53) : [2]

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad \text{III-53}$$

En substituant l'équation III-48 dans l'équation III-53, on obtient l'équation générale de la diffusion (équation III-54) :

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) \quad \text{III-54}$$

C'est la seconde équation de Fick. Elle est dite parabolique dans le langage des mathématiques. Elle contient une dérivée du premier ordre en  $t$  et une dérivée réelle du deuxième ordre en  $x$ . Une conséquence de tout cela est que la solution n'est pas réversible dans le temps et n'est donc pas valable pour  $t < 0$ .

La deuxième loi de Fick est établie pour un système conservatif, c'est à dire où il n'y a ni perte ni création d'atomes de l'espèce diffusante, elle permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné.

Considérons maintenant un volume élémentaire  $dV$  de silicium d'épaisseur  $dx$  et de section  $S$  ( $S = 1 \text{ unité}$ ) qui voit circuler en  $x$  une densité de flux  $F(x) = J(x)$  d'atomes dopants.

A un instant  $t$  on dénombre  $C \cdot dx$  atomes de dopant qui vont se fixer dans le volume élémentaire. Durant un temps  $dt$ , on définit une vitesse d'accumulation du dopant  $\partial C / \partial t \cdot dx$  et qui entraîne une modification de flux dans  $(x+dx)$ .

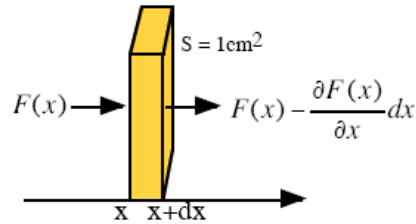


Fig.III.33 : Schématisation d'un volume élémentaire de silicium traversé par un flux de dopant. [6]

Un simple bilan de matière conduit à l'équation de conservation (ou de continuité) suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{III-55}$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{III-56}$$

Si  $D$  peut être considéré comme constant, c'est à dire indépendant de la concentration, et donc indépendant de  $x$  et de  $t$ , dans l'hypothèse d'une diffusion sous le seul effet d'un gradient de concentration, l'équation (III-48) donne : [2]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{III-57}$$

Pour une espèce soumise à des forces d'entraînement supplémentaires, l'équation (III-48) avec  $D$  constant conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{III-58}$$

Les équations (III-57) ou (III-58) permettent le calcul de  $C(x,t)$ , mais s'agissant d'équations aux dérivées partielles, du premier ordre en  $t$  et du second ordre en  $x$ , leurs solutions ne sont pas uniques.

La solution adéquate pour une situation donnée est déterminée par la connaissance d'une condition initiale et de deux conditions aux limites traduisant la réalité expérimentale. En général la résolution de ces équations n'est pas possible analytiquement, ce qui implique la nécessité d'avoir recours à des résolutions numériques.

Néanmoins, l'équation III-57 possède des solutions analytiques simples pour des conditions initiales et aux limites particulières. Ces conditions sont généralement imposées d'un

point de vue expérimental afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et ces lois simples.

## XI- Coefficient de diffusion dans un cristal

Le coefficient de diffusion est une constante qui caractérise la vitesse avec laquelle se déroule la diffusion. Il est relié à la mobilité des impuretés par la relation d'Einstein :

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad \text{III-59}$$

Les coefficients de diffusion des différents dopants varient en fonction de la température. Leurs valeurs expérimentales dans le silicium intrinsèque sont présentées dans la figure (III.34).

On constate que suivant le dopant, les valeurs expérimentales présentent des différences de plusieurs ordres de grandeurs. Cette diversité des ordres de grandeur du coefficient de diffusion reflète simplement les différents mécanismes microscopiques par lesquels un atome peut se déplacer dans le silicium. Ces mécanismes sont intimement liés à la structure atomique (réseau) du silicium cristallin et à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau. [21]

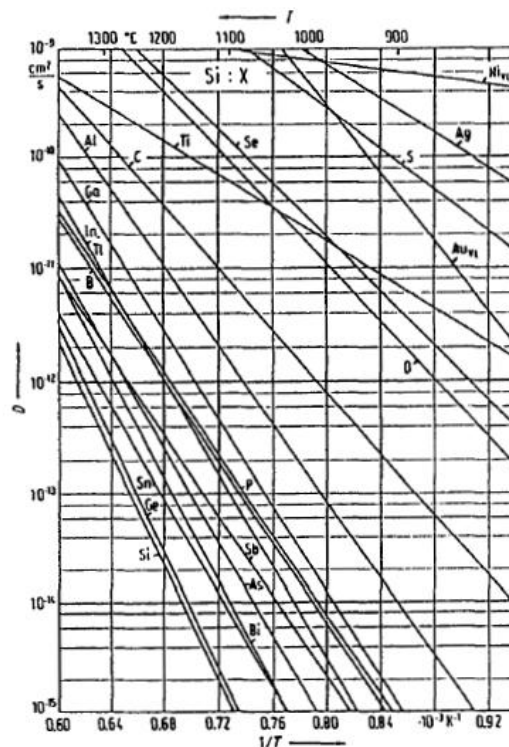


Fig.III.34 : Coefficient de diffusion en fonction de la température pour différents dopants dans le silicium. [1]

Comme on peut le constater, la diffusion est un phénomène activé thermiquement. Les variations expérimentales des coefficients de diffusion avec la température peuvent en général être décrites par une loi d'Arrhenius de type : [21]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{III-60}$$

Où :  $T$  est la température absolue (en Kelvin) et  $k$  est la constante de Boltzmann. Le paramètre  $\Delta G$  (noté aussi  $E_a$ ) s'appelle la différence d'énergie d'activation de la diffusion qui est une

grandeur caractérisant le degré de difficulté de la diffusion d'une impureté. Elle correspond à l'enthalpie libre de Gibbs. La valeur de  $E_a$  est plus importante pour les impuretés qui diffusent par le mécanisme interstitiel que celles qui diffusent par le mécanisme lacunaire. Le tableau suivant donne des valeurs de  $D_0$  et  $E_a$  issues de la littérature :

Dopant	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$E_a/k$ (K)
Aluminium	1.77	3.78 10 <sup>4</sup>
Antimoine	3.94	4.49 10 <sup>4</sup>
Arsenic	0.058	3.83 10 <sup>4</sup>
Bore	10.5	4.28 10 <sup>4</sup>
Gallium	0.573	3.77 10 <sup>4</sup>
Indium	16.5	4.52 10 <sup>4</sup>
Phosphore	10.5	4.28 10 <sup>4</sup>

Tableau III.6 : Coefficients de diffusion de divers éléments dans le silicium [50]

Cherchons à présent la signification exacte du coefficient de diffusion.

Le transport des atomes dans un cristal se fait grâce à la présence de défauts ponctuels dans le réseau atomique de ce cristal.

En effet, lorsqu'un défaut ponctuel est introduit dans un cristal supposé parfait, l'énergie interne  $H$  du système est augmentée en raison de l'énergie de formation du défaut. De plus, l'introduction de ce défaut induit une augmentation de l'entropie de configuration  $S$  du système, car cette perturbation peut être placée en divers lieux et de diverses façons dans ce même cristal.

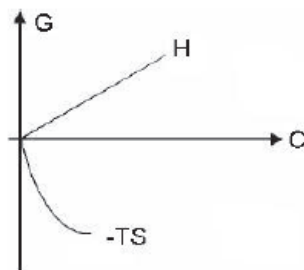


Fig.III.35 : Représentation schématique de la variation d'enthalpie libre ( $G$ ) d'un système en fonction de la concentration de défauts ( $C$ ) introduit dans le cristal.  $H$  et  $S$  étant respectivement l'énergie interne et l'entropie du système. [21]

La variation de l'enthalpie libre est donnée par la formule suivante, qui est déduite des lois de la thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{III-61}$$

Avec  $H$  l'enthalpie,  $T$  la température et  $S$  l'entropie.

La présence de défauts ponctuels dans le réseau permet de minimiser l'énergie du cristal jusqu'à une concentration critique pour laquelle l'augmentation de l'énergie interne n'est plus compensée par celle de l'entropie. La concentration de défauts joue un rôle essentiel dans la diffusion des dopants. Les défauts servent de « véhicule » au dopant pour la diffusion.

Dans un cristal parfait, les atomes ne peuvent pas bouger. On s'attend donc à ce que le coefficient de diffusion dépende du nombre de ces défauts.

A l'échelle microscopique ou atomique, lorsqu'un défaut migre d'un site d'énergie minimum  $s_1$  vers un autre site  $s_2$  équivalent, il doit franchir la barrière énergétique notée  $\Delta G_m$ . Sachant que l'enthalpie libre est la somme de l'enthalpie de migration  $\Delta G_m$  et de l'enthalpie de formation  $\Delta G_f$ , l'enthalpie libre de Gibbs ( $G$ ) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (d'énergie minimum),  $s_1$  ou  $s_2$  (situation d'équilibre thermodynamique).

A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence  $\nu_0$ , proche de la fréquence de Debye du cristal. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin, et donc d'une augmentation de  $G$ .

De même, la particule peut franchir la barrière de potentiel  $\Delta G_m$  qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs (de migration) du cristal entre sa valeur au point col et celle de l'équilibre.

La figure suivante illustre en une dimension, ce passage en représentant la variation de l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  en fonction de la position du défaut dans le réseau :

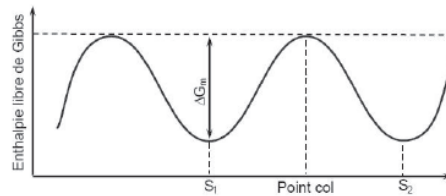


Fig. III.36 : Schéma illustrant la variation de l'énergie du cristal en fonction de la position d'une particule. [21]

L'espèce diffusante saute d'un site atomique stable à un autre avec une fréquence  $\nu$ . Cette fréquence peut s'écrire :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad \text{III-62}$$

Pour un mécanisme atomique donné, l'énergie d'activation, ainsi que le terme pré exponentiel  $D_0$  peuvent être reliés aux paramètres physiques décrivant le saut élémentaire. Il faut tout d'abord, indépendamment du mécanisme mis en jeu, établir la relation existant entre le coefficient de diffusion (à l'échelle macroscopique) et la fréquence de saut (à l'échelle microscopique).

Il est évident que, quel que soit le mécanisme élémentaire, un atome ne peut se déplacer dans un cristal que par une succession de sauts élémentaires. Si ces sauts ont lieu d'une façon aléatoire (chaque saut étant indépendant du saut précédent), on peut montrer que, dans un cristal, le coefficient de diffusion peut s'exprimer de façon générale par l'équation III-60 :

$$D = g a^2 \nu C_{\text{configuration}} \quad \text{III-63}$$

Où  $g$  est un terme géométrique lié au type de cristal considéré,  $a$  est la longueur du saut élémentaire (distance entre  $s_1$  et  $s_2$  sur la figure III.35), c'est à dire la distance entre deux atomes premiers voisins ( $a=2,35\text{\AA}$  pour le silicium) et  $C_{\text{configuration}}$  est la concentration de configuration permettant le saut.

Dans la réalité, la succession des sauts atomiques ne se produisent pas d'une façon purement aléatoire, un saut pouvant être corrélé au saut précédent. On introduit alors un facteur multiplicatif correctif  $f$  dans l'équation précédente. Ce facteur de corrélation est compris



entre 0 et 1. Sa valeur dépend de la structure du réseau cristallin et du mécanisme atomique de diffusion.

Nous pouvons maintenant comprendre l'origine microscopique des ordres de grandeur des énergies d'activation pour les différents mécanismes de diffusion.

## XII- Conclusion

La formation de l'émetteur des cellules solaires par diffusion est une étape très importante dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans le présent chapitre, nous avons donné tous les outils nécessaires pour bien décrire ce phénomène et comprendre ainsi ses mécanismes.

La compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe par le rappel des équations générales de Fick mais surtout par une bonne connaissance des défauts ponctuels du silicium. La première loi de Fick traduit la dépendance entre le flux d'espèces diffusantes et leurs concentrations. Etablie pour un système conservatif, c'est-à-dire où il n'y a ni perte, ni création d'atomes de l'espèce diffusante, la deuxième loi de Fick permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné.

Dans le cas de la diffusion de dopants, ces lois énoncées par Fick, valables pour des phénomènes de diffusion proches de l'équilibre thermodynamique, s'avèrent trop simplistes car le coefficient de diffusion, d'une espèce diffusante, est une quantité complexe dépendante entre autre de la concentration en impuretés mais aussi de la présence de défauts ponctuels et de précipités de certaines espèces.

La prise en compte des défauts ponctuels générés est primordiale pour comprendre, simuler ou modéliser des profils de diffusion. Ceux-ci participent aux mécanismes de diffusion des dopants au sein de la matrice silicium. Le rappel donc des caractéristiques physiques et thermodynamiques de ces défauts intrinsèques présents dans le réseau cristallin du silicium était très important.

Nous avons rappelé un bref descriptif des travaux expérimentaux et théoriques réalisés sur le sujet, et nous avons vu plus précisément comment ces défauts interviennent dans les différents mécanismes atomistiques de la diffusion.

L'autodiffusion dans le silicium peut être considérée comme un cas limite de la diffusion des impuretés stables en site substitutionnel, où la diffusion des atomes n'apporte aucun excès de charge et n'introduit pas de distorsion dans le réseau cristallin. Pour ces raisons, l'étude de l'autodiffusion devient très importante dans la compréhension des mécanismes de diffusion des dopants.

Dans le chapitre suivant, nous allons donner une résolution mathématique détaillée des équations de diffusion, et nous allons tracer un profil de diffusion du phosphore dans le silicium.