

I- Introduction

Nous avons traité dans la partie précédente les éléments nécessaires à la compréhension de la théorie classique de la diffusion des dopants dans le silicium. Il est important de garder à l'esprit que ces mécanismes de diffusion mettent en jeu les interactions du dopant avec les défauts ponctuels présents dans le silicium. Pour ce, nous avons rappelé les propriétés intéressantes concernant ces défauts.

Le contrôle du processus de diffusion permet d'obtenir des différents types de profils des émetteurs applicables à différentes structures des cellules solaires photovoltaïques.

Des études antérieures ont montré qu'un compromis doit être trouvé entre :

- La concentration des dopants de l'émetteur
- Et l'effet de la résistance du contact

En effet, quand la concentration en surface du phosphore est supérieure à la solubilité limite du matériau, du phosphore électriquement inactif est libéré. Ces atomes de phosphore ont des effets sur les caractéristiques de la cellule solaire et ce par la création de centres de recombinaisons et ainsi la diminution de la réponse spectrale de la cellule.

Par contre diminuer la concentration du phosphore en dessous de la limite de solubilité du solide peut, améliorer la qualité de l'émetteur. Toute fois, une diminution de la concentration du phosphore conduit à une augmentation de la résistance série.

Pour pouvoir arriver à tracer un profil de diffusion du phosphore dans le silicium, nous allons d'abord commencer par solutionner les équations de diffusion à partir de la deuxième loi de Fick.

Nous utiliserons ensuite, Matlab® pour tracer un profil théorique et pouvoir le comparer ainsi à un profil de diffusion issue de l'expérimentation.

Nous verrons ensuite si ce logiciel est capable de bien simuler la diffusion du phosphore dans le silicium. Dans le cas contraire nous essayons de faire une simulation par un autre logiciel plus spécialisé et performant dans le domaine.

II- Interprétation mathématique de l'équation de diffusion – Calcul du profil simple

On se propose de calculer la concentration $C(x,t)$ au point d'abscisse x et au temps t , à partir de la seconde loi de Fick, qui stipule que :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{IV-1}$$

Cette équation possède des solutions analytiques simples pour des conditions initiales et aux limites particulières. Ces conditions sont fortement liées à l'expérimentation pour pouvoir déterminer les valeurs du coefficient de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et le calcul analytique.

Cette équation décrit à la fois l'étape de pré-dépôt des dopants et de la redistribution des impuretés.

Considérons, les solutions dans les cas pratiques ci-dessous :

- Diffusion avec une concentration superficielle constante
- Diffusion avec une concentration superficielle variable (cas de la diffusion depuis une couche mince)

La résolution de cette équation nécessite deux conditions aux limites : la première stipule que l'épaisseur d de la couche dans laquelle a lieu la diffusion est très importante par rapport aux profondeurs de diffusion expérimentales. Ceci se traduit par : $C(d) = C(\infty, t) = 0$

Ceci nous ramène aussi, à deux cas pour la source de diffusion : cas où la source de diffusion est limitée et le cas où la source est illimitée.

Les équations de Fick sont générales et peuvent être appliquées à différents types de problèmes de diffusion. Dans le cas où le coefficient de diffusion est constant, avec une source de diffusion infinie, cette étape de diffusion est appelée « pré-dépôt » ou diffusion à étape unique.

La concentration à la surface du substrat est C_s et la concentration du dopant dans le gaz précurseur est C_g , avec : $C_g > C_s$:

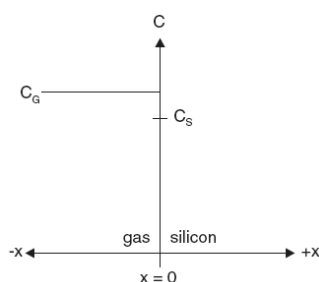


Fig. IV.1 : Diffusion à étape unique – conditions initiales.

Les conditions aux limites et les conditions initiales doivent être connues pour résoudre l'équation (IV-1), et tracer ainsi le profil des impuretés en fonction du temps.

Dans notre cas :

$C = C_0$	$x = 0$	$t > 0$: conditions aux limites
$C = 0$	$x > 0$	$t = 0$: conditions initiales.

Pour solutionner la loi de Fick dans ce cas on utilise la transformée de Laplace [51], [50] qui, pour une fonction de t (avec $t > 0$) s'écrit sous la forme :

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt \quad \text{IV-2}$$

Appliquons à la loi de Fick :

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt = 0 \quad \text{IV-3}$$

Après une intégration par partie et en respectant les conditions initiales :

$$D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = p \bar{C} \quad \text{IV-4}$$

En traitant avec les conditions aux frontières :

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C_0 e^{-pt} dt = \frac{C_s}{p}, \quad x=0 \quad \text{IV-5}$$

La solution de l'Equation (IV-4) en respectant (IV-5) est :

$$\bar{C} = \frac{C_s}{p} e^{-bx} \quad \text{IV-6}$$

Avec : $b^2 = p/D$

La transformée de Laplace de l'Equation (IV-6) donne la solution suivante :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{IV-7}$$

Où erfc est une fonction mathématique nommée, *fonction d'erreur complémentaire*. C'est une fonction tabulée, ses valeurs peuvent être trouvées dans divers ouvrages, avec :

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\eta^2) d\eta \quad \text{IV-8}$$

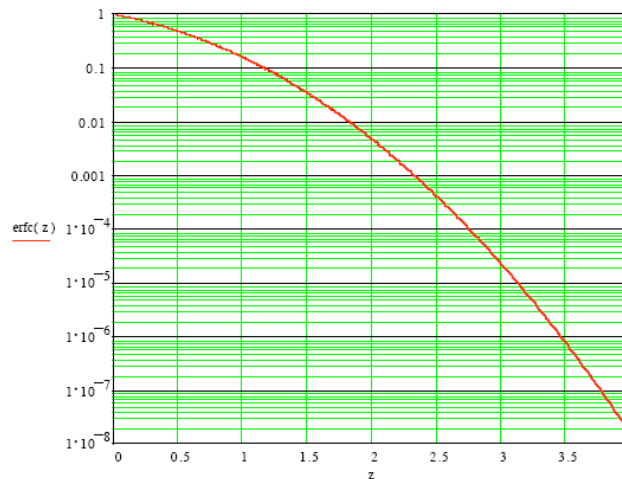


Fig.IV.2 : Fonction erreur complémentaire pour un $0 < z < 4$ [6]

Elle possède les propriétés suivantes :

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z) \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad \frac{\partial (\operatorname{erf}(z))}{\partial z} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}$$

Dans ce cas, la source dopante est considérée constante. La concentration à la surface est la même durant tout le processus de la diffusion. La diffusion dans le silicium dépend donc, seulement du temps et de la température de diffusion.

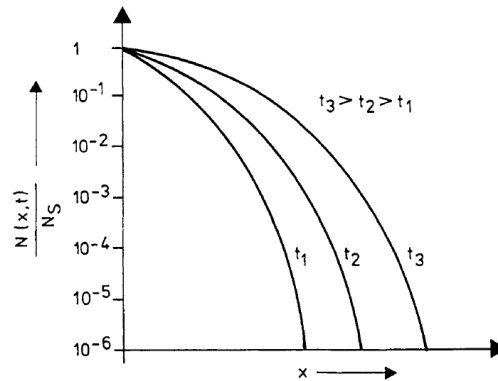


Fig.IV.3 : Distribution de la concentration pour une source infinie. [1]

Le gradient de la pente du profil des impuretés peut être calculée par :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{(x,t)} = -\frac{C_s}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad \text{IV-9}$$

En utilisant les propriétés d'une approximation asymptotique pour la fonction erreur complémentaire :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{(x,t)} \cong -\frac{x}{2 D t} C(x, t) \quad \text{IV-10}$$

II-1. Cas d'une source dopante infinie – Pré-déposition des dopants

Avec la supposition que l'on maintienne une concentration d'impuretés C_s constante à la surface du semiconducteur (ou plus exactement dans la couche immédiatement sous la surface). C'est la concentration maximale d'impuretés qui peut s'incruster à la surface du solide.

Les conditions aux limites pour la résolution mathématique sont dans ce cas : [50]

$$C_s = \text{constante} \rightarrow \text{la concentration de la surface}$$

$$C(x, 0) = 0$$

$$C(0, t) = C_s$$

$$C(\infty, t) = 0$$

Elles sont celles de l'étape appelée *pré-déposition* :

La résolution de la seconde loi de Fick selon ces conditions donne :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad \text{IV-11}$$

Quand D est constant :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{IV-12}$$

Pour $t > 0$ la solution est de la forme :

$$C(x, t) = Cs \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta^2) d\eta \quad \text{IV-13}$$

Le terme : $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$ est bien la fonction erreur.

Ainsi :
$$C(x, t) = Cs \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{IV-14}$$

Et :
$$C(x, t) = Cs \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{IV-15}$$

Et on retrouve l'équation (IV.7).

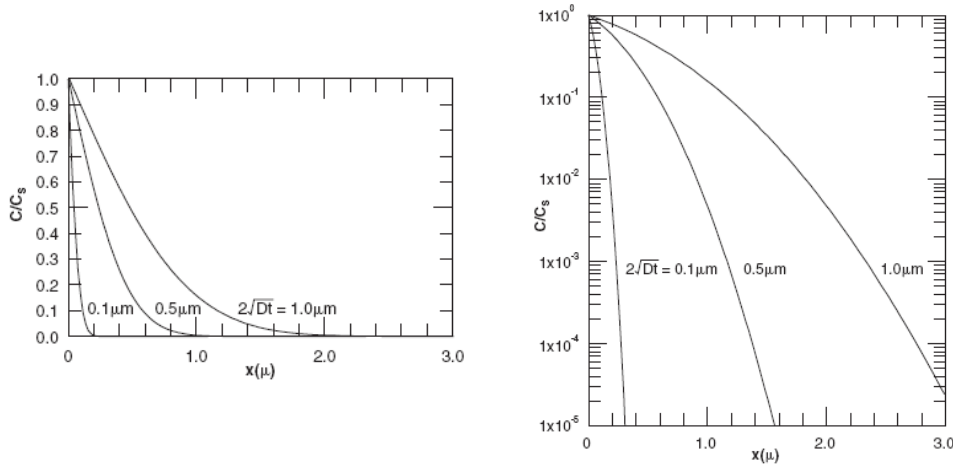


Fig.IV.4 : Fonction erreur complémentaire en fonction du temps. [50]

En échelle linéaire, si on trace la fonction :

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{IV-16}$$

On constate que la tangente à l'origine coupe l'axe des abscisses au point $u = 1$, ce qui correspond à un $x = 2/(Dt)^{1/2}$. [2]

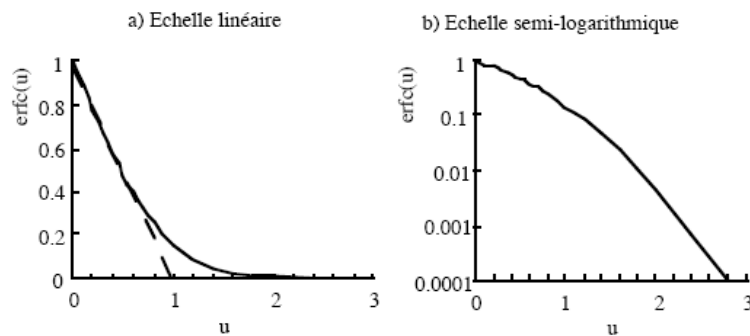


Fig. IV.5 : Fonction erreur complémentaire en : a) échelle linéaire et b) échelle semi-logarithmique [2]

La dose d'impuretés comprise entre ce point et la surface de l'échantillon représente environ 90% de la dose totale qui pénètre dans l'échantillon : [2]

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Cs \sqrt{Dt} \quad \text{IV-17}$$

Elle est calculée en intégrant le profil comme suit :

$$Q_T(t) = \int_0^{\infty} C(x, t) dx \quad \text{IV-18}$$

$$Q_T(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C(0, t) \sqrt{D t} \quad \text{IV-19}$$

Cette quantité est mesurée en unité d'impuretés par unité de surface. C'est le nombre total des atomes dopants qui traversent 1 cm² du silicium.

On peut donc considérer avec une bonne approximation que la profondeur affectée par la diffusion est de l'ordre de : $2\sqrt{D t}$. Cette quantité est appelée *profondeur de diffusion*.

Pour illustrer l'influence des temps de diffusion sur l'allure du profil, on a tracé un profil de diffusion d'une étape de pré-dépôt du phosphore dans le silicium, en respectant les conditions initiales et aux limites correspondantes, et en utilisant le logiciel Matlab® pour différents temps de diffusion et pour une concentration de surface de : $C_s = 10^{20}$ cm⁻³

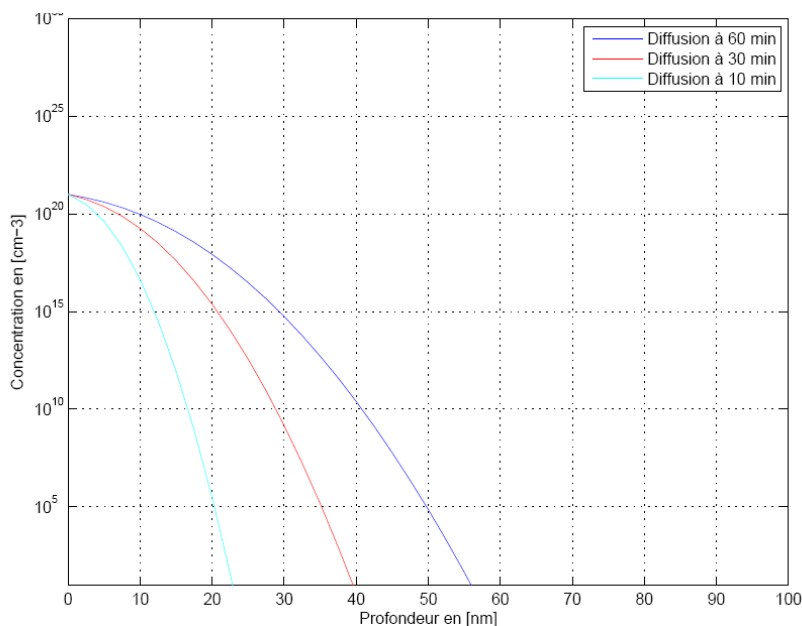


Fig. IV.6 : Profil de pré-dépôt (fonction erf) pour différents temps de diffusion réalisé sous Matlab®

On voit bien la variation des profils avec le temps de diffusion. Par conséquent, pour un temps plus lent, le profil est plus étalé. On comprendra facilement que pour une longueur de diffusion plus grande, un temps de diffusion plus long est nécessaire.

II-2. Cas d'une source dopante finie – Redistribution des dopants

Dans ce cas, l'espèce diffusante est déposée à l'instant initial sous forme d'une source finie de dopant ou d'un film mince à la surface ($x=0$) d'un échantillon très épais.

On introduit d'abord une quantité d'impuretés Q dans une couche mince superficielle et on élimine la source. Les conditions de cette diffusion sont celles de l'étape appelée *drive-in* (redistribution des impuretés).

S'il n'y a pas de pertes de l'impureté, dès que la profondeur de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial le profil de concentration suit une loi Gaussienne à l'intérieur de l'échantillon : [2]

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad \text{IV-20}$$

Qui est une distribution de Gauss. Elle a une dérivée nulle à l'origine suivie d'un point d'inflexion et se termine par une queue presque exponentielle. [50]

Si Q est la quantité totale d'impuretés déposée, ou dissoute dans le matériau, alors :

$$Q = \int_0^{\infty} C(x) dx \quad \text{IV-21}$$

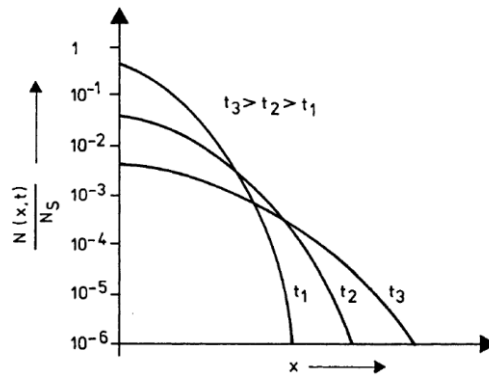


Fig. IV.7 : Profils de concentration des dopants avec une source dopante finie. [1]

Dans ce cas, le profil de dopage est Gaussien avec une concentration en surface qui diminue au fur et à mesure que le temps augmente, c'est l'étape de distribution du dopant, où une quantité initiale d'impuretés Q_T est introduite dans la plaquette de silicium et la diffusion est soumise aux conditions aux limites pour Q_T constante.

Quand la longueur de diffusion est plus grande que la largeur du profil initial, ce dernier peut être approximé à une fonction delta et les conditions aux limites seront : [11]

$$C(x, 0) = 0 \quad x \neq 0$$

$$dC(0, t)/dx = 0$$

$$C(\infty, t) = 0$$

Et :

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = Q_T = \text{Cste} \quad \text{IV-22}$$

La solution de la 2^e loi de Fick sera quand $t > 0$:

$$C(x, t) = \frac{Q_T}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad \text{IV-23}$$

La concentration de surface décroît avec le temps comme suit :

$$C_S = C(0, t) = \frac{Q_T}{\sqrt{\pi D t}} \quad \text{IV-24}$$

On peut remarquer facilement que quand $x = 0$, dC/dx est nulle pour $t \neq 0$.

La figure (IV-8) trace un graphe de la pré-déposition et de la distribution de la diffusion avec comme paramètre $(D t)^{1/2}$:

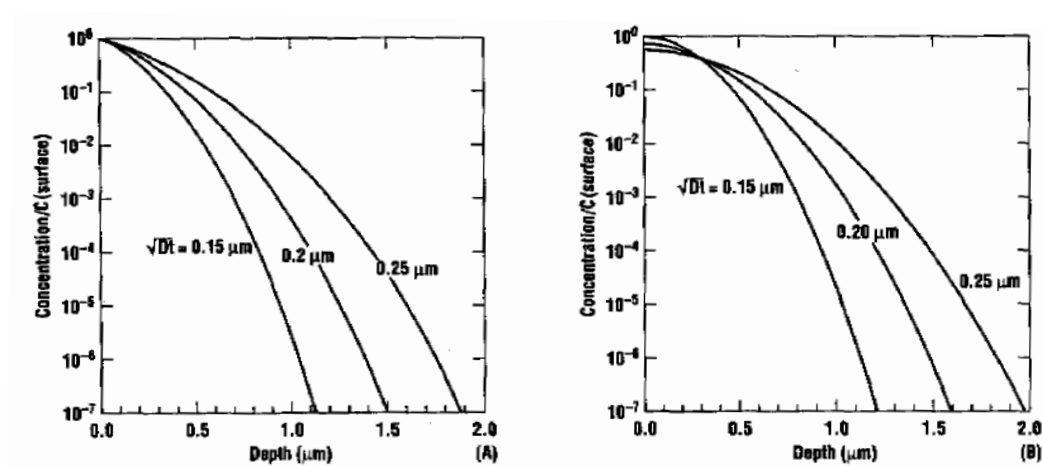


Fig. IV.8 : Concentration des dopants en fonctions de la profondeur pour : (A) pré-déposition et (B) étape « drive in » [11]

De même pour l'étape de drive-in, nous avons injecté les conditions aux limites dans Matlab® et nous avons obtenu les profils suivants pour différents temps de diffusion :

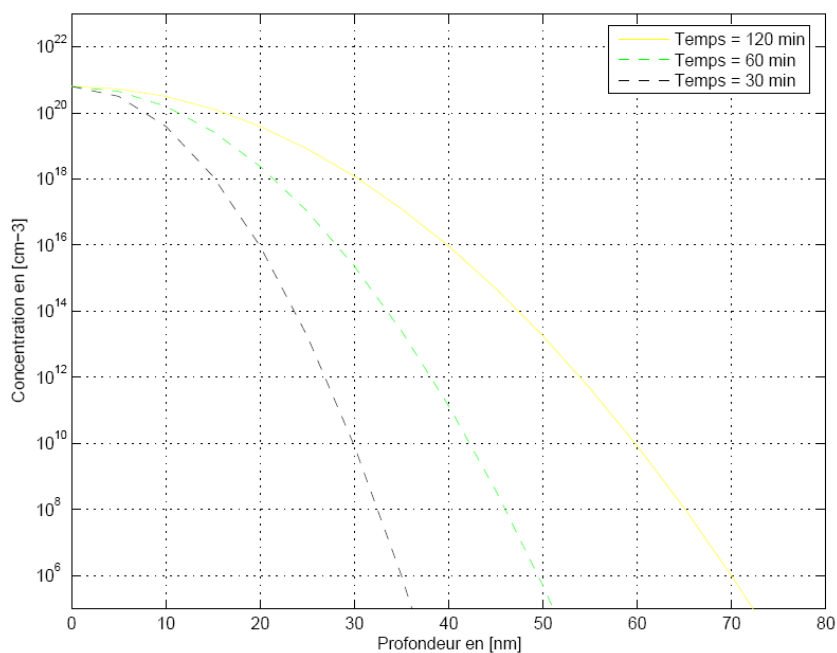


Fig. IV.9 : Profil de diffusion pour l'étape drive-in pour différents temps de diffusion, réalisé sous Matlab®

II-3. Cas général de diffusion

Les problèmes classiques de la diffusion utilisent ces deux étapes, à savoir : le pré-dépôt et la distribution (drive-in diffusion en anglais) pour décrire ce phénomène.

Il faut bien remarquer, par contre que les conditions aux limites du drive-in est que la concentration initiale des impuretés est nulle partout sauf à la surface.

En pratique, on peut faire l'approximation suivante pour la distribution : [11]

$$\sqrt{D t_{predep}} \ll \sqrt{D t_{drive\ in}} \quad \text{IV-25}$$

Quand une pré-déposition à une température donnée et pendant un temps donné est suivie d'un drive-in (redistribution des impuretés), la quantité d'impuretés introduite lors de la pré-déposition est considérée comme la source limitée du drive-in, elle est donnée par :

$$Q = C_s \sqrt{\frac{4 D t}{\pi}} \quad \text{IV-26}$$

Considérons une pré-déposition d'une impureté pendant une durée t_1 à une température qui donne C_s comme concentration de surface et D_1 comme coefficient de diffusion, respectivement. Cette étape est suivie d'un drive-in d'une durée t_2 à une température qui donne un coefficient de diffusion D_2 .

La combinaison des équations (IV-20) et (IV-26), donne la concentration des impuretés à la fin du drive-in :

$$C(x, t_2) = \frac{2 C_s}{\pi} \left[\frac{D_1 t_1}{D_2 t_2} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-x^2}{4 D_2 t_2} \right] \quad \text{IV-27}$$

La distribution des impuretés peut être déterminée en procédant à la résolution de l'équation de diffusion avec les conditions aux limites :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{(0,t)} = 0 \quad \text{et} \quad C(\infty, t) = 0 \quad \text{IV-28 et IV-29}$$

En dérivant la deuxième loi de Fick, on aura :

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad \text{IV-30}$$

Avec : A une constante arbitraire

C'est une équation symétrique par rapport à x , qui tend vers 0 quand x tend vers l'infini.

Si Q est la quantité totale des impuretés :

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} C dx \quad \text{IV-31}$$

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp - \frac{x^2}{4 D t} \quad \text{IV-32}$$

C'est l'équation de la concentration de l'étape de distribution des impuretés (drive in step), qui est une distribution gaussienne :

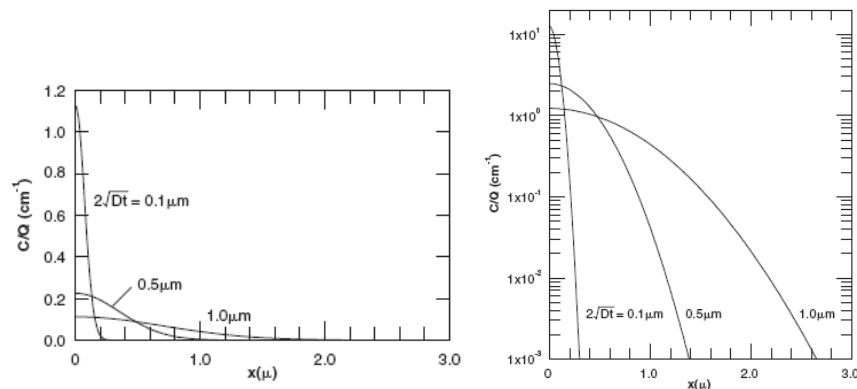


Fig. IV.10 : Distribution gaussienne en fonction de la profondeur de diffusion pour différents temps. [50]

Puisque la quantité Q est fixée, avec les impuretés diffusées dans le silicium, la concentration à la surface C_s décroît, c'est le même cas du pré-dépôt.

A partir de l'équation (IV-20) la concentration à la surface est :

$$C_s(t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \quad \text{IV-33}$$

Et :

$$C(x, t) = C_s(t) \exp - \frac{x^2}{4 D t} \quad \text{IV-34}$$

Le gradient de concentration est la dérivée de (IV-34) :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{(x,t)} = - \frac{x}{2 D t} C(x, t) \quad \text{IV-35}$$

En posant :

$$z = \frac{x}{2 \sqrt{D t}} \quad \text{IV-36}$$

On peut représenter la distribution de la fonction gaussienne et fonction erreur complémentaire comme suit, à titre de comparaison :

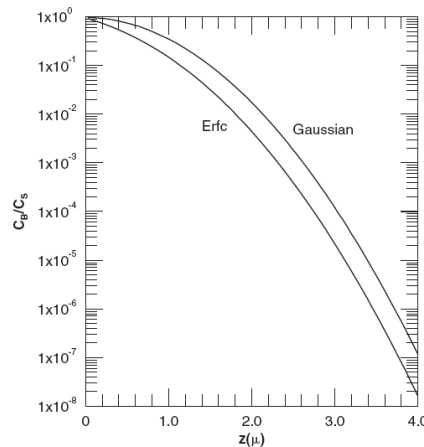


Fig. IV.11 : Fonction de Gauss et fonction ERFC pour différentes valeurs de z . [50]

III- Profils de diffusion

La figure (IV-12), montre les profils de concentration des impuretés pour les deux conditions aux limites décrites plus haut.

Le profil de la concentration d'impuretés due à une diffusion avec une source illimitée est raide. La concentration $C(0,0)$ a toujours la même valeur C_s à la surface du semiconducteur quelle que soit la durée de la diffusion.

Le profil de la concentration due à une source limitée est plus étalé, la valeur de la concentration $C(0,0)$ à la surface baisse en fonction de la durée de la diffusion.

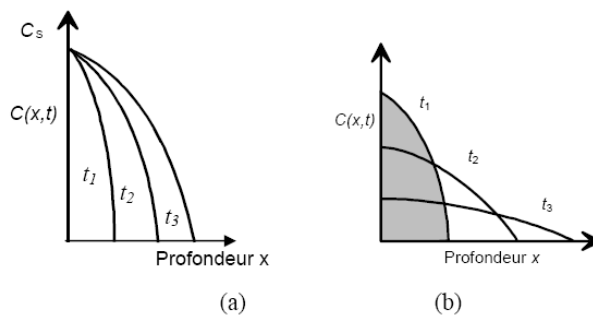


Fig.IV.12 : Profils de la concentration d'impuretés en fonction de la profondeur pour des durées $t_1 < t_2 < t_3$ après une pré-déposition (a) et un drive-in (b)

Dans notre cas, nous avons obtenu le profil théorique total pour les deux étapes de la diffusion de phosphore dans le silicium est le suivant :

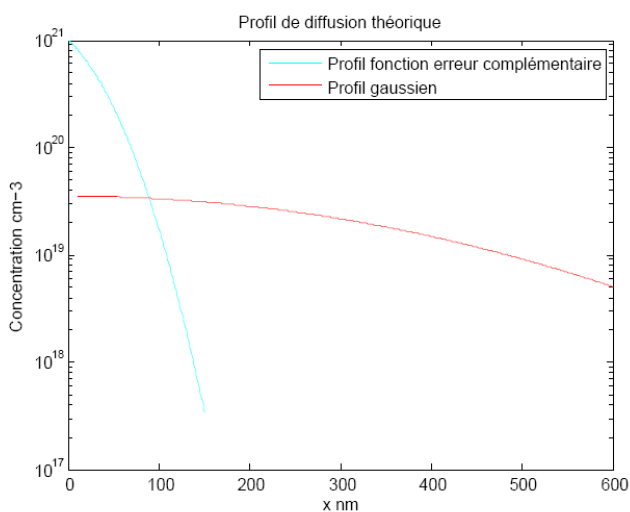


Fig. IV.13 : Profil de diffusion théorique

La somme des deux profils (erfc et gaussien) nous donne :

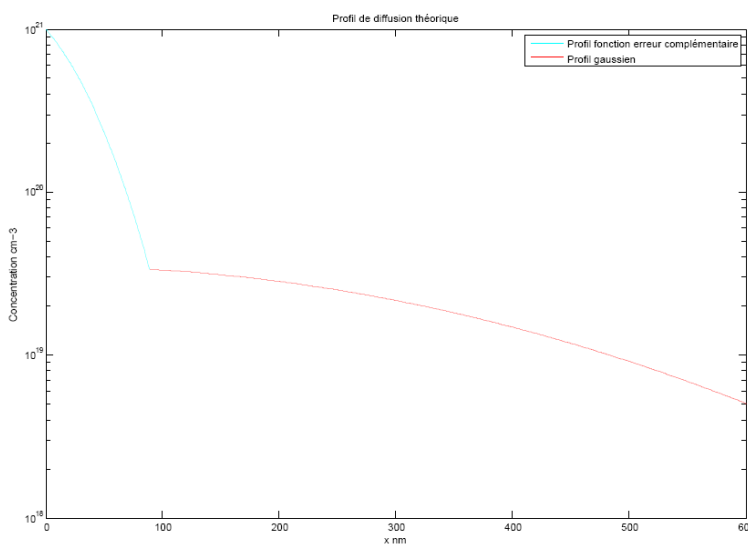


Fig. IV.14 : Profil de diffusion théorique obtenu en faisant la somme des deux profils erfc et gauss.

IV- Profondeur de la jonction

Supposons que l'on dispose d'une concentration de l'impureté qui est responsable du type de conductivité supposée constante tout le long du solide et égale à C_0 , alors la diffusion va changer le type de conductivité sur toute la profondeur dans laquelle $C(x)$ est supérieure à C_0 .

Pour calculer la profondeur de la jonction X_j qui résulte de la diffusion, on calcule la valeur de x qui égalise la concentration $C(x)$ de l'impureté diffusée avec celle de l'impureté initiale C_0 .

La valeur de X_j se calcule à partir des deux solutions des équations de Fick citées plus haut (solution erfc et solution gaussienne). En prenant le logarithme de la solution gaussienne, on obtient pour une source limitée :

$$X_j = 2 \left[D t \operatorname{Log} \left(\frac{Q}{C_0 \sqrt{\pi D t}} \right) \right]^{1/2} \quad \text{IV-37}$$

On peut remarquer dans la solution gaussienne de la deuxième équation de Fick, que la durée de la pré-déposition est proportionnelle au carré de la profondeur de la jonction. Ceci veut dire que des jonctions profondes exigent des temps de diffusion très longs.

Pour les jonctions p-n, où une partie est diffusée au bore et une deuxième au phosphore, une profondeur pour la jonction existera, notée (x_j), pour les deux cas :

- Pour le pré-dépôt :

$$x_j = \sqrt{4 D t \left[\frac{Q_T}{C_S \sqrt{\pi D t}} \right]} \quad \text{IV-38}$$

- Pour la distribution de la diffusion :

$$x_j = 2\sqrt{D t} \operatorname{erfc}^{-1} \left[\frac{C_B}{C_S} \right] \quad \text{IV-39}$$

Où : C_B est la concentration du bore.

V- Diffusion du phosphore dans le silicium – Diffusion POCl_3

Les sources d'impuretés peuvent être, gazeuses, liquides ou solides. Les plus simples à utiliser sont les sources gazeuses, néanmoins, et à cause de leurs toxicités extrêmement élevées, ces sources sont peu utilisées actuellement.

Les sources liquides sont les plus utilisées, on utilise pour les diffusions du phosphore dans le silicium de l'oxychlorure de phosphore (POCl_3) qui est moins dangereux pour la santé.

En effet, un flux d'azote barbote dans le liquide et emporte avec lui des vapeurs de POCl_3 qui se décomposent à haute température dans le four et interagissent avec un peu d'oxygène pour faciliter la diffusion.

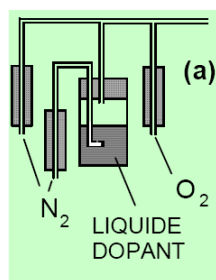


Fig.IV.15 : Sources d'impuretés pour la diffusion liquide.

Le tableau suivant donne les impuretés diffusées dans le silicium :

Type de conductivité	Elément	Solubilité solide (maximum) (at/cm ³)	Coefficient de diffusion à 1100 °C (cm ² /s)	Nom du composé	Formule	Etat
	Antimoine	7 10 ¹⁹ (1250 °C)	2.5 10 ⁻¹⁴	trioxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	solide
	Arsenic	1.8 10 ²¹ (1150 °C)	3 10 ⁻¹⁴	trioxyde d'arsenic	As ₂ O ₃	solide
				Arsine	AsH ₃	gaz
N	Phosphore	1.5 10 ²¹ (1150 °C)	3 10 ⁻¹³	pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	solide
				oxychlorure de phosphore	POCl ₃	liquide
				Phosphine	PH ₃	gaz
				pyrophosphate de silicium	SiP ₂ O ₇	solide
P	Bore	5.2 10 ²⁰ (1250 °C)	3 10 ⁻¹³	trioxyde de bore	B ₂ O ₃	solide
				tribromure de bore	BBr ₃	liquide
				Diborane	B ₂ H ₆	gaz
				trichlorure de bore	BCl ₃	gaz
				nitride de bore	BN	solide
Ni n	Or	10 ¹⁴ -10 ¹⁷ (800-1100°C)	10 ⁻⁶	Or	Au	solide
ni p						(évap.)

Tableau IV.1 : sources d'impuretés pour la diffusion thermique dans le silicium et leurs propriétés. [69]

V-1. Diffusion LYDOP®

Le LYDOP® (Leaktight Yield DOPing), est un système de diffusion développé par SEMCO ENGINEERING à pression réduite pour l'industrie des semiconducteurs. C'est un procédé optimal en vitesse et uniformité. Il possède l'avantage de ne pas exiger de maintenance du tube de diffusion qu'une seule fois par an, ce qui réduit le temps de maintenance à environ 5%. D'autre part, il réduit la consommation chimique de 33% et possède une capacité de plus de 400 plaquettes par étape et réduit dramatiquement l'émission des vapeurs de POCl₃ et composantes chimiques, ce qui n'est pas nocif pour l'environnement.

C'est un système à pression réduite pour diffusion rapide et uniforme de phosphore, il répond à la demande de l'industrie des semiconducteurs, et augmente la fonction répétitive du process.

Il est constitué d'un tube de quartz, un système à gaz et pompe à vide qui permette de mettre le procédé en marche à pression réduite. Les vapeurs de POCl₃ sont épuisées par la pompe avant l'ouverture du tube.



Fig. IV.16 : Système de diffusion LYDOP® (Source : Semco Engineering)

V-2. Interprétation du profil type de diffusion du phosphore

La diffusion du phosphore dans le silicium est dominée principalement par le mécanisme de diffusion lacunaire (vacancy). Le profil type de diffusion du phosphore dans le silicium peut être schématisé comme suit :

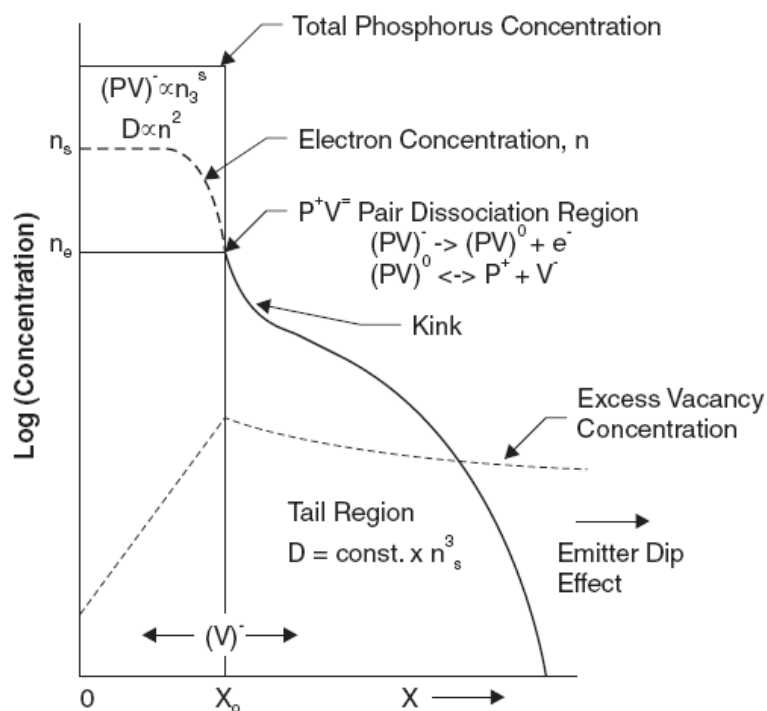


Fig.IV.17 : Profil type de diffusion du phosphore dans le silicium [50]

Ce profil montre 3 régions distinctes :

- La région de la forte concentration où la totalité de la concentration du phosphore dépasse la concentration des porteurs libres.
- Une région appelée « kink »
- Une région arrière caractérisant l'augmentation de la diffusivité

Dans la région à forte concentration, une fraction des paires des ions P^+ se couplent avec des paires de lacunes V^- pour former des unités P^+V^- notées $(PV)^-$.

D'autre part, un fait marquant concernant la diffusion des dopants dans le silicium est l'énorme influence de la concentration en dopant sur la forme des profils de diffusion. Cette influence se met facilement en évidence sur les profils expérimentaux correspondant à des "pré-dépôts" diffusés.

Le pré-dépôt désignant une étape de diffusion pendant laquelle la concentration superficielle est maintenue constante, les lois de Fick indiquent que le profil de concentration doit être une simple fonction erreur complémentaire pour un coefficient de diffusion constant.

En réalité les résultats expérimentaux sont bien plus complexes. Pour le cas du phosphore, par exemple : [2]

Pour les concentrations superficielles inférieures à la densité des porteurs intrinsèques, le profil est conforme à celui attendu pour un mécanisme de diffusion simple (ERFC). Par contre, lorsque la concentration superficielle augmente, de fortes non-linéarités sont mises en évidence.

Dans un premier temps ($C_s \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) il y a une augmentation locale du coefficient de diffusion aux fortes concentrations, conduisant à des profils "rectangulaires" en échelle semi-logarithmique, puis, petit à petit, une inflexion apparaît sur les profils, avec une zone à fort gradient en surface, suivie par une "queue" de courbe correspondant à une augmentation importante du coefficient de diffusion effectif.

Quand la concentration de surface dépasse $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, un phénomène supplémentaire apparaît : un plateau de concentration, correspondant à une diffusion très rapide, qui est visible dans la zone de surface, suivi par la zone à fort gradient et la queue de courbe comme précédemment.

La variation du coefficient de diffusion effectif en fonction de la concentration locale de phosphore, met bien en évidence la forte accélération de la diffusion en volume par rapport au coefficient de diffusion extrait des conditions à faible concentration de surface (diffusion intrinsèque), ainsi que la forte accélération en surface. Ces deux extrêmes sont séparés par une zone où l'on observe une diminution locale du coefficient de diffusion, correspondant à la zone d'inflexion sur le profil expérimental.

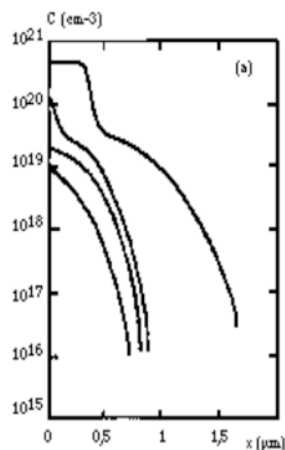


Fig. IV.18 : Profils de pré-dépôt de phosphore à 1000°C . [2]

On voit bien les différences entre les profils obtenus pour les différentes concentrations de phosphore. Par contre, à haute concentration de phosphore, un profil type issu de la littérature peut être tracé : [11]

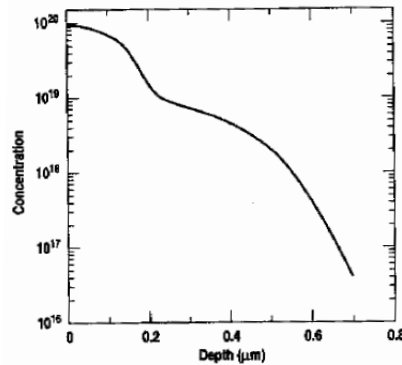


Fig. IV.19 : profil typique pour une forte concentration de phosphore diffusé. [11]

Le phosphore, diffuse plus rapidement que d'autres dopants, (l'arsenic par exemple), sur la figure IV-18, le profil se divise clairement en trois régions distinctes :

- La région de fort dopage,
- La région du dopage faible,
- et la région appelée « kink » ou région transitoire.

Près de la surface, la concentration est presque constante, le coefficient de diffusion dans cette région a deux composantes : D_i pour l'échange normal entre les atomes de phosphore et les lacunes neutres V , et D_i^- qui correspond aux ions de phosphore chargés positivement couplés avec les lacunes chargées doublement négatives pour former des paires $(PV)^-$ chargées négativement. Dans ce cas D_{ph} qui correspond au coefficient de diffusion du phosphore sera :

$$D_{ph} = D_i^{2-} \left[\frac{n}{n_i} \right]^2 \quad \text{IV-40}$$

Près de la région du « kink », la concentration des électrons décroît directement. Les paires ions-lacunes se dissocient et la diffusion du phosphore non couplés avec des ions continue. La dissociation des paires $(PV)^-$ cause un excès de concentration de lacunes qui font décroître la diffusion dans la région « queue », en anglais 'tail'. La diffusivité dans cette région est donnée par :

$$D_{tail} = D_i + D_i^- \frac{C_s^3}{n_c^2 n_i} \left[1 + \exp\left(\frac{0.3 \text{ eV}}{k T}\right) \right] \quad \text{IV-41}$$

Où : C_s est la concentration de la surface et n_c est la concentration des électrons dans la région de transition, avec :

$$n_c = 4.65 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \exp(0.39/k T) \quad \text{IV-42}$$

L'inexistence de sites d'absorption pour les interstitiels hors équilibre qui peuvent diffuser loin dans le volume du cristal, explique la grande portée de l'accélération de la diffusion des impuretés liée à la présence de ces interstitiels en sursaturation. [3]

VI- Profil expérimental de la diffusion du phosphore dans le silicium

Nous avons pris comme exemple un profil de diffusion du phosphore dans le silicium à 40 ohm/sq, réalisé par la technique SIMS et tracé sous Origin® :

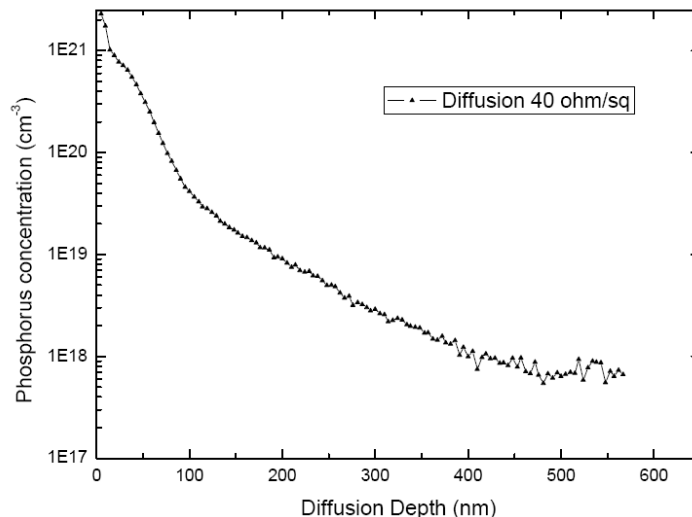


Fig. IV.20 : Profil SIMS de diffusion expérimental du phosphore dans le silicium.

Ce profil expérimental nécessite le tracé d'une fonction de fitage pour qu'il puisse être comparable au profil théorique que nous avons tracé auparavant. Pour cela, nous procédons à un fitage cubique avec la commande `interp1` incorporé sous Matlab®.

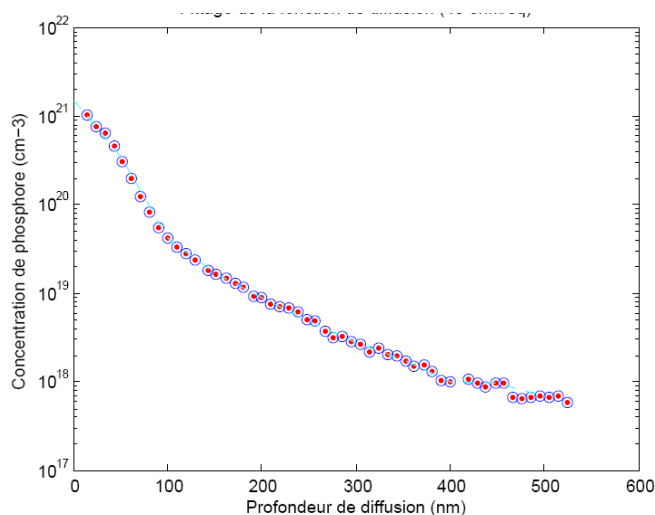


Fig. IV.21 : Fitage polynomiale cubique du profil de diffusion expérimentale

VII- Comparaison entre le profil théorique et expérimental

Nous avons superposé les deux profils obtenus (théorique et expérimental), et nous avons fait une comparaison des allures des deux profils tout en minimisant l'erreur, le résultat obtenu est représenté sur la figure suivante :

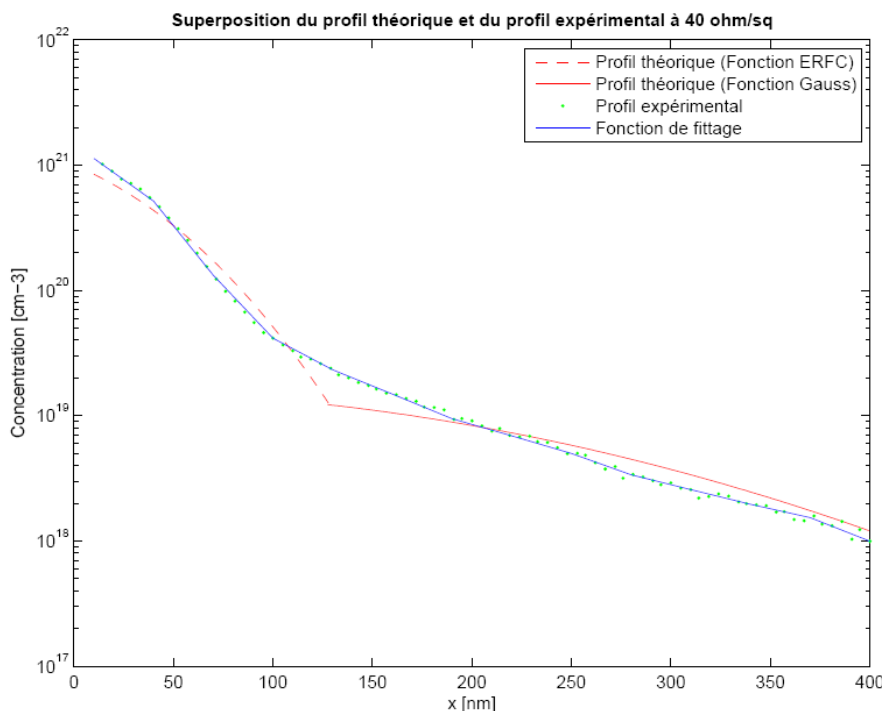


Fig.IV.22 : superposition des profils théorique et expérimental

Pour une bonne lecture des résultats, nous avons essayé d'être dans les mêmes conditions que le profil expérimental étudié.

On peut facilement remarquer que l'allure des fonctions de diffusion décrites plus haut (erfc et gaussienne) pour les deux étapes de diffusion (pré-dépôt et drive-in) est très lisible, ce qui renforce notre analyse mathématique :

- L'étape de pré-déposition de diffusion est bien décrite par une fonction mathématique notée fonction erreur complémentaire ;
- L'étape de la redistribution des dopants (drive-in) est bien décrite par une fonction gaussienne.

VIII- Analyse des profils de diffusion

Le profil théorique de la diffusion du phosphore dans le silicium a été divisé en deux parties selon les étapes de diffusion : pré-dépôt et drive-in. Analytiquement nous avons démontré que le premier profil suit une fonction erreur complémentaire et le deuxième une fonction gaussienne.

Le profil expérimental mesuré par SIMS de la diffusion à 40ohm/sq du phosphore dans le silicium a été divisé lui aussi en deux parties selon les fonctions de diffusion trouvées mathématiquement, le fittage cubique des deux parties du profil nous donne :

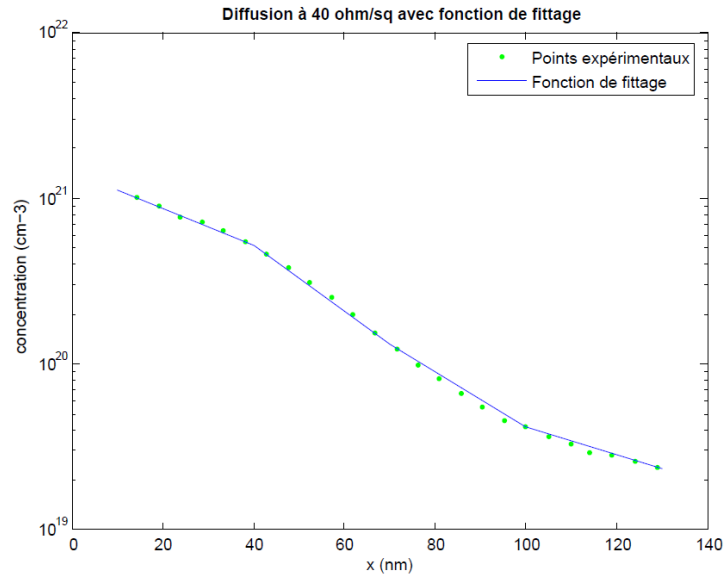


Fig.IV.23 : Fittage du profil expérimental 1^{ère} partie

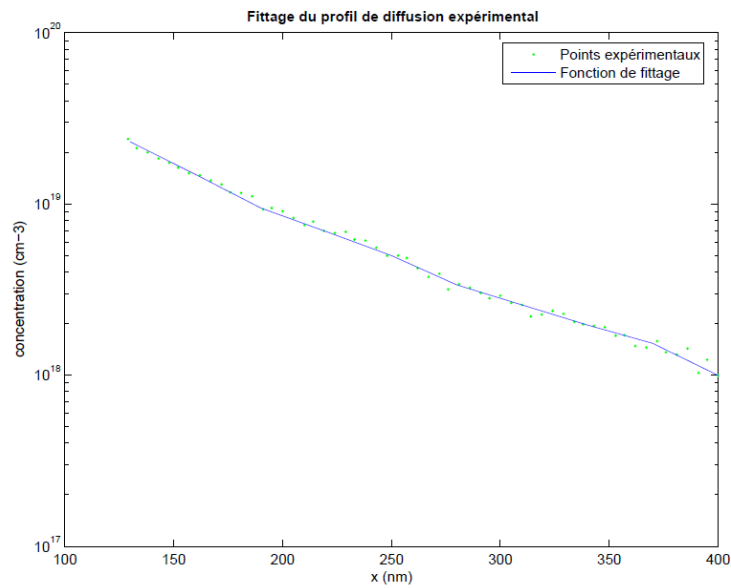


Fig.IV.24 : Fittage du profil expérimental 2^{ème} partie

Une superposition des deux parties du profil théorique et expérimental a été réalisée aussi par Matlab®. Les profils suivants ont été obtenus :

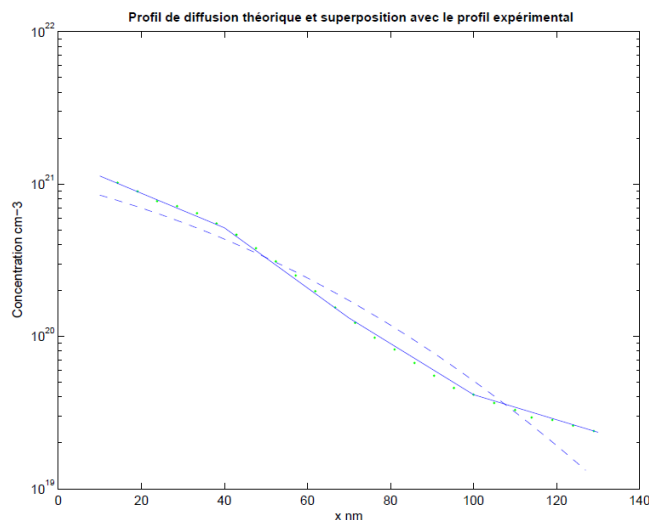


Fig.IV.25 : Superposition du profil expérimental et du profil théorique suivant la fonction de diffusion ERFC

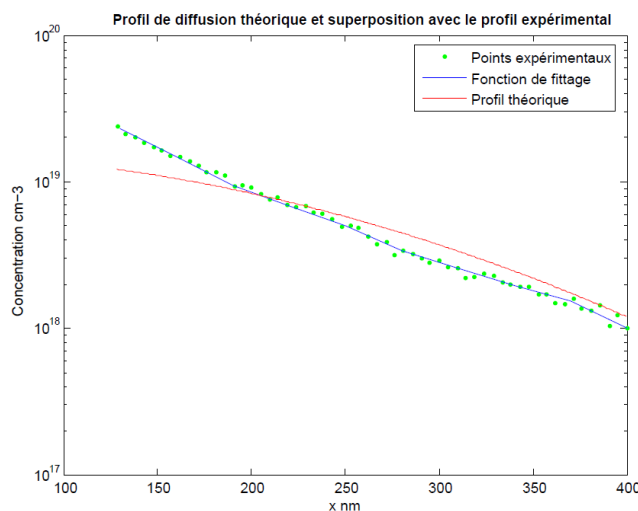


Fig.IV.26 : Superposition du profil de diffusion expérimental et théorique suivant la fonction de diffusion gaussienne

Nos résultats obtenus ont permis de conclure que la diffusion pendant l'étape de pré-dépôt se réalise bien suivant une fonction de diffusion erreur complémentaire, et durant l'étape drive-in selon une fonction gaussienne.

En effet, on peut différencier deux régions distinctes de diffusion, à savoir : le cas de la concentration constante, autrement dit « pré-dépôt » et celui d'une concentration à partir d'une couche mince où la concentration est variable, ou bien « drive-in ».

D'autre part, on a remarqué un fait marquant concernant la diffusion du phosphore dans le silicium, c'est l'énorme influence de la concentration en dopant sur la forme du profil de diffusion. Cette influence se met facilement en évidence sur les profils théoriques correspondant à différentes concentrations de surface.

En effet, le phosphore, vu son volume atomique diffuse plus rapidement que d'autres dopants dans le silicium. Sur la figure ci-dessus, le profil se divise clairement en trois régions

distinctes : La région de fort dopage, la région du dopage faible et la région appelée « kink » ou région transitoire.

La superposition des profils de diffusion théorique et expérimental, montre bien l'existence de ces trois régions sur les profils.

IX- Conclusion

Tant que les procédés expérimentaux utilisés pour étudier la diffusion ne mettent pas en jeu des phénomènes ayant lieu hors-équilibre thermodynamique, il est possible de simuler et modéliser la diffusion des dopants simplement à l'aide des mécanismes décrits précédemment.

En effet, lorsque la concentration d'impuretés est inférieure à celle de porteurs intrinsèques, leurs profils se décrivent parfaitement par une distribution analytique calculée à partir de la deuxième loi de Fick avec un coefficient de diffusion constant.

On sait que les dopants sont des impuretés dont la configuration stable se situe sur des sites substitutionnels du réseau. Lorsque ces impuretés se positionnent sur un site dédié au silicium, elles peuvent s'ioniser et devenir électriquement actives, c'est-à-dire « ils jouent leur rôles » de dopants. Cependant la diffusion de ces impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels et intrinsèques du silicium. Ces défauts sont soit les lacunes, soit des auto-interstitiels, ce qui donne lieu à deux types de mécanismes élémentaires de diffusion.

Le contrôle du profil de diffusion permet d'obtenir différents types de profils d'émetteurs applicables à différentes structure de cellules solaires.

Dans le présent chapitre, l'aspect mathématique des équations de diffusion a été divulgué. Et un profil type de la diffusion du phosphore dans le silicium cristallin tiré de la littérature a été bien expliqué.

En prenant en considération tous les paramètres influençant la diffusion du phosphore, un profil expérimental a été présenté et un autre issu de la simulation par Matlab a été tracé.

Un décorticage du profil de diffusion du phosphore dans le silicium nous a été bien bénéfique pour pouvoir comprendre à fond ce phénomène et ainsi mettre en évidence tous les effets des paramètres de la diffusion sur les profils de diffusion. Ce qui affectera par conséquent, les performances de la cellule solaire.