50376 1981 140

N° d'ordre : 286

50376 1981 140

THESE

présentée

à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le grade de Docteur Ingénieur

par

A. BLOSSE Ingénieur ISEN

CARACTERISATION PAR METHODES CAPACITIVES DE COUCHES DE SILICIUM

IMPLANTEES PUIS GUERIES PAR RECUIT THERMIQUE OU LASER

soutenue le 30 Novembre 1981, devant la commission d'examen :



Messieurs

R. FOURET

- J. BOURGOIN
- M. LANNOO
- G. SALMER
- G. PELOUS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Physique des Solides du L.A. 253 du CNRS dont je remercie le directeur, Monsieur M. LANNOO, pour avoir donné tout son appui au développement des techniques de caractérisation capacitives et l'intérêt porté à mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J. BOURGOIN qui a bien voulu me guider au cours de cette étude et m'aider de ses nombreux conseils.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. FOURET qui a accepté la présidence de ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur G. SALMER et Monsieur G. PELOUS pour l'intérêt porté à mon travail en acceptant de participer à mon jury. Que Monsieur PELOUS trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son accueil chaleureux dans son laboratoire à Lannion.

Je n'oublierai jamais l'ambiance stimulante et chaleureuse régnant dans l'équipe de Physique des Solides. Que tous les membres du laboratoire soient remerciés ici pour leur soutien.

Je voudrais remercier tout particulièrement Madame G. LANNOO pour sa gentillesse et son abnégation lors de la dactylographie de mon manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : IMPLANTATION IONIQUE	4
 I - 1 PROFIL D'IMPLANTATION I - 2 DEFAUTS PRODUITS PAR IMPLANTATION 	··· 4 ·· 7
I - 3 COMPORTEMENT DES DEFAUTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE BIBLIOGRAPHIE	9
DIDLIOUNAITIL	
CHAPITRE 2 : LE RECUIT LASER	12
II - 1 TYPES DE LASERS UTILISES	13
II.1.a) Le laser continu	13
II.1.b) Laser à émission libre (Free-Running laser)	14
II.1.c) Les lasers déclenchés	14
II - 2 ETUDE DE L'INTERACTION LASER-MATIERE	15
II.2.a) Absorption de l'énergie	15
II.2.b) Transfert d'énergie des électrons au réseau	16
II - 3 RECUIT PAR LASER CONTINU	17
II.3.a) Résultats	17
II.3.b) Modèle thermique	18
II - 4 RECUIT PAR LASER PULSE	19
II.4.a) Résultats	19
II.4.b) Hypothèse thermique	20
II.4.c) Hypothèse plasma	21
II - 5 CARACTERISATION DES DEFAUTS PONCTUELS DANS DES COUCHES	
IMPLANTEES ET IRRADIEES PAR FAISCEAU LASER	. 22
BIBLIOGRAPHIE	. 23

CHAPITR	e 3 : TECHNIQUE DE CARACTERISATION	24
III - 1	STATISTIQUE D'OCCUPATION D'UN PIEGE PROFOND	24
III - 2	TECHNIQUE DE CARACTERISATION DES NIVEAUX PROFONDS	27
	III.2.a) Diode Schottky	27
	III.2.b) Capacité transitoire	30
III - 3 III - 4	D.L.T.S	32
	DIODES SCHOTTKY NON IDEALES III.4.a) Effet d'une résistance série sur les mesures	34
	C-V et en technique DLTS III.4.b) Validité de l'approximation de déplétion pour la détermination du profil implanté par tech-	34
	nique capacitive	37
III - 5	CONDITIONS EXPERIMENTALES	42
	III.5.a) Préparation des échantillons	42
	III.5.b) Dispositif expérimental	43
BIBLIOG	RAPHIE	44
CHAPITR	E 4 : RECUIT THERMIQUE DE COUCHES DE SILICIUM	
	IMPLANTEES PAR DES IONS ARSENIC	46
IV - I	ETUDE D'ECHANTILLONS IMPLANTES AVANT RECUIT	46
IV - 2	CARACTERISATION APRES RECUIT THERMIQUE	50
	IV.2.a) Mesures C(V) - Profils de concentration des	
	porteurs libres	50
	IV.2.b) Mesures $C = f(T)$	51
	IV.2.c) Détermination des défauts par technique DLTS	52
	IV.2.d) Discussion	54
BIBLIO	GRAPHIE	57
Снаріть	RE 5 : RECUIT PAR IRRADIATION LASER DE COUCHES	
	DE SILICIUM IMPLANTEES	59
V - 1 V - 2	ETUDE DES COUCHES IMPLANTEES NON IRRADIEES	60
γ ζ	PAR FAISCEAU LASER	61

	V.2.a) Profil de concentration des porteurs libres V.2.b) Caractérisation des défauts dans les couches	62
	implantéees et irradiées par faisceau laser	63
V - 3	EVOLUTION DES NIVEAUX PIEGES EN FONCTION DE L'INTENSITE	
	DE FAISCEAU INCIDENT	65
V - 4	DISCUSSION	67
BIBLIOG	RAPHIE	69
CONCLUS	ION	70

.

•

•

~ .

INTRODUCTION

La demande pressante des industriels de l'électronique «t de l'informatique pour une diminution du prix des composants, de l'énergie qu'ils consomment et pour une fiabilité accrue entraîne la nécessité d'améliorer la technologie actuelle et nécessite en particulier une connaissance approfondie des semiconducteurs.

L'intégration accrue des éléments permet de résoudre les problèmes de coût mais les densités atteintes actuellement résultent d'un compromis au niveau du rendement des "puces" considérées comme bonnes en fin de chaîne de fabrication. Pour accroître la fiabilité des composants, un des moyens utilisés a été l'implantation ionique apparue pendant les années 60. Le développement rapide de cette technique de dopage est en particulier la conséquence du succès de la technologie MOS (Metal oxyde semiconducteur). Seule, l'implantation ionique permet une bonne reproductibilité des tensions de seuil des transistors fabriqués dans cette technologie. La maîtrise de la profondeur de pénétration des ions et les profils abrupts obtenus par ce procédé de dopage justifient son utilisation dans toutes les chaines de production en complément à la technique de diffusion. Néanmoins les couches ainsi implantées sont électriquement inactives. Le bombardement ionique perturbe plus ou moins le réseau suivant l'énergie, la nature de l'ion et la dose; en créant de nombreux centres profonds ou de recombinaison, il rend le matériau isolant et la durée de vie des porteurs quasi nulle. De façon à guérir les défauts et à déplacer les impuretés implantées d'une position intersticielle à une position substitutionnelle dans laquelle elles deviennent électriquement actives, un traitement thermique à haute température (~ 1000°C) est utilisé. Le traitement thermique élargit le profil initial d'implantation à cause des phénomènes de diffusion, diminuant ainsi l'intérêt de l'implantation pour l'obtention de jonctions abruptes. En outre, lorsque la température et la concentration des impuretés implantées sont trop élevées, l'agglomération de ces impuretés peut donner naissance à une concentration importante de centres profectes. D'autre part, la diffusion latérale, caractéristique de l'isotropie du phénomène de diffusion, impose une limite pour l'intégration de circuits électroniques

Pour palier ces inconvénients, le recuit par un faisceau énergétique plus ou moins bref et localisé (faisceau d'électrons, d'ions ou faisceau laser) semble prometteur. Cependant, bien que différentes expériences (références dans chapitre II) aient montré que l'activité électrique des ions implantés après recuit laser puisse atteindre 100%, les composants électroniques réalisés avec cette technique présentent des performances inférieures à celles obtenues par implantation suivie d'un recuit thermique. L'absence totale de défauts de structure, tels que les dislocations, a été démontrée par des observations en microscopie électronique. En fait cela suggère la présence de défauts ponctuels mais peu d'expériences ont été réalisées pour caractériser ceux-ci.

Notre étude a pour but la caractérisation des défauts profonds présents après implantation suivie d'un recuit laser. Nous avons choisi de travailler sur des couches de silicium implantées par des ions arsenic principalement pour une raison technologique (difficulté de réaliser des diodes Schottky sur du matériau dopé P). La technique de caractérisation utilisée est une méthode capacitive.

Le plan de ce travail est le suivant. Dans un premier chapitre nous présenterons brièvement l'implantation ionique en s'attachant particulièrement à l'étude de la création de défauts et leur guérison par recuit thermique;

- 2 -

Dans un second chapitre nous tenterons de faire le point sur la compréhension actuelle de mécanisme de recuit par lasers continus ou pulsés. Les méthodes capacitives de caractérisation que nous avons utilisées seront présentées dans le troisième; nous discuterons de leurs limitations particulièrement pour les types de matériau que nous avons étudiés. Les conditions expérimentales, dispositif de mesure et préparation des échantillons, sont données également dans ce chapitre. Les résultats obtenus dans le cas d'une implantation seule, puis de l'implantation suivie d'un recuit thermique à différentes températures sont reportés et discutés dans le quatrième chapitre.

Dans le dernier chapitre nous présenterons nos résultats obtenus sur des couches implantées puis irradiées par un faisceau laser. Nous comparerons ces résultats à ceux obtenus dans le cas du recuit thermique.

CHAPITRE 1

IMPLANTATION IONIQUE

Malgré l'investissement financier qu'elle représente par rapport à la technique classique de diffusion, l'implantation ionique est utilisée actuellement dans toutes les unités de fabrication de composants. L'intérêt de l'implantation ionique comme procédé de dopage des semiconducteurs apparaît après l'analyse des caractéristiques fondamentales de cette technologie :

- Processus de dopage à basse température
- Tout ion dopant peut être utilisé à condition de disposer d'une source d'ion apte à délivrer un faisceau de l'impureté désirée.
- Mesure précise de la dose d'ions incidents et donc de la concentration du dopage
- Le dopage est effectué avec un faisceau très pur
- Le profil et la localisation des impuretés en profondeur peut être choisi en agissant sur deux paramètres indépendants : la dose et l'énergie.

I - 1 PROFIL D'IMPLANTATION

Lorsqu'une particule chargée, de moyenne énergie, pénètre dans le cristal, elle perd son énergie tout au long de son parcours. Il y a deux types de pertes d'énergie :

- Celles dues aux collisions avec les noyaux, de type élastique, avec transmission d'énergie à l'atome cible

- Celles dues aux collisions avec les électrons du solide qui sont excités. Ce processus est inélastique et ne dévie pas les ions incidents.

Dans le modèle L.S.S. (Lindhard - Scharff - Schott) [1] ces deux types de collisions sont séparés. La perte d'énergie nucléaire est décrite par un modèle binaire. La figure 1.1 représente la collision entre l'ion incident et l'atome du réseau, avec le paramètre d'impact p.

L'ion incident est dévié d'un angle θ_1 , cédant l'énergie T à l'atome du réseau qui recule suivant l'angle θ_2 . L'énergie cédée par un ion incident dans une tranche d'épaisseur Δx est :

$$\Delta E = -N \Delta x \int_{0}^{\infty} T(E, p) 2\pi p dp \qquad (1.1)$$

où N est la concentration des atomes dans le réseau. d'où

$$- (dE/dx)_{noyaux} = N \int_{O}^{\infty} T(E,p) 2\pi p dp \qquad (1.2)$$

La forme de T(E,p) dépend du potentiel d'interaction V(r) entre les deux particules. La fonction de Born-Mayer étant trop faible à courtes distances, le potentiel de Bohr n'étant valide que pour de très faibles séparations, seul le modèle atomique de Thomas Fermi où le potentiel interatomique s'écrit [2] p.20

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 \phi_{T.F}(r/a)/r$$
 (1.3)

avec Zi : nombre de nucléons des atomes

$$a = a_0 (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$$
; $a_0 = 0.53 \text{ Å}$

pouvait s'appliquer dans la plupart des cas d'interaction noyau-noyau lors de l'implantation ionique. $\phi_{T.F.}$, fonction d'écrantage de Thomas-Fermi, est une fonction tabulée dont Lindhard a donné une approximation approchée[2]

$$\phi_{T.F.}(r/a) = \frac{r/a}{[(r/a)^2 + c^2]^{1/2}}$$
; c paramètre d'ajustement
(1.4)

Connaissant le potentiel d'interaction atomique, on peut remonter à la valeur de l'énergie de transfert T(E,p) et aux valeurs dessections efficaces de collisions [2].

- 5 -







Pour les pertes d'énergie inélastiques électroniques, le modèle utilisé est un gaz d'électrons libres, la densité étant prise comme celle du modèle de Thomas-Fermi. Ce modèle ne tient pas compte de la périodicité du réseau et un facteur d'écrantage, qui peut être mis en évidence expérimentalement [3], doit être rajouté. Les pertes d'origine électronique sont prédominantes, comme le montre la figure 1-2, à haute énergie tandis que les pertes d'origine nucléaire s'effectuent à basse énergie lorsque les ions ont été ralentis par le premier processus.

L'utilisation de l'approximation de Thomas Fermi permet donc de donner une expression analytique de l'énergie cédée au réseau $\frac{dE}{dx}$. Grâce à cette expression on peut étudier la distribution des ions implantés suivant une direction parallèle au faisceau à partir du calcul des deux moments : Rp profondeur moyenne (projected range) et Δ Rp l'écart type de la distribution.

Le profil de concentration des atomes implantés en fonction de la profondeur est donné par la gaussienne représentée figure 1.3 :

> $-x^2/2$ N(x) = N_{max} e (1-5) [1] p. 496

avec

$$X = (x - Rp) / \Delta Rp$$
$$N_{max} = \frac{Ns}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta Rp}$$

Ns : dose

Il est apparu que, dans de nombreux cas pratiques, il était nécessaire de tenir compte de moments d'ordre supérieur (la distribution de Pearson [1] p 500 fait intervenir des moments d'ordre 3 et 4).

En général, le moment d'ordre 3 suffit pour traduire l'asymétrie de la distribution. Gibbons [4] a même montré qu'il était possible d'obtenir un bon accord entre la théorie et l'expérience en simulant la distribution réelle par deux demi-gaussiennes se raccordant à leur sommet et dont les écarts types respectifs sont déduits de façon simple de la valeur estimée du moment du troisième ordre. Les valeurs de Rp et de Δ Rp ont été tabulées par Gibbons [5] suivant la nature des ions implantés leur énergie et leur dose. Dans le tableau I-1 nous avons donné les valeurs de Rp et Δ Rp pour les implantations d'arsenic que nous avons étudiées.



<u>Figure 1.2</u> : Contribution au ralentissement des ions de pertes d'énergies d'origine nucléaire et électronique en fonction de la vitesse des ions.



Figure 1.3 : Profil de concentration des atomes implantés.



	Rp _{µm}	∆r _p µm	Nmaxat/ cm ³
As 100 KeV 2.10 ¹² at/cm ²	0.06	0.02	4.10 ¹⁷
As ⁺ 300 KeV $4.10^{12}/cm^2$	0.17	0.05	32.10 ¹⁷

Tableau I.1 : Valeurs de Rp, ΔRp et N_{max} pour nos implantations.

Après l'étude de la distribution spatiale des atomes implantés, nous allons nous intéresser à la formation des défauts du réseau pendant le bombardement.

1 - 2 DEFAUTS PRODUITS PAR IMPLANTATION.

Le nombre de défauts produits par une particule incidente d'énergie E peut être déterminé à l'aide d'un modèle simple. Un atome du réseau est lié à son site dans un potentiel (supposé isotrope) de profondeur E_d ; cette énergie qui correspond à l'énergie des quatre liaisons qu'il faut briser pour déplacer l'atome est appelée énergie seuil de déplacement. Dans le silicium, l'évaluation de l'énergie d'une liaison conduit à une valeur de E_d de 13eV [6] confirmée par expérience. Lorsque l'énergie transmise à un atome par un ion incident est grande devant E_d , cet atome est éjecté de son site et peut à son tour déplacer d'autres atomes : nous avons alors une cascade de déplacements que nous avons représentée sur la figure I.4. On assimile les collisions entre atomes comme des collisions entre sphères dures ce qui revient à utiliser le potentiel suivant :

> V(r) = 0 si $r > r_o$ pas d'interaction $V(r) = \infty$ si $r < r_o$ r_o : rayon atomique

Dans un modèle plus réaliste, on peut faire dépendre la valeur de r_0 de l'énergie incidente. Alors r_0 correspond à la position d'équilibre donnée par le potentiel de Born-Mayer : $r_0(E) = B/2$ Ln (2A/2) A et B étant des constantes.



 ${\sf O}$ collisions binaires

T energie de l atome du réseau déplacé

Figure 1.4 : Cascade de déplacements provoquée par un ion incident.



L'hypothèse suivante consiste à dire que chaque atome i de la cascade de collisions secondaires transmet la moitié de son énergie; alors l'énergie de l'atome secondaire i + 1 est $E_i + 1 = 0,5 E_i - E_d$ puisque à chaque déplacement, il faut fournir E_d au réseau. Enfin, on considère qu'il existe une énergie d'ionisation E_i à partir de laquelle seules les pertes d'énergie inélastiques interviennent. Ce modèle donne une expression simple du nombre total d'atomes déplacés v(T) par un atome primaire d'énergie T (T : énergie transmise par l'ion à l'atome primaire)

 $v(T) = 0 \text{ si } T < 2 E_d$ $v(T) = T/2E_d \text{ si } 2E_d < T < E_i$ $v(T) = E_i/2E_d \text{ si } T > E_i$

Un modèle plus réaliste a été proposé par Sigmund, Sanders et Winterbon [7] çui tient compte des pertes inélastiques et utilise un modèle du potentiel interatomique plus adapté à l'implantation.

Le processus de collisions est très localisé et s'arrête en un temps $t_1 \sim 10^{-13}$ s ce qui produit une "pointe thermique" qui disparaît en un temps $t_2 \sim 10^{-12}$ s [6] laissant une région désordonnée où les défauts se stabilisent au bout d'un temps t_3 fonction de la température du réseau. Les lacunes situées sur l'extérieur du volume de la cascade (zone désordonnée caractérisée par Δ Rp) diffusent dans le cristal d'autant plus vite que la température est élevée; la partie périphérique de la zone désordonnée peut donc recuire pendant la stabilisation des défauts au centre.

Si la dose d'implantation est suffisante pour que les diverses zones désordonnées se recouvrent, il apparaît alors une zone désordonnée homogène qui peut être amorphe. Le profil de concentration des défauts est une gaussienne tronquée au niveau de la surface [8] tel que le montre la figure 1.5. Sur ce schéma, les concentrations des deux profils ne sont pas comparables mais il est intéressant de noter que les deux maximas sont en Rp.

Outre la dose d'ions implantés, d'autres paramètres tels que l'intensité de l'irradiation, l'état de charge des défauts créés, l'orientation du cristal par rapport au faisceau (phénomènes de canalisation) et la température déterminent la concentration de défauts dans les couches désordonnées et l'apparition d'une zone amorphe. Prenons, par exemple la température qui, en augmentant la vitesse de diffusion des lacunes en



<u>Figure 1.5</u> : Profil des impuretés (a) et des défauts (b) dans un matériau implanté.

périphérie des zones désordonnées créées par les ions incidents, diminue la taille de celles-ci, ce qui augmente la dose critique à laquelle l'amorphisation apparaît.

La température joue un rôle très important sur les processus de formation et de guérison des défauts qui vont être étudiés dans la partie suivante.

I - 3 COMPORTEMENT DES DEFAUTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Pour comprendre le mécanisme d'un recuit thermique il faut connaître le comportement des défauts en fonction de la température. Lors du processus de création de défauts primaires, l'atome du réseau déplacé s'arrête à une distance o de son ancien site correspondant dorénavant à une lacune ; cette lacune et l'intersticiel forment ce qu'on appelle une paire de Frenkel. On définit le rayon de capture R de la lacune la distance en dessous de laquelle l'énergie d'attraction pour l'intersticiel est inférieure à son énergie thermique kT. La probabilité de recombinaison sur ce site est $j=\rho/R$. Si ρ est assez grande, ou R petit, la lacune et l'intersticiel sont considérés comme indépendants et la probabilité de recombinaison ou d'association avec d'autres défauts ou impuretés est fonction de la concentration de ceux-ci, de la température et de leur état de charge. Sur la figure 1.6 on donne la variation du rayon critique d'interaction en fonction de l'énergie transmise par interaction élastique et coulombienne [6]. Dans le cas de défauts neutres, la loi est en 1/R³ car seules les interactions élastiques dues aux contraintes de leur environnement interviennent. Dans le cas d'ions chargés la loi d'interaction est en 1/R [9]. Plus la température est élevée, plus la probabilité que les paires lacune -intersticiel soient indépendantes est élevée. Si nous considérons ces défauts non corrélés et que nous augmentons la température, leur vitesse de diffusion dans le cristal va croître et la probabilité d'annihilation par recombinaison d'une lacune avec un intersticiel provenant d'un autre site augmente. Ceci est illustré sur la figure 17 où nous avons représenté la température de guérison des défauts lacunaires en fonction de la température. L'annihilation n'est pas la seule forme de disparition des défauts primaires. Comme nous l'avons déjà dit, les défauts primaires peuvent s'associer entre eux, mais peuvent aussi s'associer, dans le cas de la lacune avec des impuretés tel que l'oxygène, l'arsenic, l'aluminium.

- 9 -



<u>Figure 1.6</u> : Energie d'interaction entre défauts en fonction de leur séparation pour :

-a) les interactions élastiques $1/R^3$

b) les interactions coulombiennes 1/R.





Figure 1.7: Guérison schématique des défauts lacunaires [9].

Les défauts associés aux atomes intersticiels ont un comportement semblable mais leur identification par les méthodes de caractérisation pose beaucoup plus de problèmes que dans le cas de la lacune.

Dans le cas de couches implantées et guéries à très haute température (1000°C) tous les défauts n'ont pas disparu et des études par microscopie électronique [10] ont montré la présence de boucles de dislocations d'origine lacunaire.

BIBLIOGRAPHIE

11. LINDHARD - SCHARFF - SCHOTT - Klg. Danske Viedenskab Selskab. Mat. Fys. Medal. (33) 1963 nº 14. 2. Ion implantation in Semiconductors Ed. by Chernow, J. Borders, D.K. Brice Plenum Press, New York 1976. 3. HVELPUND Phys. Rev. 165 (68) 408. 4. GIBBONS Appl. Phys. Letters 22 (1973). 5. GIBBONS Projected Range Statistic (D.H.R. Inc. Strondsburg, Pennsylvania (1975). 6. J. BOURGOIN Implantation et défauts d'irradiation. J. de Physique C-5 (1973). 7. SIGMUND, SANDERS, WINTERBON Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. 37 (1970) nº 14. 8. SIGMUND et SANDERS Conference "Ion beams in semiconductors" Grenoble (1967). 9. CORBETT, BOURGOIN Radiation effects in semiconductors. Dubrovnik (1976) série nº 31. 10. TRUCHE, DUPUY, LAFEUILLE Implantation et défauts d'irradiation. J. de Physique - Colloque CS (1973) (Vittel).

CHAPITRE 2

LE RECUIT LASER

Jusqu'à présent, la guérison des défauts créés par implantation et l'activation électrique des impuretés étaient réalisées par recuit thermique, ce qui présente les inconvénients suivants :

- redistribution spatiale des impuretés
- formation d'amas d'ions dopants ou d'amas de défauts par précipitation

- décomposition dans le cas de semiconducteurs composés.

Pour éliminer ces effets secondaires, différentes solutions ont été proposées :

- Diminuer les défauts d'irradiation pendant le bombardement ionique en utilisant les propriétés de canalisation, d'implantation à haute dose, implantation dans un substrat porté à haute température (recuit pendant l'irradiation).
- Recherche de nouveaux procédés de guérison pour localiser et réduire la température du recuit : utilisation de l'effet d'ionisation par irradiation d'électrons ou de photons de grandes énergies.

Les résultats obtenus dès 1974 par Kachurin et d'autres chercheurs russes [1] utilisant le recuit par faisceau laser ont fait que cette technique est devenue l'axe principal de recherche pour améliorer la qualité des couches implantées. Potentiellement, le recuit par irradiation aux électrons ou par faisceau laser est un outil précieux pour la technologie V.L.S.I. (very large scale integration) parce qu'il permet :

- un traitement en atmosphère ambiante
- une focalisation du faisceau à moins de 4 μm
- un recuit très rapide.

Deux types d'irradiation sont utilisés l'une est continue, l'autre est pulsée et sa caractéristique principale est une puissance instantanée énorme délivrée pendant un temps très court. D'autre part, la différence entre les faisceaux laser et d'électrons se trouve dans la profondeur de pénétration, plus courte dans le cas du laser. Le recuit par irradiation continue est assez bien compris mais le débat reste entièrement ouvert sur l'interprétation des recuits par laser (électrons) pulsés. Les mécanismes physiques mis en jeu semblent être très différents. Après avoir présenté les différents types de lasers utilisés, nous nous intéresserons aux mécanismes d'échange d'énergie entre le faisceau laser et le matériau, à l'interprétation des mécanismes physiques du recuit par laser continu, puis de ceux du recuit par laser pulsé.

II - 1 TYPES DE LASERS UTILISES [2].

II.1.a) Le laser continu

Dans les lasers continus, le pompage optique (inversion de la population des niveaux d'énergie du matériau) doit être continu pour maintenir l'amplification. Ceci est facilement réalisable dans les lasers à gaz mais est plus difficile à obtenir pour les lasers solides. Dans ces derniers le seuil d'oscillation est plus élevé que celui des lasers à gaz car le matériau amplificateur possède une conductivité thermique plus faible, l'énergie apportée par le système de pompage n'est que lentement évacuée, ce qui provoque une élévation de la température et, très rapidement, l'arrêt de l'oscillation. La solution est de diminuer la taille de la cavité, en permettant cependant que le gain, pendant la traversée de l'onde dans le milieu amplificateur, compense les pertes dues aux reflexions. La puissance de ces lasers sera donc faible par rapport à la puissance instantanée des lasers pulsés; elle est de l'ordre de 10 à 50 watts/cm2 (200W pour un laser YAG : Grenat d'Yttrium et d'Aluminium pompé par plasma).

II.1.b) Laser à émission libre (Free-Running laser).

Si les milieux amplificateurs (généralement des solides), ont un gain élevé, l'onde oscillante peut prendre des amplitudes très élevées lors des aller-retour entre les miroirs. Le nombre de transitions stimulées augmente très rapidement et devient tel que le taux d'annihilation des états excités est inférieur au taux de régénération par pompage, ce qui provoque l'émission. Lorsque le rapport des populations est inversé, l'onde oscillante s'éteint jusqu'à ce que le pompage restaure l'inversion de population. L'onde émise, dans le cas des lasers à émission libre, est constituée d'un train d'impulsions dont la longueur totale dépend de la durée du pompage. Celle-ci doit être nécessairement brève pour éviter les problèmes d'évacuation de chaleur cités précédemment. Les impulsions sont en général distantes l'une de l'autre d'environ 10 µs et durent chacune environ 2µs. La puissance d'une impulsion est de 200 KW/cm² soit une puissance moyenne de 40 KW/cm².

II.1.c) Les lasers déclenchés.

Dans ce mode de fonctionnement on empêche l'onde oscillante de prendre naissance pendant le pompage (optique, électronique ou radiofréquence) pour obtenir une forte valeur de l'inversion des populations entre le niveau excité d'énergie E_1 et de population N_1 et le niveau de bas d'énergie E_0 et de population N_0 . La condition d'oscillation pour le milieu est

$$N_1 - N_0 = \frac{\tau - \Delta v}{Q}$$
 (2.1) avec $\tau = durée de vie de la fluorescence (desexcitation spontanée)$

 Δv = largeur de la raie

Q = coefficient de surtension de la cavité.

et on veut rendre $N_1 - N_0$ le p'us grand possible sans avoir d'oscillations.

Agir sur τ et Δv est très difficile car ce sont des caractéristiques du milieu actif; par contre il est plus facile de diminuer Q, caractéristique de la cavité en diminuant, pendant le pompage, le coefficient de reflexion du miroir, le coefficient d'absorption de la cavité ou encore la polarisation du milieu.

Lorsque le rapport N_1/N_0 est devenu très grand, on permet à l'onde

oscillante de prendre naissance en augmentant le facteur Q . La puissance instantanée, dépendant de N_1/N_o , est de l'ordre de '00 MW/cm², les durées d'impulsion étant comprises le plus souvent entre 10 et 50 nanosecondes.

Les caractéristiques des différents types de laser passés en revue sont résumées dans le Tableau II.1.

Туре	Puissance max	durée de l'irradiation
continu	15 W/cm ²	0,1 - 10 s
libre	10KW/cm ²	0,1 -100ms
pulsé (Q switch)	100MW/cm ²	5 . 100 ns

<u>Tableau II.1</u> - Caractéristiques desdifférents lasers utilisés lors des recuits lasers.

II. - 2 ETUDE DE L'INTERACTION LASER-MATIERE

II.2.a) Absorption de l'énergie.

Lorsqu'on irradie par faisceau laser un semiconducteur, l'énergie est absorbée sous forme de chaleur par le réseau. Cette transformation se fait par l'intermédaire des porteurs qui, en se désexcitant, cèderont leur énergie au réseau. Dans le cas du silicium cristallin, l'absorption est indirect: elle nécessite l'émission ou l'annihilation d'un phonon pour créer une paire electron-trou.

Nous pouvons distinguer deux mécanismes d'absorption par les porteurs :

- création de paires électrons-trous, processus dominant au début de l'impulsion. Si on considère que toute l'énergie est absorbée sur la distance $\delta = \alpha^{-1}$ (α coefficient d'absorption), le taux d'absorption de photons est :

$$\eta = \frac{I}{h\nu.\delta} = \frac{I_0}{h\nu.\delta}$$
(2.2)

Pour une impulsion d'énergie $I_0=40 \text{ MW/cm}^2$, en considérant que R = 0,3 (coefficient de reflexion du silicium) et $\alpha^{-1} = 10^{-4}$ cm (α peut être plus grand car le nombre de porteurs augmente) et pour un laser 1/2 YAG [3]

de longueur d'onde $\lambda = 0,53 \ \mu m$ nous obtenons $\eta \sim 10^{31} \ cm^{-3} \ s^{-1}$. La concentration instantanée de porteurs libres N s'en déduit à partir de leur durée de vie τ . Si la concentration de porteurs N est grande alors $\tau \sim 10^{-12} s$ et N = $\eta \tau = 10^{18} a10^{19} \ cm^{-3}$. En faible injection τ est déterminé par les transitions sur les états localisés ($\tau \sim 10^{-6} s$).

- absorption par les porteurs libres dont la contribution à l'absorption ne devient importante que lorsque N > 10^{19} cm⁻³ ce qui est le cas comme nous venons de le voir. Les photons incidents cèdent donc leur énergie aux électrons qui eux-mêmes vont la transmettre au réseau au cours d'une succession d'interactionsque nous allons présenter.

II.2.b) Transfert d'énergie des électrons au réseau.

La figure 2.1 [4] représente les états d'énergie des électrons au cours d'un recuit laser à grande densité d'énergie.

Les électrons et les trous perdent leur énergie en totalité ou en partie lors des interactions suivantes :

- Collisions electrons-electrons (ou trous-trous) provoquant une thermalisation rapide des porteurs par échange d'énergie entre eux.

- Emission de plasmons ou excitations collectives du gaz électronique qui ne contiennent, au maximum, que 10% de l'énergie totale absorbée
- Interaction électrons-phonons : l'énergie de l'électron est transmise au réseau par création de phonon.
- Recombinaison électron-trou qui, lorsque la concentration des porteurs est importante, est une recombinaison Auger non radiative où l'énergie de recombinaison est transférée à une troisième particule qui devient un porteur chaud et se thermalisera vec les autres particules.

Suivant la concentration en porteurs libres, la relaxation des porteurs chauds se fera par l'une ou l'autre de ces interactions comme . l'indique la figure 2.2 [3].

 Dans le cas de faible intensité laser, donc pour des concentrations faibles de porteurs, l'interaction électron-phonon est la plus rapide et l'énergie absorbée par les porteurs est directement cédée au réseau. C'est le cas des lasers continus.



Figure 2.1 : Mécanismes de transfert d'énergie.

- a) absorption intrinsèque indirecte
- b) et c) absorption par les porteurs libres.

✓→ interaction photon-électron
 ✓→ interaction électron-phonon.



Figure 2.2 : Durée de vie des porteurs en fonction de leur concentration.

- Aux fortes intensités, il a été montré que la concentration des porteurs pouvait atteindre 10^{21} cm⁻³ [3].

Les recombinaisons Auger prédominent sur les collisions électronsphonons d'après la figure 2.2, et la densité d'énergie par porteur libre devrait rester constante [3].

Cependant, la présence d'un plasma dense d'électrons-trous augmente la réflectivité du silicium (R = 70%) et l'énergie absorbée diminue.

D'autre part, les forts gradients de concentration des électrons et de trous créent un courant de diffusion vers le volume, diminuant la densité d'énergie absorbée. Enfin, pour un plasma aussi dense, le phénomène de détente de plasma compressé n'est plus négligeable.

L'absorption, lors de fortes intensités, est un phénomène assez complexe, ce qui explique les discussions entre les partisans de l'hypothèse thermique et les partisans et ceux de l'hypothèse plasmique que nous définirons après l'étude des recuits par laser continu.

II - 3 RECUIT PAR LASER CONTINU

II.3.a) Résultats

Les principaux résultats obtenus par recuit laser continu de couches implantées sont les suivants :

- Pour des couches minces de silicium amorphisées lors de l'implantation, la recristallisation s'effectue par épitaxie sous phase solide à partir du cristal non endommagé, c'est-à-dire par le même processus qu'en recuit thermique [5].

- Le paramètre important lors des recuits par laser continu est le rapport entre la puissance du faisceau et la dimension de celui-ci. Un seuil de recristallisation de 0.2 W/µm a ainsi été mis en évidence. D'autre part, la recristallisation est peu dépendante de la durée de l'irradiation.

- La recristallisation est "parfaite" lorsqu'on étudie les couches irradiées par microscopie électronique avec une résolution de 50 Å.

- 17 -

- Aucune redistribution des impuretées implantées.

- L'activité électrique de ces impuretés est de 100% si la concentration ne dépasse pas la solubilité limite.

- La taille des grains de couches polycristallines déposées sur SiO, passe de 200 Å avant recuit laserà $25\,\mu\text{m}$ après recuit.

- La recristallisation peut être réalisée avec des lasers à grandes longueurs d'onde. Par exemple [6] un laser à CO_2 de longueur d'onde $\lambda = 10,6 \ \mu\text{m}$ (hv= 0,117 eV) permet une très bonne recristallisation.

- L'existence ou la non-existence d'une couche amorphe n'influe pas sur le processus de recuit.

- Lorsque l'intensité est trop importante, le matériau fond; de nombreux défauts étendus apparaissent, diminuant les propriétés électroniques des couches irradiées.

II.3.b) Modèle thermique

L'hypothèse thermique, dans le cas des recuits par laser continu, est généralement admise pour expliquer les résultats expérimentaux. Elle suppose que l'énergie est instantanément et totalement transformée en chaleur : l'interaction électron-phonon prédomine car le faisceau n'est pas assez intense pour créer un plasma dense d'électrons-trous. La durée de vie d'un phonon $(10^{-12}s)$ peut être considérée comme assez petite par rapport au temps du recuit pour qu'après une succession de créations et d'annihilations de phonons, leur distribution soit localement à l'équilibre. La température du réseau peut être connue et, puisque l'équilibre thermique est atteint, on peut résoudre l'équation de la chaleur à une dimension [7]

$$C_{s} \rho \frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} (k \frac{\delta T}{\delta w}) + G (t, x)$$
(2.3)

avec

 C_{c} : chaleur spécifique

- ρ : densité volumique du silicium
- T : température à un temps donné t et à la profondeur x

k : conductivité thermique

- G : Source de chaleur avec G = $I(t):\alpha(x) \cdot [1-R] \exp \left(-\int_{0}^{x} \alpha(x') dx'\right)$
 - I : intensité du faisceau incident
 - α : coefficient d'absorption,
 - R : reflectivité

La résolution de cette équation n'est possible que par des méthodes numériques [7,8,9]. Elle permet la connaissance de la température en tout point du matériau. La détermination des coefficients est cependant délicate, en particulier à l'interface cristal-couche amorphe (ces calculs supposent que la couche irradiée laser a été rendue amorphe lors de l'implantation).

Le recuit par laser continu est un phénomène bien compris à l'heure actuelle et cette technologie est déjà appliquée industriellement pour la fabrication de cellules solaires à partir de silicium polycristallin [4].

L'utilisation de lasers à colorant organique améliorera encore cette technique grâce à la bonne homogénéité spatiale et à la taille des faisceaux (15 mm).

II - 4 RECUIT PAR LASER PULSE

II.4.a) <u>Résultats</u>

Les principaux résultats obtenus par recuit laser pulsé sont les suivants :

- Existence d'un seuil d'énergie E_R de recristallisation dont la valeur dépend de l'état cristallin de la couche implantée, de la longueur d'onde du laser, de la durée de l'impulsion, de la température du substrat et de son orientation lors de l'irradiation. Suivant la valeur de ces différents paramètres le seuil E_R peut être compris entre 0,2 J/cm² et 1J/cm² [10].

- Existence d'un seuil E_{D} de distorsion du cristal dont la valeur dépend des paramètres cités précédemment (1,5J/cm² < E_{D} < 3J/cm²).

- Recristallisation parfaite observée par transmission électronique : absence de défauts étendus de dimension supérieure à 10 Å.

- Redistribution spatiale des impuretés implantées (contrairement aux résultats du laser continu). L'élargissement du profil d'implantation est fonction de l'énergie de l'impulsion.

- Les impuretés sont toutes en substitution dans le réseau cristallin, leur concentration pouvant dépasser la concentration limite sans apparition de précipité. Cette phase métastable est détruite par recuit thermique post laser.

Contrairement au recuit par laser continu, il est très difficile d'obtenir des informations pendant l'impulsion laser (10-20 ns ou même

- 19 -

quelques 10 ps).

D'autre part, la puissance mise en jeu est de l'ordre de 10 à 100 MW/cm², incomparablesaux quelques dizaines de W/cm² du laser continu. La difficulté de travailler en temps réel donne lieu à différentes interprétations des résultats expérimentaux en particulier l'hypothèse thermique et l'hypothèse plasma.

II.4.b) Hypothèse thermique

L'existence d'un seuil de recristallisation et l'augmentation de la réflectivité [11] qui atteint la valeur caractéristique d'une phase liquide ont conduit la majorité des chercheurs à adopter le modèle thermique présenté précédemment en incorporant, dans l'équation de la chaleur, la transition de la phase solide à la phase liquide. Les principaux arguments permettant d'avancer l'hypothèse d'une fusion suivied'une cristallisation par épitaxie en phase liquide sont les suivants :

- Si on utilise les constantes thermiques et optiques del'état solide, les solutions de l'équation de la chaleur ont montré que des températures supérieures au point de fusion peuvent exister sur une profondeur de quelques 1000 Å [12], pendant une durée de quelques centaines de nanosecondes.

- La diffusion des impuretés sur des distances de 10 à 100 nm sont en accord avec les calculs réalisés à partir de coefficients de diffusion en phase liquide $(10^{-5} à 10^{-4} cm^2/s)$ et avec la durée de la phase liquide.

- Si on implante du cuivre [2] ou du plomb [3] dans du silicium où ils sont peu solubles, on observe que ces impuretés s'accumulent en surface, en accord avec les calculs de ségrégation en phase liquide.

- La réflectivité, pendant quelques 100 ns, est proche de celle du silicium en phase liquide.

Sur la figure 2.3 nous avons reporté les résultats du calcul de la température à partir de la résolution de l'équation de la chaleur dans le modèle thermique, en fonction du temps et à différentes profondeurs, pour une impulsion laser rubis de 50 ns [7]. Dans ce cas, une couche épaisse de 2500 Å est fondue.



<u>Figure 2.3</u> : Calcul de la température dans le modèle thermique en fonction du temps et à différentes profondeurs.



La figure 2.4 représente l'épaisseur de la zone fondue en fonction du temps, pour différentes énergies; les calculs sont basés sur le même modèle que précédemment. Si le front de fusion n'atteint pas la zone cristalline la zone refondue recristallisera sous forme polycristalline [7].

Néanmoins, dès 1974, Kachurin et al [14] ont mis l'accent sur le fait que les effets non thermiques et en particulier le plasma dense d'électrons-trous, doivent jouer un rôle important dans l'absorption de l'énergie, effets dont on ne tient pas compte dans l'hypothèse thermique.

II.4.c) Hypothèse plasma

Van Vechten [14] a présenté plusieurs objections sur le modèle strictement thermique et sur l'interprétation de résultats expérimentaux :

- L'équation de la chaleur est résolue en considérant que l'énergie est instantanément convertie en chaleur au réseau en négligeant l'existence du plasma dense d'électrons-trous. YOFFA [3] a montré, qu'en présence d'un plasma dense d'électrons-trous, le taux d'accroissement de la température du réseau est inférieur au taux d'absorption des photons.

- Les calculs de diffusion d'impuretés ont été réalisés en considérant les coefficients de diffusion constants et égaux à leur valeur au point de fusion bien que, dans ces calculs, la température soit supérieure de 100°C à celle du point de fusion.

- Hoonhout et Sarris [15] ont montré que la ségrégation en surface d'impuretés telles que le cuivre et le plomb pendant le recuit laser n'était pas vérifiée pour des impuretés telles que le sélénium et le tellure.

- L'augmentation de la réflectivité, pour une polarisation parallèle, correspond à 2% près à celle de la phase liquide. Par contre, en polarisation orthogonale,l'écart est de 20%; l'accord est réalisé lorsque l'énergie du laser atteint le seuil de dégradation $E_{\rm D}$ (références dans [14]).

Des mesures en temps réel, par effet Raman, ont montré que la température du réseau ne dépasserait pas 600°K [16] et que la recristallisation débuterait avant que la réflectivité ne décroisse vers la valeur caractéristique du silicium cristallin. Mais ces arguments ont été rejetés car il a été montré que ces résultats étaient inexacts ou du moins douteux.

- 21 -



Figure 2.4 : Calcul de la pénétration du rayon laser en fonction du temps pour différentes énergie d'irradiation.



Van Vechten propose alors l'hypothèse plasma :

La température électronique est supposée très supérieure à celle du réseau et la restitution de l'énergie au cristal s'effectue avec un temps de retard qui permet une diffusion des porteurs dans le matériau à cause du fort gradient de concentration. Ceci n'est possible que pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{21} cm⁻³ où les interactions avec les phonons sont négligeables devant les recombinaisons Auger.

Le plasma dense d'électrons-trous correspond à un grand nombre d'états antiliants créés lors de l'excitation par laser, ce qui affaiblit ainsi les liaisons covalentes du cristal. L'affaiblissement de ces liaisons peut provoquer un changement de phase si on atteint un seuil critique qui dépend de la température du réseau. Cette nouvelle phase est différente d'une phase liquide puis l'énergie n'est pas transmise aux atomes.

L'apparition d'une telle phase permet donc la migration des impuretés et des défauts observée lors des recuits pulsés.

II.5 CARACTERISATION DES DEFAUTS PONCTUELS DANS DES COUCHES IMPLANTEES ET IRRADIEES PAR FAISCEAU LASER.

Bien que les études par microscopie électronique des matériaux traités mettent en évidence la totale absence de défauts macroscopiques tels que les dislocations, les boucles de dislocations, les précipités etc..[1] et bien que d'autre part l'activité électrique des impuretés soit de 100 % [2], personne n'a encore réalisé de composants dont les performances seraient supérieures à celles obtenues par un traitement traditionnel.

Quelques expériences par technique DLTS, qui sera décrite dans le chapitre suivant, ont été réalisées [18-19] mais la distinction entre les pièges dûs à l'implantation ichique et ceux dûs au recuit laser n'est pas encore faite. Notre étude a pour but la caractérisation de couches implantées (non amorphisées lors de l'implantation) puis recuit par laser pulsé dont on a fait varier l'intensité en dessous du seuil de recristallisation et au-dessus de ce seuil pour suivre l'évolution des pièges présents.

D'autre part, les pièges ainsi caractérisés seront comparés à ceux présents dans des échantillons identiques mais ayant subi un traitement thermique.

- 22 -
BIBLIOGRAPHIE

1.	KACHURIN - NIDAEV Soviet physics semiconductors 11, p 1128 (1977).
2.	A. ORSZAC Les lasers. Masson et Cie Paris (1968).
3.	E. YOFFA Journal de Physique C4 (1980).
	Colloque "Laser induced Nucleaton in Solids".
4.	VON ALLMEN "Laser Annealing" Cambridge (1979) p.10.
5.	WILLIAMS Applied Physics Letters 15 Sept. 1978, p. 542
6.	CELLER-POATE - KIMERLING App. Physics Letters, 32 (1970) p. 464.
7.	SIFFERT Conférence "Laser Annealing" (1978) Boston p. 229
8.	SORKO Conférence "Laser Annealing" 1978 Boston p. 155.
9.	R. WOOD Conference "Laser Annealing" 1978 Boston p. 37
10.	KHAIBULLIN Conference Kyoto (1980) p. 1282.
11.	AUSTON Conference "Laser Annealing" (1978).
12.	RIMINI- BAERI J.A.P. 30 (1979).
13.	BAERI-RIMINI Phys. Rev. Letters, 33 (1978) 455.
14.	J. VAN VECHTEN Conf. "Laser induced nucleation in Solids" Mars (1980)
	J. de Physique C4 (1980).
15.	HOONHOUT-SARRIS Conf. "Laser Annealing" Boston (1978).
16.	LO et COMPAAN Phys. Review Letters 44, 1604 (1980).
17.	KIMERLING Conf. Boston (1979).
18.	KIMERLING Radiation effects in semiconductors (1978)Dubrovnik
	Serie N° 46 p. 460.
19.	JOHNSON App. Phys. Letters 34 (10) 15 May (1979).

CHAPITRE III

TECHNIQUE DE CARACTERISATION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques capacitives que nous avons utilisées pour caractériser les propriétés électroniques des pièges profonds (section de capture, énergie d'ionisation, concentration). Nous définirons dans une première partie les centres profonds et leur statistique d'occupation. Après un bref rappel sur les jonctions Schottky, nous présenterons dans une seconde partie les techniques capacitives que sont la DLTS et la mesure de la capacité en fonction de la tension C(V). Nous nous attacherons, dans une troisième partie, à exposer comment interpréter les résultats obtenus à l'aide de ces techniques pour nos échantillons implantés où les problèmes de résistance série et de profil abrupt sont importants.

III - 1 STATISTIQUE D'OCCUPATION D'UN PIEGE PROFOND.

Considérons un centre profond associé au niveau d'énergie E_T . Ce niveau correspond à la transition de l'état de charge du défaut de l'état S (n^{ième} état de charge) à l'état B (n+1^{ème} état de charge) [1] comme le représente la figure 3.1 . L'état B possède un électron de plus que l'état S. Sur cette figure sont représentés les quatre mécanismes d'émission ou de capture pour un électron ou un trou d'un centre profond :



Figure 3.1 : Mécanisme d'émission et de capture associé à un centre profond.

a) capture d'électrons :

$$C_n n(N_m - n_+) = N_m C_n n (1 - f)$$
 (3.1a)

- b) émission d'un électron vers la bande de conduction $e_n n_t = N_t e_n f$ (3.1b)
- c) capture d'un trou

$$C_p p n_t = N_T \cdot C_p \cdot p \cdot f$$
(3.1c)

d) émission d'un trou

$$e_{D}(N_{m}-n_{t}) = N_{m}e_{D}(1-f)$$
 (3.1d)

avec c_n, c_p : coefficient de capture d'un électron (trou) sur le niveau. (unité : volume par unité de temps, c_nⁿ sera donc une probabilité de capture par unité de temps).

- e , e : probabilité d'émission (par unité de temps) d'un électron (trou) vers la bande de conduction (bande de valence)
- $N_{T_{T}}$: concentration du niveau piège.
- n_{μ} : concentration d'électrons capturés sur le niveau piège
- P, n : concentration en porteurs libres.
- $f = \frac{n_t}{N_T}$: probabilité d'occupation du niveau.

Les taux d'émission e_n , e_p et de capture c_n , c_p peuvent s'écrire [1] $e_n = N_c \sigma_n \overline{V}_n \gamma \exp(-\frac{E_c - E_T}{kT})$ (3.2.a) $c_n n = \sigma_n \overline{V}_n n$ (3.2.b) $e_p = N_v \sigma_p \overline{V}_p (\gamma)^{-1} \exp(\frac{E_v - E_T}{kT})$ (3.2.c) $c_p p = \sigma_p \overline{V}_p p$ (3.2.d) avec

 σ_n, σ_p : section de capture du piège pour les électrons (trous) E_c, E_v : énergie limite de la bande de conduction (valence) N_c, N_v : concentration effective d'états dans la bande de conduction

 $N_{c} = 5,42.10^{15}$ T^{3/2} at/cm³ dans le silicium

γ

k

: facteur de dégénérescence correspondant à l'occupation effective du niveau piège par un porteur libre capturé.

: constante de Boltzman

(valence)

 \overline{V}_n , \overline{V}_n : vitesse thermique des électrons (trous)

$$V_n = \left[\frac{3k}{m}\right]^{1/2} T^{1/2}; m^2$$
: masse effective des électrons

T : température.

Comme N_c et N_v sont proportionnels à $T^{3/2}$ et \overline{v}_n et \overline{v}_p à $T^{1/2}$ on écrit généralement :

$$e_n = \gamma_n \sigma_n \gamma T^2 \exp(-\frac{E_c - E_r}{kT})$$
 (3.3)

avec $\gamma_n = 6,6 \ 10^{21} \ cm^{-2} \ s^{-1} \cdot \kappa^{-2}$

Nous prendrons $\gamma = 1$ dans tous nos calculs.

L'occupation d'un piège profond est décrite par l'équation :

$$\frac{\delta n_{t}}{\delta t} = (c_{n}n + e_{p})(N_{T} - n_{t}) - (c_{p}p + e_{n})n_{t}$$
(3.4)

que nous transformons en introduisant f la probabilité d'occupation du niveau piège:

$$\frac{\delta f}{\delta t} = (c_n n + e_p) (1 - f) - f(c_p p + e_n)$$
(3.5)

A l'équilibre thermodynamique nous avons:

$$f = \frac{c_n^{n+e_p}}{c_n^{n+c_p^{p+e_p^{+e_n^{+$$

Généralement, les méthodes de caractérisation font appel à des structures ne mettant en jeu qu'un type de porteurs : dans une jonction Schottky de type n le rapport $\gamma_h = \frac{Jp}{Jtotal}$ entre le courant de trous et le courant total est de 10⁻⁴ (pour une barrière de potentiel $\phi_p = 0.8$ eV et

un dopage N_D = 10^{16} at/cm³); donc p ~ 0 .

D'autre part nous n'étudierons, dans une diode Schottky de type n, que les pièges d'électrons soit $e_n \gg e_n$.

La formule [3.6] se simplifie pour donner $f = \frac{c_n^n}{c_n^{n+e_n}}$ (3.7)

f se confond alors avec la distribution de Fermi-Dirac et nous avons $f = \frac{1}{2}$ lorsque $E_T = E_F$. On peut approximer, lors d'une approche simple du problème, f à la fonction en escalier :

> $f = 1 \qquad \text{si} \quad E_{T} < E_{F}$ $f = 0 \qquad \text{si} \quad E_{T} > E_{F} \qquad (3.8)$

La détermination des caractéristiques $E_T et \sigma_n$ du niveau piège se fait par l'étude du taux d'émission e_n donné par la formule (3.3). La méthode la plus simple pour étudier e_n consiste à former une zone de charge d'espace comme, par exemple, la zone de déplétion d'une diode Schottky (d'autres structures telles que les capacités MOS, les MOSFET, les diodes P.I.N. sont également utilisables). Initialement à l'équilibre, cette zone de charge d'espace est soumise à une excitation électrique ou optique qui fait varier la population du niveau.

L'étude du retour à l'équilibre permet de déterminer e_n puis E_T et σ_n en suivant l'évolution de e_n avec la température.

Nous allons présenter, dans la seconde partie, les caractéristiques d'une diode Schottky contenant un seul niveau piège en régime permanent puis nous ferons l'étude du régime transitoire et enfin nous présenterons la technique d'étude du transitoire dite DLTS.

III - 2 TECHNIQUE DE CARACTERISATION DES NIVEAUX PROFONDS

III.2.a) Diode Schottky

Sur la figure 3.2a est dessinée la structure de bande d'une diode Schottky de type n, à l'équilibre au voisinage de l'interface métal-semiconducteur, dans un cas très simple (un seul niveau piège). La densité de charge dans la zone de déplétion est schématiséefigure 3.2b. Interessons-nous

- 27 -



- E_T : énergie d'ionisation du piège
- E i niveau de Fermi intri: sèque
 seque
 seque
- E_FE_F: niveau de Fermi m1 s.c du métal et du semiconducteur
- ϕ_{B} : barrière de potentiel
- $\mathbf{v}_{\mathbf{D}}$: potentiel de diffusio
- W : lurgeur de la zone de déplétion
- N_D,N_T: concentration des impuretés dopantes et des défauts



D_x

d'abord à l'occupation du niveau profond que nous avons supposé neutre lorsqu'il est plein. D'après (3.8) pour $W-\lambda < x < W$ le niveau E_T est inférieur au niveau de Fermi : le niveau est plein donc neutre.

Pour O < x < W - λ), $E_{\rm T}^{}$ est supérieur à $E_{\rm F}^{}$: l'état de charge du niveau est positif.

Dans le cas simple de la diode Schottky de type n, la structure de bande à l'interface métal-semiconducteur peut être calculée en résolvant l'équation de Poisson.

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} = \frac{-q}{\varepsilon_s} \left[N(x) - n(x) \right] = \frac{-\rho}{\varepsilon_s}$$
(3.9)

avec

ψ: variation de potentiel dans la zone de charge d'espace $ε_s$: permittivité du silicium $εs = 1.06.10^{-10}$ S.I.

$$n(x) = n \exp (q\psi/kT)$$
 (3.10)

Cette équation ne peut être résolue complètement que par calcul numérique, mais on utilise généralement l'approximation de déplétion (représentée en pointillés sur la figure (3.2b)

$$\rho (x) = q N(x) \qquad si x \leq W$$

$$\rho (x) = 0 \qquad si x > W$$

Par double intégration de l'équation (3.9) nous obtenons

$$\psi \cdot (\mathbf{x}) = \frac{1}{\varepsilon_{s}} \int_{0}^{W} \mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$
(3.12)

En outre, la charge contenue dans la zone de déplétion est

 $Q = S \int \rho(x) dx$ (3.13) avec S : surface de la dicde

La capacité de la zone de charge d'espace est alors $C = \frac{dQ}{dV}$, dQ étant la variation de la charge d'espace crée par une variation dV du potentiel. En dérivant les expressions (3.12) et (3.13) nous obtenons :

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\varepsilon_s S}{W}$$
(3.14)

expression identique à la capacité d'un condensateur à faces planes parallèles d'épaisseur W mais où la charge serait uniformément répartie en volume.

- 28 -

Dans le cas où le dopage est uniforme, et la concentration de défauts faible devant le dopage, l'intégration de (3.9) donne :

$$V(x) = \frac{q}{2\varepsilon} N_D (W - x)^2$$

potentiel de diffusion V_{D} est égal à V(x) à l'interface.

 $V_{\rm D} = \frac{q}{2\varepsilon_{\rm s}} N_{\rm D} W^2$

d'où

$$W = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon V}{gN_D} \end{bmatrix}^{1/2}$$
(3.15)

Si nous reportons (3.15) dans (3.14) nous obtenons

$$c = \left[\frac{qN_{D}\varepsilon_{s}}{2V_{D}} \right]$$
(3.16)

Lorsqu'on applique une tension inverse $V_{R'}$ le système n'est plus à l'équilibre. La concentration en porteurs libres dans la zone de déplétion nous est encore donnée par la statistique de Fermi-Dirac à condition de remplacer le niveau de Fermi par un quasi-niveau de Fermi pour les électrons et pour les trous comme le montre la figure 3.3.

Les formules (3.15) et (3.16) sont encore valables à condition de remplacer V_D par V_R + V_D

$$N = \left[\frac{2\varepsilon_{s} (V_{D} + V_{R})}{qN_{D}} \right]$$
(3.17)

(3.18)

(3.19)

et

Si nous traçons la courbe
$$1/C^2$$
 en fonction de V_R, la pente de la courbe
sera $\frac{\delta C^{-2}}{\delta V_R} = \frac{2}{qN_D\epsilon_s S^2}$ ce qui permet de connaître N_D

$$N_{\rm D} = \frac{2}{q \epsilon_{\rm s} s^2 \frac{\delta c^{-2}}{\delta V}}$$

 $c = \left[\frac{q N_{D} \varepsilon_{s} s}{2 (V_{D} + V_{s})} \right]^{1/2}$

L'intersection avec l'axe des abscisses nous donnera - V_D le potentiel de diffusion donc la barrière de potentiel $\phi_B = V_D + \xi$



 ${f V}_R$: tension inverse appliquée ${f \xi}_e, {f \xi}_n$: quasi niveau de Fermi pour les électrons (trous)

Figure 3.3 : Diode Schottky en polarisation inverse : représentation des quasi niveaux de Fermi [2].



Plaçons nous maintenant dans le cas où N_{D} n'est pas constant. On montre [2] que la relation (3.19) reste encore valable à condition de remplacer N_{D} par $N_{D}(W)$ la concentration en bord de zone de déplétion.

Le calcul de la pente de $\frac{1}{c^2} = f(V_R)$ à une tension inverse V_R nous donnera la concentration en $W(V_R)$ qui peut être déduite de la valeur $C(V_R)$ par la relation (3.14). Il est donc possible, dans le cas où le dopage n'est pas uniforme de tracer le profil de concentration $N_D = f(x)$. Il est à noter que l'intersection de la droite $1/C^2 = f(V_R)$ avec l'axe des abscisses n'est plus égal à V_D et il est donc impossible de connaître la barrière de potentiel dans des matériaux non uniformément dopés.

Après l'étude des diodes Schottky en régime permanent, nous allons nous interesser aux transitoires de capacité d'une jonction Schottky, contenant un seul niveau piège, en réponse à une brusque variation de tension.

III.2.b) Capacité transitoire.

Considérons une diode Schottky polarisée en inverse à la tension V_o (figure 3.4.a). La structure de bande et la densité de charge de la zone de déplétion correspondant à cette tension sont représentées figure 3.4.b et 3.4.c. L'état de charge du niveau profond correspond à l'approximation (3.8). Si on réduit la polarisation à une tension V_1 le bord de zone de déplétion se trouve en W_1 et dans l'hypothèse où on atteint l'équilibre $(C_n n)^{-1} \ll tp$, le piège sera plein pour $W_1 - \lambda_1 < x < W_1$; $\lambda_1 = \lambda_0$ si N_D est constant; tp : durée de l'impulsion de remplissage (fig. 3.5.a.b.c). Lorsqu'on revient à la tension initiale V_0 , les électrons capturés sur le niveau piège pour

$$\begin{split} & \texttt{W}_1 - \lambda_1 < \texttt{x} < \texttt{W}_0 - \lambda_0 \text{ sont réémis avec le taux d'émission } \texttt{e}_n (\texttt{c}_n n \sim \texttt{o}). \text{ Les} \\ & \texttt{porteurs capturés sur le niveau profond compensent en partie les donneurs} \\ & \texttt{ionisés de concentration N}_D \text{ ; le bord de la zone de déplétion se trouvera} \\ & \texttt{donc en W}_0(\texttt{V}_0) + \Delta \texttt{W}(\texttt{t}) = \texttt{W}(\texttt{V}_0) \text{ qui tend vers W}_0(\texttt{V}_0) \text{ avec un} \text{ constante de} \\ & \texttt{temps (e}_n)^{-1} (\texttt{figure 3.6a.b.c}). \text{ Nous avons représenté sur la figure (3.6.d)} \\ & \texttt{la variation de capacité correspondante. Pendant l'impulsion de remplissage,} \\ & \texttt{W}_1(\texttt{V}_1) < \texttt{W}_0(\texttt{V}_0) \text{ donc d'après (3.14) } C(\texttt{V}_1) > C(\texttt{V}_0). \text{ De même, à la fin de} \\ & \texttt{l'impulsion de remplissage W}(\texttt{V}_0) > \texttt{W}_0(\texttt{V}_0) \text{ donc C}(\texttt{V}_0) < \texttt{c}_0(\texttt{V}_0) \text{ et la capacité va tender } \\ & \texttt{vers C}_0(\texttt{V}_0) \text{ avec la même constante de temps (e}_n)^{-1} \quad \texttt{A t} = \infty \text{ nous nous} \\ & \texttt{retrouvons dans la configuration de la figure (3.3).} \end{aligned}$$

- 30 -















Etude de la capacité transitoire

- a) tension appliquée à la diode b) Structure de bande c) densité de charges dans la zone de déplétion.



Relions la grandeur $\Delta C(t) = C(V_0) - C_0(V_0)$ aux caractéristiques du niveau piège (taux d'émission, concentration). En différenciant (3.14) nous obtenons $\frac{dC}{C} = -\frac{dW}{W}$ qui devient pour de petites variations

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = -\frac{\Delta W(t)}{W}$$

avec

đ

$$\Delta C(t) = C(t) - C(\infty) = C(V_{o}) - C_{o}(V_{o})$$
$$\Delta W(t) = W(t) - W(\infty) = W(V_{o}) - W_{o}(V_{o})$$

Pour relier la variation de capacité au taux d'émission et à la concentration différencions l'équation (3.12) et considérons que le potentiel de barrière pour les électrons $V = V_O + V_D$ est constant.

Nous avons alors :

$$dV = -W_{o} \rho (W_{o}) \Delta W(t) - \int_{0}^{W_{o}} X \Delta \rho (x,t) dx = 0$$

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = -\frac{\Delta W(t)}{W_{o}} = -\frac{1}{W_{o}^{2}\rho(W_{o})} \int_{0}^{W_{o}} x\Delta \rho(x,t) dx$$

Si on considère $N_{_{\rm T\!P}}$ constant pour

alors
$$\frac{\Delta C(t)}{C} = -\frac{N_{T}}{2N_{D}(W_{O})} \frac{(W_{O} - \lambda_{O})^{2} - (W_{1} - \lambda_{1})^{2}}{W_{O}^{2}} \exp - e_{n}(t - t_{p})$$
 (3.20)

est obtenu par double intégration entre W et W - λ

$$\lambda = \left[\frac{2\varepsilon_{\rm s}}{q^2 N_{\rm D}} \left(E_{\rm F} - E_{\rm T}\right)\right]$$
(3.21)

L'expression (3.20) montre qu'il est possible de déterminer la concentration du niveau piège à partir de la variation ΔC de la capacité.

D'autre part, si nous traçons la courbe $Log(\Delta C)$ en fonction de t la pente nous donne le taux d'émission à la température de mesure. L'expression (3.3) du taux d'émission indique que si nous traçons Log T^2 /en en fonction de 1/T, nous pouvons obtenir directement l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite. La section de capture est obtenue à partir de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

Tracer la courbe Log (ΔC) en fonction de t nécessite une analyse point par point du transitoire ce qui est long et peu précis car les variations

sont faibles lorsque $n_t \ll N_D$. La connaissance de e à une température T peut se faire plus simplement par une opération de filtrage qui fut appelée, lors de sa mise au point par Lang [3], Deep Level Transient Spectroscopy (D.L.T.S.).

III - 3 D.L.T.S.

En technique D.L.T.S., l'occupation du niveau piège est modifiée par des impulsions de remplissage identiques à ce que nous avons vu précédemment mais répétées à une fréquence f_m .

Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide. L'analyse du transitoire est effectuée ensuite pendant la remontée en température. Nous avons vu (3.3) que le taux d'émission du piège dépendait fortement de la température et la figure 3.7.a représente la variation du transitoire avec la température.

La variation de capacité peut se mettre sous la forme

$$C(\infty) - C(t_p) = \Delta C(t) = \Delta C_o \exp - e_n (t-t_p)$$
(3.22)

Le principe de la technique DLTS est de réaliser un filtre centré sur le taux d'émission en_o, le signal en sortie du système étant maximum lorsque le taux d'émission du piège e_n est égal à e_{n_0} . Il faut que ce filtre ait la "bande passante" la plus étroite possible car généralement les échantillons étudiés contiennent plusieurs niveaux pièges. Différentes techniques de filtrage sont utilisées : nous citerons l'utilisation d'un double Boxcar [3], la corrélation avec une exponentielle de constantc de temps 1/en_o [4], une détection synchrone [5]. Une comparaison des différentes techniques expérimentales a été faite récemment par Crowell [6].

Pour notre part, nous avons utilisé une version améliorée de la méthode de Kimerling [5] et mise au point par D.Pons [7] qui utilise une double détection synchrone. L'avantage essentiel de cette technique est sa "bande passante" étroite comparée aux techniques déjà citées.

L'utilisation d'une détection synchrone double phase définit une fonction de corrélation représentée figure 3.8 .

Nous obtenons alors le filtre suivant :







引的 ULL



<u>Figure 3.8</u> : En sortie X de la détection synchrone, le signal est égal à la moyenne temporelle du produit du signal transitoire S par la fonction A.

En sortie X nous avons donc la composante en phase.

En sortie Y, le signal est égal à la moyenne temporelle du produit du signal transitoire S par la fonction B.

En sortie Y nous avons la composante en quadrature.

La différence X-Y correspond donc à la moyenne temporelle du produit c signal S par la fonction A-B.

$$F(t) = 0 \qquad 0 < t < t_{f}/4$$

$$F(t) = 2/t_{f} = 2f \qquad t_{f}/4 < t < t_{f}/2$$

$$F(t) = 0 \qquad t_{f}/2 < t < 3t_{f}/4 \qquad (3.23)$$

 $F(t) = -2f \qquad 3t_f/4 < t < t_f$ t_f: période de répétition des impulsions. La réponse de ce filtre sera

$$R(e_n) = \Delta C_o \int_{O}^{t_f} F(t) \exp - e_n(t-t_f) dt$$

d'où

$$R(x,\alpha) = \frac{2\Delta C}{x} \exp(\alpha x) \left[\exp(\frac{-X}{4}) - \exp(\frac{-X}{2}) + \exp(-X) - \exp(-\frac{3X}{4}) \right]$$
(3.24)

avec
$$\alpha = \frac{t_p}{t_f}$$
, $x = (e_n t_f)^{-1}$

Nous avons représenté, figure 3.7.b , la réponse de ce filtre aux différents transitoires de la figure 3.7.a en supposant que la fenêtre d'émission, définie par ce filtre, correspondait à en (T2).

Si nous considérons t_p << t_f, la relation entre le taux d'émission défini par le filtre et la fréquence des impulsions est celle donnée par PONS [7] $e_n = 1,72$ f.

Par contre si cette condition n'est plus réalisée cette relation est donnée par l'abaque de la figure 3.9.

L'abaque de la figure 3.10 représente la relation entre la réponse maximale du filtre R (e) et ΔC en fonction de $\hat{\alpha}$.

Enfin, sur l'abaque 3.11, nous avons représenté $\frac{n_o}{e_{n_o}}$ en fonction de α . Δe_{n_o} est la variation du taux d'émission correspondant à la mi-hauteur du pic DLTS. Δe_{n_o} peut être considéré comme la "bande passante du filtre".

Nous avons reporté, sur la figure 3.12 un exemple de correction à partir de l'abaque 3.9.

- 33 -



Figure 3.10 : Relation entre l'amplitude du pic DLTS et la variation de capacité à la fin de l'impulsion de remplissage en fonction de a

Δc_{max} 0,3 -

 $R(en_0)$

10-1 10-2 BUS 0,15-<u>1</u>____ 0,2 -0,25-

ð

<u>.</u> 0 Figure 3.11 : Variation de la "bande passante" du filtre DLTS en fonction de a 10-2 ANS ULLE °0 2,5 с С ∆en en₀ 3,5 -



Pour définir les techniques de caractérisation, nous nous sommes places, à chaque fois, dans des conditions idéales qui ne peuvent pas rendre toujours compte de ce qui est observé expérimentalement. Nous allons présenter, dans la partie qui va suivre des anomalies que nous avons rencontrées lors de nos expériences de caractérisation.

III - 4 UTILISATION DES TECHNIQUES CAPACITIVES DANS LE CAS DE DIODES SCHOTTKY NON IDEALES.

Pour faciliter l'analyse théorique du comportement de la diode Schottky,on émet des hypothèses simplificatrices qui sont généralement vérifiées. Cependant, l'étude de matériaux implantés ou de matériaux contenant de nombreux défauts ne vérifie plus,dans certains cas,ces hypothèses et certaines déviations, par rapport au cas idéal, sont alors observées. Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, à l'effet d'une résistance série non négligeable sur les mesures C(V) et DLTS . Nous présenterons ensuite le comportement d'une diode Schottky fabriquée sur un matériau implanté et des précautions à prendre quant à l'interprétation des courbes C(V) et des spectres DLTS. Puis nous nous intéresserons aux caractéristiques d'une diode Schottky fabriquée à partir d'un matériau peu dopé.

III.4.a) Effet d'une résistance série sur les mesures C-V et en technique DLTS.

G.L. Miller [8] avait déjà abordé ce problème en étudiant des diodes Schottky GaAs fabriquées sur substrat semi-isolant et avait simulé l'influence d'une résistance série importante de la zone neutre du semiconducteur sur les mesures C-V.

Nous avons donné, sur la figure 3.13.° le circuit équivalent d'une diode Schottky en alternatif. C est la capacité différentielle que nous avons définie en (3.14), G est la conductance proportionnelle au courant d'électrons pouvant franchir la barrière de potentiel, R_s est la résistance de la zone neutre du semiconducteur qui inclut la résistance du contact ohmique avec le substrat.

Le circuit analysé par le capacimètre figure 3.13.b est l'équivalent en parallèle du circuit de la figure 3.13.a . En général R_s est faible et la capacité C' est égale à la capacité différentielle C de la zone de charge d'espace.

- 34 -

<u>Figure 3.13</u> : (a) circuit équivalent de la diode Schottky en alternatif : G est la conductance, C, la capacité différentielle et R_s la résistance série.

(b) circuit mesuré par la capacimètre. circuit équivalent en parallèle de (a)





(b)

(a)







$$C' = \frac{C}{1 + R_s^2 C^2 \omega^2}$$

et

(3.26)

(3.25)

avec ω : pulsation du signal de mesure.

 $G' = \frac{R_s C^2 \omega^2}{R_s^2 C^2 \omega^2 + 1}$

Intéressons-nous à la variation $\Delta C'$ correspondant à une variation ΔV de la tension par rapport à la variation ΔC de la capacité réelle. En dérivant (3.25) et en se plaçant dans le cas de petites variations alors

$$\frac{\Delta C'}{\Delta C} = \frac{1 - R_{S}^{2} c^{2} \omega^{2}}{1 + R_{S}^{2} c^{2} \omega^{2}}$$
(3.27)

c'est-à-dire que si $\underset{s}{R_{c}}C \omega > 1$, à une augmentation de la capacité différentielle C correspondra une diminution de C' valeur de la capacité donnée par le capacimètre fig. 3.14.

Une valeur importante de la résistance série peut s'expliquer par la présence, dans la zone neutre, d'une région partiellement compensée par une concentration importante de défauts.

Pour illustrer ceci, nous avons reporté, figure 3.15 la courbe C(V)d'un échantillon implanté As⁺ (100 KW, $2.10^{12}/\text{cm}^2$) non recuit.

Pour déterminer l'influence de la résistance série, nous avons mesuré le déphasage entre la tension d'excitation du capacimètre (15 mv r.m.s, 1 MHz) et le courant résultant. D'après (3.25) et (3.26) le déphasage ϕ =Arc tg (R C ω)⁻¹ce qui nous permet de déduire la valeur de la capacité par C = $\frac{C'}{\frac{Sin^2\phi}{1}}$. La courbe en pointillés correspond à la valeur corrigée C; le point d'inflexion a disparu.

Nous avons vérifié, d'autre part, l'influence de la résistance série sur les mesures C-V en ajoutant, en série avec une diode ne présentant pas initialement de résistance série, différentes valeurs de résistance.

Nous avons reporté ces résultats sur la figure 3.16 ; lorsque la valeur de la résistance est assez importante pour que $R_{s}C\omega = 1$ dans l'intervalle de tension exploré, il apparaît un extremum local : sur la courbe

- 35 -





(3) (R = 200 Ω) cet extrémum apparaît à V_p = -0,3 volt.

Si la présence d'une résistance série importante distord les mesures C(V), il doit en être également en technique DLTS. Nous pouvons dans ce cas conserver la relation (3.27) avec Δ C' : variation de capacité mesurée par le capacimètre pendant le transitoire. Lorsque R_S C ω > 1 le transitoire mesuré sera de signe opposé à la variation réelle;c'est-à-dire qu'un transitoire dû à un piège à électrons (porteurs majoritaires) deviendra, apparemment, un transitoire dû à un piège à trous (minoritaires).

Si x = $R_c C \omega$ devient égal à un lorsque le taux d'émission du niveau piège est dans la bande passante du filtre DLTS l'allure du spectre est semblable à celui donné en figure 3.17 où $x(T_2) = 1$. La courbe en pointillés montre la modification du spectre si on rajoute une résistance en série avec la diode; x devient x' = $(R_{c} + R')C\omega$. La variation de x' en fonction de la température est donnée figure 3.17.b en pointillés.Le pic DLTS changera de signe pour une température supérieure à T₂. Pour les deux spectres de la figure 3.17a lorsque x devient grand $\Delta C'$ tend vers 0 d'après (3.27) et le spectre DLTS disparaît. La présence d'une résistance série importante dans la zone neutre du semiconducteur peut donc expliquer l'existence de pic DLTS correspondant à des pièges à porteurs minoritaires. Ces pièges ne sont alors dûs qu'à la technique de mesure; ce sont en réalité des pièges à porteurs majoritaires, ce qui est en accord avec l'hypothèse que p \sim 0 dans des diodes Schottky de type n. Cet effet a été vérifié expérimentalement en utilisant des diodes GaAs ne présentant pas initialement de résistance série [9] (Figure 3.18).

Nos échantillons implantés présentent des spectres semblables à la figure 3.17. Les courbes DLTS de la figure 3.19 ont été enregistrées pour un échantillon Si implanté As⁺ à 300KeV avec une dose de 4.10^{12} at/cm² dans les mêmes conditions expérimentales, exceptée la valeur de la résistance mise en série avec la diode. Nous voulions vérifier que le pic minoritaire n'était pas dû à la résistance série. Il apparaît que quelle que soit la valeur de la résistance, le point d'intersection avec l'axe des abscisses n'est pas modifiée (contrairement à la figure 3.17.a); seules, les amplitudes diminuent. Le pic correspond donc bien à un piège à porteurs minoritaires.

- 36 -

Figure 3.17 : (a) modification du signe du pic DLTS lorsque $x = R_s C \omega \sim 1$

(b) variation correspondante de x en fonction de la température

Les courbes en pointillés montrent les variations de x et de ΔC lorsqu'une résistance est ajoutée en série.





(b)





<u>Figure 3.19</u> : Variation de l'amplitude DLTS en fonction de la résistance ajoutée en série.



Nous avons vérifié que l'amplitude des pics DLTS, suivant la valeur de la résistance en série, pouvait être retrouvée àpartir de l'expression (3.27) en considérant la résistance série R_s initialement nulle :

- Pour R₁ = 119 Ω , $(\frac{\Delta C(R_1)}{\Delta(O)}) = 0.97$; la valeur expérimentale est 0.96. - Pour R₂ = 1.6 k Ω , $(\frac{\Delta C(R_2)}{\Delta C(O)})$ calculée = 0.046 pour 0.041 expérimentalement.

Les courbes de la figure 3.20 présentent un changement de signe de ΔC qui, contrairement au cas précédent, correspond à la présence d'un piège à porteurs minoritaires suivi d'un piège à porteurs majoritaires. Lorsque nous mettons une résistance en série avec la diode, l'intersection avec l'axe des abscisses se situe à une température inférieure et, si la valeur de R est suffisante, le pic minoritaire devient majoritaire.

Nous pouvons donc conclure, d'après la figure 3.14, que le pic minoritaire est réel, que R_SC ω à la température T_o est égal à 1 et que le piège à électrons est en fait un piège à trous.

A partir des valeurs de $C(T_0)$ et de $C(T_1)$ il est possible de connaître $R_s(T_0)$ et $R_s(T_1)$. En effet $siR_sC(T_0)\omega = 1$ et $C(T_0) = 840$ pF alors $R_s(T_0) = 189 \Omega$; il en est de même pour $R_s(T_1) + R_1$ d'où $R_s(T_1) = 75\Omega$ avec $C(T_1) = 820$ pF (mesurée sans la résistance en série).

III.4.b) Validité de l'approximation de déplétion pour la détermination du profil implanté par technique capacitive.

Les premières tentatives de détermination d'un profil de concentration d'ions implantés en utilisant la technique C(V) ont été à l'origine d'erreurs importantes dans la compréhension des phénomènes physiques liés à l'implantation ionique [10]. Certaines expériences avaient laissé croire à des phénomènes de canalisation très importants alors que l'orientation du cristal avait été choisi pour éviter ce phénomène.

Suite à ces problèmes d'interprétation, Kennedy, Marley, Kleinfelder[11] ont montré, en supposant que l'approximation de déplétion était bonne, que la technique de mesure de capacité différentielle mesurait la distribution des porteurs majoritaires plutôt que la distribution des atomes dopants. Kennedy et O'Brien (12) ont montré qu'il était possible de déduire la concentration des ions dopants à partir de la concentration des porteurs

- 37 -



majoritaires obtenue par la formule classique (3.19) avec la relation :

$$N(x) = n(X) + \frac{kT}{q^2} \cdot \varepsilon_s \frac{\delta}{\delta x} \left[\frac{1}{n(x)} \cdot \frac{\delta n(x)}{\delta x}\right]$$
(3.28)

Lorsque la distribution des ions dopants est uniforme dans le somiconducteur N(x) = n(x). Si le profil du dopage comporte une transition abrupte, la distribution des porteurs majoritaires diffère sensiblement du profil de dopage (ce qui est le cas dans les zones implantées). Nous avons représenté figure 3.21 le calcul effectué par C.P.Wu, E.C. Douglas et C.W. Mueller [13] dans le cas d'une transition abrupte.

La différence entre N(x) et n(x) s'explique par la présence d'un dipôle dans la région où la variation du dopage est importante et s'explique par le fait qu'il ne peut y avoir de discontinuité du potentiel dans le semiconducteur [14].

En effet, considérons le système à l'équilibre. Le courant Jn est nul en tout point $J_n(x) = n + e E(x) - e D_n \frac{dn(x)}{dx} = 0$ (3.34)

 μ_n : mobilité des électrons D_n : constante de diffusion

Il faut qu'en tout point de la zone de transition le courant de diffusion e $D_n \frac{dn(x)}{dx}$ soit annulé par le courant de conduction $\mu_n n(x) E(x) : E(x)$ étant produit par la charge d'espace q [N(x) - n(x)].

Il semble donc que la technique C-V permette de retrouver le profil d'implantation en calculant, dans un premier temps, la distribution des porteurs libres par la formule (3.19) puis d'obtenir, par itération, le profil d'implantation à partir de la formule (3.28).

Cependant, cette formule fait appel à des dérivées du second ordre et une petite erreur dans le calcul de n(x), c'est-à-dire dans la mesure de la capacité, rend l'itération non convergente. Pour lisser nos valeurs expérimentales nous avons utilisé une méthode polynomiale insuffisante pour éviter une itération non convergente.

- 38 -



Figure 3.21 : jonction abrupte : (a) concentration des dopants et des porteurs libres ; (b) charge d'espace ; (c) champ électrique ; (d) potentiel.

D'autre part, d'après les calculs de C.P. WU [13], il apparaît que, même dans le cas où le calcul de N(x) peut être obtenu, à partir des résultats expérimentaux, par la formule (3.28), le profil ainsi déterminé est loin du profil réel comme le montre la figure 3.22. La différence entre les deux profils est dû uniquement à la présence du dipôle dans la zone de transition.

Pour simuler numériquement la technique C-V, C.P. Wu résoud par différences finies l'équation de Poisson pour une diode Schottky schématisée figure 3.23

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} = \frac{-q}{\varepsilon_s} [N(x) - n(x)]$$

avec

 $\psi(\mathbf{x}) = \mathbf{E}_{\mathbf{F}} - \mathbf{E}_{\mathbf{i}}(\mathbf{x})$; $\mathbf{E}_{\mathbf{i}}$ niveau de Fermi intrinsèque

$$n(X) = n_i \exp (q\psi/kT)$$

N(x) est imposé

La variation de potentiel dans le semiconducteur est V'

$$V' = \frac{1}{q} [E_i(0) - E_i(x)]$$
 (3.31) avec x > W

L'énergie électrique du système s'écrit :

$$W(V') = \frac{\varepsilon_s}{2} \int_0^1 |E(X)|^2 dx \qquad (3.32)$$

1 : épaisseur de l'échantillon.

E(x) peut être connu à partir de la solution de l'équation de Poisson $\psi(x)$ correspondant à une variation de tension V' dans le semiconducteur. La capacité est alors définie par :

$$C(V') = \left(\frac{\delta Q}{\delta V}\right)_{V'} = \frac{1}{V'} \left(\frac{\delta W}{\delta V}\right)_{V'}$$
(3.33)

Par cette méthode de calcul C.P. Wu a étudié la variation de la charge d'espace due à une variation de tension de 15 mv. Le résultat de cette simulation est représenté figure 3.24 et prouve que l'approximation de déplétion n'est plus valable dans des matériaux comportant une variation de dopage



<u>Figure 3.22</u> : Comparaison entre le profil d'impuretés imposé pour la simulation et le résultat du calcul numérique.



 $\frac{Figure \ 3.23}{par \ C.P.}: Structure \ de \ bande \ et \ définition \ de \ symboles \ utilisés \\ par \ C.P. \ Wu \ dans \ le \ cas \ d'une \ zone \ de \ transition \ à \ la \\ profondeur \ y.$
$\frac{Figure \ 3.24}{de \ tension \ de \ la \ charge \ d'espace \ a \ une \ variation \ de \ tension \ \Delta V=16 \ mv \ pour \ une \ transition \ abrupte \ du \ profil \ de \ dopage.$





abrupte : la variation de charge n'est plus localisée en bord de zone de déplétion qu'il est difficile de définir ici à cause du dipole.

La simulation de courbes C(V) et de la concentration de la zone de charge d'espace a été appliquée au cas des couches inclantées imposant le profil gaussien théorique d'implantation pour N(x). Le problème est aussi crucial que précédemment car les profondeurs d'implantation sont généralement inférieures à 1µm avec un écart type ΔRp inférieur à 0,1 µ. La transition étant plus douce pour les impuretés dopantes en limite de zone implantée, la charge d'espace due au dipôle sera plus faible mais l'approximation de déplétion ne pourra être valable que si la longueur de Debye :

$$L_{\rm D} = \left(\frac{\varepsilon_{\rm s}^{\rm kT}}{q^2 N_{\rm D}}\right)^{1/2}$$

(3.35)

est faible devant ΔRp . Par exemple, pour des concentrations de 10¹⁷, 10¹⁶, 10¹⁵ at/cm³ les longueurs de Debye correspondantes sont respectivement 130, 410, 1300 Å. La région de transition entre la zone totalement neutre et la zone complètement vidée de porteurs libres est de l'ordre de cinq à six fois la longueur de Debye. Pour les dopages précédents les largeurs de la zone de transition sont respectivement 0.07 ; 0.2; 0.7 μ m. Dans le tableau III.1 nous avons inscrit les différentes caractéristiques des échantillons implantés que nous avons étudiés. Nous l'avons complété en y portant la dose maximale N_{max} au centre de la gaussienne et les longueurs de Debye respectives.

	imputés	énergie keV	Dose at/cm ²	Rp µm	∆Rp µm	N max at/cm ³	L D^ A	transition μm
1°série	As	100	2.10 ¹²	0,06	0,02	4.10 ¹⁷	65	0,04
2°série	As	300	4.10 ¹²	0,17	0,05	3.10 ¹⁷	75	0,045

Il apparaît que pour les deux séries, la largeur de la zone de transition est de l'ordre de Δ Rp ce qui veut dire que la variation de charge dQ correspondant à une variation de potentiel dV sera répartie sur toute la gaussienne. L'approximation de déplétion n'est donc pas valable dans notre cas et il est donc impossible de retrouver le profil d'implantation: ce que nous avons constaté lors de nos mesures sur les couches implantées et guéries par recuit thermique (chapitre 4). La dernière partie de l'étude de C.P. Wu était le calcul de la distribution de la charge d'espace en fonction de la polarisation inverse dans une zone implantée. Nous avons reporté ces résultats sur la figure 3.25 dans un cas proche des échantillons de la 2° série.

Dans le cas général, quelle que soit la polarisation, le maximum de la concentration de la charge d'espace correspond à Rp. Cependant, pour l'exemple de la figure 3.25, on peut noter que le maximum de la charge d'espace, à faible polarisation inverse, se déplace vers l'interface lorsque la tension inverse croît et tend vers le centre de la gaussienne pour des polarisations inverses plus importantes.

Bien que C.P. Wu explique par ce phénomène les anomalies constatées sur nos courbes C.V., le calcul de la capacité en fonction de la tension pour le profil présenté figure 3.25 n'a pas été publié.

Le résultat important est donc que l'approximation de déplétion n'est plus valable lorsque la zone de transition entre la zone totalement neutre du semiconducteur et la zone totalement vide de porteurs est de l'ordre de grandeur de ΔRp .

Ce résultat est très important pour l'étude par technique DLTS des zones implantées. En effet, lorsqu'on étudie la capacité transitoire après une impulsion de remplissage, on considère que le taux de capture $C_n n(x)$ est négligeable devant le taux d'émission et que l'occupation du niveau piège ne va dépendre que de cette constante d'émission.

Dans les exemples que nous venons de traiter cette hypothèse n'est plus valable et la statistique d'occupation est décrite par la relation plus complète :

$$\frac{dn_{t}}{dt} = (N_{T} - n_{t}) e_{n} - c_{n}n(X)n_{t}$$
(3.36)

Il apparaît donc que le taux de variation de l'occupation du niveau piège lors du transitoire sera fonction de n(x,t).Ce taux varie de e_n dans la zone totalement désertée à $(e_n + Cn_0)$ dans la zone neutre. La variation de capacité $\Delta C(t)$ n'est plus exponentielle et la valeur du taux d'émission donnée par la technique DLTS sera très différent du taux d'émission réel.

J.M.Noras [15] a étudié la variation du taux d'émission au maximum du pic DLTS en fonction du taux de capture dans un matériau où la longueur de Debye n'est plus négligeable par rapport à la variation de la zone de

- 41 -



Figure 3.25 : Distribution de la charge d'espace en fonction de la polarisation.

déplétion pendant le transitoire.

L'étude du taux de variation de l'occupation du niveau piège dans une région implantée est complexe et doit faire appel à des méthodes de calcul numérique d'éléments finis ou de différences finies.

En conclusion nous pouvons dire que les techniques capacitives doivent être utilisées avec beaucoup de précautions pour l'étude de couches implantées. Lorsque les défauts créés par le bombardement n'ont pas été recuits, ceux-ci sont à l'origine, dans la zone neutre du semiconducteur, d'une résistance série importante qui fausse les résultats. D'autre part, lorsque tous les ions implantés ont été activés électriquement par recuit, l'approximation de déplétion ne peut être utilisée que lorsque l'écart type, Δ Rp, de la distribution d'implantation est grand devant la zone de transition entre la zone totalement neutre et la zone vidée complètement de porteurs libres. Dans le cas contraire, la variation de charge due à la variation de la tension d'excitation est répartie sur plusieurs longueurs de Debye, du même ordre de grandeur que Δ Rp, donnant un profil de concentration d'impuretés distordu.

Ce problème n'est pas spécifique aux couches implantées mais est caractéristique de tous les matériaux où l'approximation de déplétion n'est plus valide comme par exemple dans des matériaux peu dopés.

III - 5 CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.5.a) Préparation des échantillons.

Trois séries d'échantillons ont été étudiées et dont les caractéristiques sont les suivantes :

- <u>1° série</u> : Couches de Silicium FZ implantées par des ions arsenic d'énergie 100 KeV;dose : 10^{12} at/cm² ou 2.10¹² at/cm² suivant les échantillons. Un dépôt d'or par évaporation sous vide a été réalisé pour former les diodes Schottky. Un laser rubis déclenché de longueur d'onde 0,69 µm, de longueur de pulse 15 ns, de puissance maximale 40 MW/cm² a été utilisé pour l'irradiation. Trois densités d'énergie ont été étudiées : 0,4 ; 0,46 ; 0,6J/cm².

Les échantillons ont été préparés à l'Institut Badan Jadzowitch Swierk en Pologne.

- 2° série : Silicium FZ , dopage initial 10^{15} at/cm³ ; implanté par des ions arsenic d'énergie 300 KeV; dose 4.10^{12} at/cm². Une partie de ces échantillons a reçu une implantation supplémentaire d'ions Si⁺ à 100 keV; la dose, 10^{14} at/cm², était suffisante pour rendre amorphe la région implantée.

Le recuit thermique a été réalisé pour des températures allant de 500°C à 900°C par pas de 100°C.

Les échantillons ont été implantés au LETI à Grenoble et recuits dans les laboratoires de Thomson CSF ; le dépôt d'or a été réalisé au CNET à Lannion.

- <u>3° série</u> : Silicium FZ dopé phosphore 4.10^{14} at/cm³. Une partie a été irradiée aux électrons, à l'accélérateur Van der Graaf de l'Ecole Normale Supérieure (Jussieu) à 1,5 MeV avec une dose de 10^{14} /cm² ; ces échantillons ont été irradiés par un laser 1/2 YAG de longueur d'onde 0,63 µm. Les énergies retenues sont : 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 1 J/cm².

Les diodes ont été réalisées par dépôt d'Aluminium sous vide dans le laboratoire d'ultrasons de la Faculté Libre des Sciences de Lille.

III.5.b) Dispositif expérimental.

Nous avons schématisé, figure (3.26), le dispositif expérimental utilisé en DLTS. Les mesures capacitives ont été réalisées avec un capacimètre P.A.R. modèle 410 dont le signal de mesure, de fréquence 1 MHz, a une amplitude de 15 mV r.m.s.

La constante de temps de réponse (T) est de l'ordre de 0,5 ms dans le cas où la chaine d'amplification ne sature pas.

Nous utilisons un échantillonneur-bloqueur pour supprimer la variation de capacité pendant l'impulsion de remplissage pour ne pas saturer le circuit d'entrée du voltmètre vectoriel TEKELEC 9602 de (Lande passante

3 Hz-30 KHz). Le capteur de température est une résistance de platine dont le temps de réponse (10s) limite la vitesse de remontée en température. La sensibilité de notre chaine de mesure permet d'évaluer des concentrations relatives de défauts jusqu'à 10⁻⁵. L'erreur relative sur les énergies d'activation est d'environ 8%.



Figure 3.26 : Dispositif expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

LANNOO, BOURGOIN
Point defects in semiconductors, Springer Verlag, Vol.2, à paraître.
RHODERICK
Metal semiconductor contacts. Oxford Science.
LANG
J. Applied Physics 45.3023 (1974).
MILLER-RAMIREZ, Robinson J.A.P. Vol. 46 nº 6, Juin 75.
KIMERLING, Ann. Rev. Mater. Sci. p.371 (1977).
CROWELL, ALIJANAHI, Solid State Electronics, 24-25 (1981).
PONS, MOONEY, BOURGOIN - J.A.P. 51.2038.
MILLER, WILLEY
IEEE - Transaction on electron devices, Vol. Ed. 22, n°5, p. 273, mai (1975)
BRONIATOVSKI, BLOSSE, BOURGOIN, SRIVASTAVA
Resonant Deep Level Spectroscopy, à paraître.
"Ion implantation in semiconductors.
Ed. by F. Chernow, J. Borders, DK Brice,
Plenum Press, New York 76.
KENNEDY, MURLEY, KLEINFELDER
IBM, J. Research Development, Sept. 68 (399-408).
KENNEDY, O'BRIEN
IBM J. Res. Dev. Mars 1969 (212).
C.P. WU, E. DOUGLAS, C. MUELLER
IEEE Trans. et devices

Vol. Ed. 22 nº 6, juin 75.

- 44 -

14.	W. JOHNSON, P. PANOUSIS
	IEEE Trans. el. devices
	Vol. ED.18 p. 965 (1971).

15. J.M. NORAS

Solid State Communications. Vol. 39 pp. 1225-1223.

CHAPITRE IV

RECUIT THERMIQUE DE COUCHES DE SILICIUM IMPLANTEES PAR DES IONS ARSENIC

Dans ce chapitre nous déterminerons les caractéristiques d'échantillons implantés en fonction de la température du recuit thermique. Dans le chapitre suivant nous les comparerons aux résultats obtenus lors du recuit par faisceau laser à forte puissance.

Nous présenterons dans un premier temps, les caractéristiques électriques d'échantillons n'ayant subi aucun traitement. Leur évolution en fonction de la température de recuit sera étudiée dans une seconde partie. Nous comparerons, dans chaque cas, nos résultats à ceux publiés sur ce sujet.

IV - 1 ETUDE D'ECHANTILLONS IMPLANTES AVANT RECUIT

1°) Courbes C = f(V). Détermination du profil de concentration des porteurs libres.

Les échantillons étudiés dans ce chapitre appartiennent à la deuxième série (dopage initial : 10^{15} at/cm³; dose : 4.10^{12} at/cm²; énergie : 300 KeV). D'autre part, nous avons réalisé une implantation d'ions Si⁺ sur des échantillons de cette série. Cette implantation crée une zone amorphe entre la région contenant les atomes d'arsenic et la surface.

Les figures 4.1.a-b représentent les variations de la capacité en fonction de la tension (C = f(V)) et les variations de $1/C^2$ en fonction de la tension. A partir de la figure 4.1.b et de la formule (3.19) nous déduisons le profil de concentration de porteurs libres (figure 4.2). La



Figure 4.1 : a) Variation de la capacité en fonction de la tension b) Variation de 1/C² en fonction de la tension





courbe C = f(V) présente un point d'inflexion à faible polarisation inverse, qui correspond à une des distorsions discutées dans le chapitre précédent. Nous pensons que cet effet est dû à la concentration non négligeable de défauts par rapport à celle des porteurs libres. A faible polarisation inverse, l'intersection du niveau de Fermi avec les niveaux d'énergie associés aux pièges se situe dans la zone implantée. Les niveaux donneurs ionisés proches de la bande de conduction sont alors en partie compensés par les niveaux pièges,qui ont une charge plus négative lorsqu'ils se situent sous le niveau de Fermi.

Sur la courbe 4.2 , la profondeur moyenne de pénétration Rp est repérée par une flèche. On peut remarquer que la zone explorée par la technique C(V) est très éloignée de la région implantée. Ceci s'explique par la compensation importante due aux défauts. Sans recuit thermique, les ions implantés ne sont donc pas actifs électriquement.

2°) Caractéristique C = f(T)

Sur la figure 4.3 sont représentées les variations de la capacité en fonction de la température (C = f(T)) pour des tensions de polarisation inverse $V_1 = OV$; $V_2 = -0.25 V$; $V_3 = -0.4 V$; $V_4 = -1V$. Ces courbes ont été enregistrées simultanément à des mesures D.L.T.S.

Nous pouvons faire les commentaires suivants :

La variation négative de capacité à T = 150°K correspond à la diminution de l'état de charge d'un niveau piège dans la zone de déplétion.
Ce centre profond correspond à un piège à porteurs minoritaires que nous retrouverons dans les spectres DLTS. La présence de ce type de piège est anormale dans des diodes Schottky, mais ceci a déjà été observé par Kimerling[1] et Johnson [2].

- Pour une température supérieure à la température ambiante, nous pouvons noter une variation importante de capacité due à la variation de l'état de charge des niveaux pièges.

3°) Caractérisation des niveaux pièges par la technique DLTS.

L'exploitation des spectres DLTS est rendue difficile par la présence d'un piège minoritaire qui compense en partie un piège à porteurs majoritaires (lui-même composé de contributions de deux niveaux distincts E_A et E'_A).

Les courbes a et b de la figure 4.4 représentent des spectres DLTS

- 47 -

T (K) de la température pour différentes pola-Figure 4.3 : Variation de la capacité en fonction Ø (q) ંગ (p) 300 risations. 200 Couches implantées As sans recuit As^{+} : 4 $10^{12}/cm^{2}$ (p) g Ę, 5 V = 0 VoltV = -0, 4 VV = 0.25 V300 KeV V = -1 V100 (q) (q) (c) (a) SHS ULLE C(pF) 10-20-



réalisés dans des conditions de polarisation différentes pour les couches implantées As. La courbe (c) correspond à une couche implantée As, puis Si⁺. L'utilisation de ces échantillons a permis de lever les incertitudes sur les positions de E_4 et E'₄ et de tracer la signature de ces pièges. En effec le piège E_4 majoritaire sur la courbe (b) n'est plus qu'un épaulement pour E'₄ sur la courbe (c) (de même E'₄ épaule E_4 sur la courbe (b)). Les signatures des pièges majoritaires baptisés E_4 , E'₄, E_5 sont tracées sur la figure 4.5. Celles de E_1 et E_2 sont données par la figure 4.6. Dans le tableau 4.1, nous avons reporté leur énergie d'activation et leur section de capture.

N°	Energie d'activation (eV)	Section de capture (cm ²)		
E ₁	E _c - 0.19	3 5 10 ⁻¹⁴		
^E 2	$E_{c} = 0.22$	5 10 ⁻¹⁶		
\mathbf{E}_{4}	E _c - 0.42	4 10 ⁻¹⁵		
^{E'} 4	$E_{c} = 0.42$	6 10 ⁻¹⁶		
^E 5	$E_{c} - 0.45$	2 10 ⁻¹⁶		

Tableau 4.1 : Caractéristiques des différents niveaux pièges.

Le profil de concentration de défauts est donné par la figure 4.7 . Nous l'avons réalisé en enregistrant des spectres DLTS avec des impulsions de faible amplitude, pour différentes tensions de polarisation inverse. La concentration des défauts est calculée à partir de l'amplitude des pics DLTS et de la formule (3.20).

4°) Discussion

Les valeurs faibles observées pour les capacités correspondent bien à un matériau implanté dont les ions dopants ne sont pas actifs électriquement. La région endommagée lors de l'irradiation contient une concentration importante de défauts, qui compensent les impuretés dopantes initialement présentés dans le semiconducteur. Nous avons pu montrer, grâce à l'étude des courbes C = f(T), que la diminution de la variation de capacité

48 --



4





<u>Figure 4.7</u> : Profil de concentration de défauts dans les couches implantées avant recuit.

à faible polarisation inverse dans les courbes C = f(V) était due à la présence de défauts, en concentration comparable au dopage initial. L'étude par DLTS a fait apparaître cinq pièges à porteurs majoritaires (notés E_1, E_2, \dots, E_5). Le piège E_1 peut être identifié sans difficulté au centre profond d'énergie E_c -0.18 eV présent dans toutes les couches de silicium irradiées [1 à 3]. Ce niveau piège est lié à la paire lacune-oxygène (notée V-O). La section de capture observée correspond à celle donnée par Kimerling [1]. Il en va de même pour le piège E_2 qui peut être associé au niveau E_c -0.23 eV [1][3]. Ce niveau correspond à la transition de la charge de la dilacune (V-V)de l'état (V-V)²⁻ à l'état (V-V)⁻.La section de capture est du même ordre de grandeur qu'en [1].

En replaçant un point expérimental de Kimerling donné en [4] sur la signature de E'₄ (figure 4.5), nous avons pu identifier E'₄ au niveau $E_c^{-0.41}$ eV de [1] et [3]. Ce niveau correspond à la transition de l'état (V-V)⁻ de la dilacune à l'état neutre (V-V)^{\circ}. La section de capture diffère d'un facteur 10,ce qui peut s'expliquer par le recouvrement de E₄ et E'₄. Le niveau E₄ a pu être associé au centre E, d'énergie d'activation E_c - 0.42 eV, caractérisé par Evwaraye [5] dans du silicium dopé de type n par des atomes d'arsenic, puis irradié aux électrons. Ce centre E correspond à la paire lacune-Arsenic (V-As). La section de capture de E₄ est différente de celle donnée en [4], mais, comme pour E'₄, ceci s'explique par la difficulté de séparer les deux pics E₄ et E'₄. Des études similaires dans du silicium implanté avec des impuretés du groupe V mettent en évidence l'apparition systématique du centre E(lacune-impureté).

Le piège E_5 n'a pu être identifié, bien que présentant certaines similitudes (E_T , σ_n) avec le niveau E_2 (E_c -0.45 eV) caractérisé par Wang [6] dans du silicium implanté Si⁺ et recuit à 650°C. L'absence de E_5 après recuit à 500°C ne permet pas d'associer ces deux pièges.

Le profil de concentration des niveaux pièges de la figure 4.7 est en accord avec le fait que ces défauts sont dûs à l'implantation ionique, leur concentration s'accroissant lorsqu'on se rapproche de la zone implantée.

Après l'étude des profils de concentrations des porteurs libres et des défauts ainsi que celle des caractéristiques électriques (E_T, σ_n, e_n) , nous allons présenter les résultats obtenus sur ces échantillons implantés après un recuit thermique dont la température varie de 500° à 900°C.

- 49 -

IV - 2. CARACTERISATION APRES RECUIT THERMIQUE

IV.2.a) Mesures C(V) - Profils de concentration des porteurs libres.

La figure 4.8 représente les variations de $1/C^2$ en fonction de V pour différentes températures de recuit (La température T = 500°C n'est pas représentée par commodité, les valeurs de $1/C^2$ sortant du cadre). Notre zone d'investigation a été limité par la présence d'un courant de fuite, en particulier pour la courbe (d). Nous pouvons noter que lorsqu'on extrapole les parties de courbes à faible polarisation les droites obtenues se coupent toutes en un même point V = 1.22 volt . Cette valeur est très éloignée du potentiel de diffusion V_D ,qui aurait été obtenu par cette technique dans le cas d'une barrière Schottky Au-Si de type n à dopage constant (si $N_D \sim 10^{17}$ at/cm³, alors $V_D \simeq 0.7$ volt). Ce point commun d'intersection avec l'axe des abscisses est inattendu puisque nous avons un profil de dopage non uniforme (cf chapitre III) et nous n'avons pu l'expliquer.

Nous avons reporté, sur les figures 4.9 et 4.10, la concentration de porteurs libres en fonction de la profondeur, pour différentes températures de recuit. Nous avons représenté le profil théorique d'implantation (cf chapitre I) d'ions Arsenic d'énergie 300 KeV avec une dose de 4.10^{12} at/cm². Le profil obtenu après recuit à 500°C a été représenté à part, car les zones explorées se situent loin de la région implantée, ce qui prouve que le matériau est encore fortement compensé.

Comparons l'écart-type Δ Rp du profil d'implantation à la largeur de la zone de transition (5-6 longueurs de Debye. cf. Chapitre III p.40) calculée au maximum de la gaussienne. Il apparait que ces deux quantités sont du même ordre de grandeur (figure 4.10); l'approximation de déplétion n'est plus valable (cf chapitre III). Nous pouvons expliquer ainsi la différence observée entre la concentration théorique et celle du recuit à 600°C (1.2 10¹⁸ at/cm² au lieu de 3.10^{17} at/cm³). Cependant, nous pouvons considérer que l'étude qualitative de l'évolution du profil en fonction de la température de recuit est bonne. En accord avec l'étude de Cappellani[7] nous observons une diminution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit; ceci est dû à une diffusion des atomes implantés élargissant ainsi la gaussienne initiale. Nous avons représenté également sur la figure 4.10 le profil de concentration pour un échantillon ayant subi une implantation complémentaire d'ion Si⁺ puis recuits thermiquement à 900°C. Le maximum du profil de concentration s'est déplacé de









façon significative vers la surface. Nous avons vu, dans la première partie, que les pièges E'_4 (V-V) sont prédominants dans ces échantillons et sont localisés entre la surface et le lieu du maximum du profil d'implantation des ions A_2^+ .

Lors du recuit, les ions Arsenic vont migrer très facilement dans une région à forte concentration de lacunes donc, comme cela apparaît sur la figure 4.10, vont se déplacer vers la surface. Boroffa [8] a observé le même phénomène dans des couches de silicium implantées irradiées par un faisceau laser d'énergie supérieure au seuil de fusion.

D'après les courbes C(V), il semble que les ions implantés deviennent totalement actifs pour une température de recuit T > 600°C. Ceci est apparemment en contradiction avec les résultats de Cappellani [7] pour qui l'activité électrique des ions implantés est d'environ 40% à 600°C. L'étude des courbes C=f(T) pour les différentes températures de recuit vont nous permettre d'expliquer cette différence.

IV.2.b) Mesures C = f(T)

L'exploitation des courbes C = f(T) reportées sur la figure 4.11 pour trois températures de recuit (500, 700 et 800°C) va nous permettre d'interpréter de façon plus exacte les résultats précédents. Le fait le plus important est la variation brutale des courbes (b) et (c) du recuit à 700°C pour des températures T > 200°K. Il apparaît nettement que la proportion d'atomes d'arsenic actifs électriquement pour des températures inférieures à 200°K, est faible. Leur position dans le réseau cristallin peut être substitutionnelle; cependant l'amas d'atomes d'arsenic ou l'association avec des multilacunes donne des niveaux profonds dans le gap et non proches de la bande de conduction. La variation brutale de la capacité pour T > 200°K correspond à la variation de l'état de charge de ces défauts; les porteurs majoritaires piégés sont réémis.

Ce phénomène n'est pas observé pour la courbe de recuit à 800°C, ce qui permet de dire que l'activité électrique est proche de 100% pour ce recuit. Des mesures de résistivité électrique ont été réalisées, à 300.°K par Cappellani [7]. Il a observé une diminution graduelle de la résistivité entre 600°C et 800°C, qui peut s'expliquer par la guérison des centres profonds que nous allons caractériser par technique DLTS.

- 51 -

IV.2.c) Détermination des défauts par technique D.L.T.S.

a) Signature

Nous avons reporté, figure 4.12 un spectre DLTS caractéristique de chaque température de recuit. Il apparaît que les pièges majoritaires E_1, E_2, E'_4, E_5 ont disparu dès le recuit à 500°C. D'autres pièges majoritaires taires apparaissent :

- E'_2 : la compensation par le piège minoritaire H_1 est différente selon les conditions de polarisation. Aussi obtient-on deux signatures du piège E'_2 (figure 4.13) : la signature (a) a été réalisée pour une tension inverse V_R de 0.15 volt tandis que (b) correspond a $V_R = -0.4$ volt.

L'énergie d'activation est $E_c - E_T = 0.26$ eV et la section de capture varie de 2.5 10^{-15} cm² pour (b) à 2 10^{-16} pour (a).

- Le groupe de pics E_3 , E'_3 , E''_3 présent uniquement pour une température de recuit de 500°C, n'a pu être caractérisé car il r.'a pas été possible de déterminer la contribution de chaque piège au pic total.

- Le piège E_6 présent lors du recuit thermique à 700°C n'a pas pu être observé pour le recuit à 600°C, car dans ce cas un fort courant inverse sature les circuits amplificateurs du capacimètre à partir de T = 200°K. La signature de E_6 est reportée sur la figure 4.14 .Son énergie d'activation est $E_c - E_T = 0.58$ eV, sa section de capture est $\tau_n = 4.10^{-14} cm^2$. Il faut cependant prendre ces résultats avec précautions car E_6 se situe au milieu du gap : le taux d'émission mesuré correspond donc à la somme des taux d'émission pour les électrons e_n et les trous e_p . Comme nous l'avons déjà remarqué avant recuit, des pièges à porteurs minoritaires apparaissent, et ceci bien que l'on travaille sur des diodes Schottky. Le piège à porteurs minoritaires le plus important H_1 est visible sur les courbes (b) et (c) de la figure 4.12, mais est présent également sur la courbe (a), où il est masqué par E'_2 .

Ceci a pu être vérifié en faisant varier la largeur de l'impulsion de remplissage : plus la largeur d'impulsion est grande, plus la signature de E'₂ s'incurve (à cause de la contribution de H₁).

Nous avons montré également sur la figure 3.18 (Chapitre III) que H₁ est bien un piège minoritaire car l'addition d'une résistance en série avec la diode ne modifie pas l'intersection du spectre avec l'axe des







abscisses. La signature de H_1 est reportée sur la figure 4.13 , mais le recouvrement de E'₂ et H_1 crée une légère imprécision sur leurs signatures.

Nous obtenons pour H_1 une énergie d'activation $E_v + E_T = 0.26 \text{ eV}$ et une section de capture $\tau_p = 10^{-16} \text{ cm}^2$. Le piège à porteurs minoritaires H_2 que nous avons observé sur la figure 4.4 apparaît sur la figure 4.12 pour un recuit à 800°C ainsi que sur la figure 4.15; (recuit 500°C) où il compense partiellement E''_3 . La signature de H_2 réalisée à partir de points dispersés donne approximativement une énergie d'activation $E_v + E_T = 0.36 \text{ eV}$.

La nature minoritaire des pièges apparaissant à haute température a été vérifiée en ajoutant une résistance en série avec la diode. Nous avons pu montrer que le piège E_7 apparemment majoritaire est en fait un piège minoritaire. Ce changement de signe est dû à la résistance série R_s de la diode dont la valeur est telle que R_c C $\omega > 1$ (figure 3.20 chapitre III).

b) Profil de concentration des défauts.

Nous donnerons une étude qualitative du profil de concentration des défauts car il n'a pas été possible de tracer avec précision la concentration des pièges en fonction de la profondeur.

A cela nous pouvons donner deux raisons :

- Nous sommes limités dans l'exploration en profondeur pour les échantillons recuits à 600 et 700°C par un fort courant inverse dû à la présence de centres recombinants au milieu du gap. Dans la zone explorée et pour chaque température, la concentration de H'₂ est constante tandis que celle de H₁ diminue lorsqu'on s'éloigne de la surface.

- Les signatures de E_3 , E'_3 , E''_3 n'étant pas déterminées, nous ne pouvons définir avec précision la région où l'occupation des niveaux pièges varie lors des impulsions de remplissage.

Nous avons représenté sur la figure 4.15 les spectres DLTS enregistrés à différentes polarisations inverses sur l'échantillon recuit à 500°C. L'amplitude des pics DLTS décroît lorsqu'on se déplace vers la région non implantée. Il n'existe donc pas de pièges localisés dans la région de transition entre la zone implantée et le volume.

Le piège E'₂ est présent uniquement à polarisation nulle. De plus, à cette tension le piège H₂ compense très fortement E"₃. Ces deux pièges sont donc localisés dans la région implantée. Il en est de même pour les

- 53 -



pièges minoritaires apparaissant à température plus élevée.

Sur la figure 4.12 nous remarquons que le piège E'₂ est prédominant dans les échantillons recuits à 600°C et 700°C. Nous pouvons noter que l'amplitude de E'₂ est, dans les mêmes conditions expérimentales, supérieure d'un facteur quinze pour le recuit à 700°C et disparaît totalement lors du recuit à 800°C.

IV.2.d) Discussion

L'étude des courbes C = f(T) nous a montré que les ions implantés ne sont actifs électriquement que lorsque la température de recuit est supérieure à 800°C. Pour des températures inférieures, le matériau est fortement compensé par les défauts profonds. Si nous essayons de déterminer courbes (b) et (c) de la figure 4.12, nous devrions trouver $N_{\rm m}$ de l'ordre de 10¹⁷ at/cm³. En fait nous trouvons une concentration de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} at/cm³, ce qui est trop faible pour expliquer la compensation observée sur les courbes C = f(T) à basse température. La différence entre la concentration de défauts attendue et celle effectivement mesurée par DLTS a déjà été remarquée. J. Van Vechten [9] a tenté de l'expliquer par la présence d'un dipôle composé d'une paire électron-trou localisée sur le défaut. Ce dipôle modifierait la polarisabilité du silicium et réduirait d'un facteur 10⁴ les concentrations observables par DLTS. Si nous considérons cette hypothèse comme vérifiée dans nos échantillons, la concentration serait alors de 10¹⁷/cm³ ce qui expliquerait la compensation observée sur les courbes C = f(T).

Pour résumer l'évolution des défauts en fonction de la température du recuit thermique nous avons reporté dans le tableau 4.II. l'ensemble des pièges relevés dans les échantillons implantés et leurs caractéristiques électriques. La disparition des pièges E_1 (0.19 eV) (0.22 eV) (0.42 eV) et E'_4 (0.42) après un recuit thermique à 500°C est en accord avec les résultats publiés par Corbett et Bourgoin [10] et Kimerling [1] et [4]. Le piège E_1 (V-0) disparaît après recuit à 300°C [10], de même pour les niveaux E_2 et E'_4 associés à la dilacune. La guérison de E_4 associé à la paire lacune-arsenic (As-V) a été étudiée par Evwaraye [11] : E_4 disparaît vers 160°C ce qui permet de conclure que E''_3 ne peut être associé à E_4 . L'identification des défauts apparaissant lors du recuit à une température supérieure à 500°C est difficile à réaliser car peu d'études ont été publiées sur le recuit à haute température de couches implantées.

Le piège E'₂ (E_c - 0.26eV) semble correspondre au niveau E_c - 0,28 eV observé par Johnson[12] et Wang [6] dans du silicium implanté Si⁺ et recuit à 600 et 650°C respectivement. E'₂ est donc indépendant de la nature des ions implantés, mais aucune définition n'a été donnée pour E'₂ en [12] et [6].

Lorsque les défauts dont les énergies associées sont E_1 , E_2 , E_4 et ${\tt E'}_{\tt 5},$ guérissent, ils s'associent pour former des défauts plus complexes : amas de lacunes (multilacunes) ou d'atomes implantés (observé en microscopie électronique)[13]. Pour les lacunes, un état stable à une température de 500°C nécessite un amas d'au moins six lacunes [14]. Ce défaut devient instable à 550°C et ne peut donc être associé à E'₂. Par contre E₃, E'₃, E''_3 pourraient être associés à ce type de défauts. Le piège E_6 , tout comme E'₂, semble indépendant du type d'impuretés implantées. Ce piège a déjà été observé dans du silicium implanté par des ions Aluminium [15], Bore [16] ou Phosphore [14]. Il semble donc que E₆ peut être relié à la présence d'amas de lacunes [14]. Nous avons reporté sur la figure 4.13 un point expérimental donné par Kimerling, qui montre que H, possède les caractéristiques du piège à trous relié au carbone interstitiel. Cependant H_1 ne peut être associé à ce défaut car le piège défini en [1] guérit vers 320°K. Il en est de même pour le piège H₂ qui aurait pû être associé au défaut composé de la paire carbone-interstitiel - carbone-substitutionnel [1] si la température de recuit n'avait été de 400°C.

Energie d'acti-		Section de capture	non	recuit					identifi-	réfé-
	vation (eV)	cm ²	recuit	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C		Tence
	E _c -0.19	3.5 10 ⁻¹⁴	х						(v-0) (-/0)	[1]
	E _c - 0.22	5 10 ⁻¹⁶	х						(V-V) (=/-)	[1]
	E _c -0.26	2 10 ⁻¹⁶		x	х	х	*		aggloméra- tion défauts primaires : multilacune	[12] [6]
	$T_{R max} \simeq 175K$ $e_n = 61 \cdot 8 s^{-1}$			x					u	
	$T_{R \max} = 192K$ $e_n = 61.8 s^{-1}$			X					11	
	$T_{R \max} \simeq 208K$ $e_{n} = 61.8 \text{ s}^{-1}$		j	x					11	
	E _c -0.42	4.10 ⁻¹⁵	х						(As-V) (-/0)	[5]
	E _c -0.42	6.10 ⁻¹⁶	x						(V-V) (-/0)	[1]
	E _C - 0.45	2 10 ⁻¹⁶	x						?	[6]
÷	Е _с - 0.58	4.2 10 ⁻¹⁴		?	?	x			agglomé- ration: multilacune	[14]
	∿E _v +0.26	v 10 ⁻¹⁶		x						
	$\sum_{\mathbf{v}}^{\mathbf{v}} + 0.36$ $T_{\mathbf{R}} \approx 212K$ $e_{\mathbf{n}} = 42.4 \text{ s}^{-1}$		x	X?	X?	X?	x			
	$T_{R \max} \simeq 298K$ $e_n = 42.4 \text{ s}^{-1}$			x	X?	X?	x			

X : indique la présence du piège

X? : Les pièges étaient certainement présents mais masqués par des pièges plus importants.

? : Les courants de fuite n'ont pas permis de caractériser ces pièges bien qu'ils soient certainement présents.

BIBLIOGRAPHIE

1. KIMERLING L.C. Defect states in silicon. Radiation effects in semiconductors. Dubrovnik (1976). Nº 31. 2. JOHNSON, GOLD, GIBBONS, LIETOILA Deep levels ion implanted, CW laser annealed silicon. Laser annealing conference. Boston 1979. 3. WANG Primary defects in low fluence ion implanted silicon. Applied Physics letters 36 (1)(1980). 4. KIMERLING Defects in proton-bombarded Si at T < 300 °K. Radiation effects in semiconductors. Nice (1978) Nº 46. 5. EVWARAYE The role of oxygen in irradiated arsenic doped silicon. App. Phys. Lett. Vol. 29, N° 8 oct. (1976). 6. WANG Defects spatial resolution in annealed ion-implanted silicon measured by a transient capacitance technique. App. Phys. Lett. Vol. 29. Nº 11 (1976). 7. CAPPELLANI, HENUSET, RESTELLI Behaviour of low dose arsenic implants in silicon. Implantation et défauts d'irradiation. Journal de Physique. Colloque C5 (1973). 8. BOROFFA CO, laser annealing of burried layers produced by MeV ion implantation. Laser induced nucleation in solids. Mons. Journal de Physique Colloque C, (1980).9. VAN VECHTEN J. Contribution of dipole defects to DLTS spectrum. Conference of semiconductor. Kyoto 1980. J. Phys. Soc. Japan (1980)

Supplément A.
- CORBETT, J. BOURGOIN, P. MOONEY Defects studies in silicon. Radiation effects in semiconductor Dubrovnik (1976) Série N°31.
- 11. EVWARAYE Annealing of irradiated induced defects in arsenic doped silicon. J.A.P. Vol. 48 n° 5 (1977).
- JOHNSON, BARTELINK, GOLD, GIBBONS Constant capacitance DLTS measurement of defect density profiles in semiconductor. J.A.P. 50 (7) July (1979).
- TRUCHE, DUPUY et LAFEUILLE Implantation et défauts d'irradiation. Journal de Physique. Colloque C5 (1973).
- 14. BOURGOIN, KRINIKY

Defect annealing in Phosphorus implanted silicon.

A DLTS study. Applied Physics. 18, 275 (1979).

15. WANG

A.P.L. 29, 700 (1971).

16. W. CHAN, T. SAHJ.A.P. 42, 4768 (7).

Chapitre V

RECUIT PAR IRRADIATION LASER DE COUCHES DE SILICIUM IMPLANTEES

Avant de caractériser directement des couches implantées puis irradiées par un faisceau laser de grande énergie, nous avons tenté d'étudier l'effet d'une irradiation laser sur un matériau plus simple tel que des couches de silicium irradiées aux électrons. Ce traitement crée une concentration constante de défauts dans tout le volume. Ces défauts ont été peut donc être connue en étudiant, par technique DLTS, l'évolution des défauts en fonction de la profondeur dans le semiconducteur.de la surface défauts, par technique DLTS, en explorant le semiconducteur de la surface vers le volume. Les résultats obtenus, pour ces échantillons, sont négatifs puisqu'aucune évolution du profil de concentration de défauts n'a été observée en fonction de l'énergie du faisceau laser.

Pour mieux interpréter ce que donnent les méthodes capacitives sur des couches implantées puis irradiées par faisceau laser, nous avons d'abord étudié les défauts présents dans des échantillons recuits thermiquement puis suivi leur évolution en fonction de la température de recuit. Ces résultats ont été discutés dans le chapitre IV. Nous les comparerons ici à ceux obtenus dans le cas du recuit laser pour identifier les défauts apparaissant après ce traitement.

Nous présentons, dans une première partie,les caractéristiques des couches implantées avant irradiation laser. L'étude du profil de concentration et la caractérisation des défauts dans les différentes couches irradiées laser est présentée dans une seconde partie.

Dans une traisième partie, nous déterminons l'évolution de la concentration des niveaux pièges en fonction de l'intensité d'énergie du faisceau laser incident. Pour terminer nous discutons les résultats obtenus.

V - 1 ETUDE DES COUCHES IMPLANTEES NON IRRADIEES

Les échantillons étudiés ont été réalisés par implantation à 100 keV, d'ions arsenic, avec une dose de 1 ou 2 10^{12} at/cm² suivant les échantillons. Cette dose est insuffisante pour créer une région implantée amorphe. Ceci nous place dans des conditions expérimentales différentes des études réalisées dans les références du chapitre II où les zones irradiées par faisceau laser sont systématiquement amorphisées lors de l'implantation.

La détermination du profil de concentration des porteurs libres a été réalisée par mesures C(V). La courbe représentant la variation de la capacité en fonction de la tension a déjà été donnée figure 3.15 (chapitre III) pour illustrer l'influence d'une résistance série importante sur les mesures C(V). On retrouve, à faible polarisation inverse, le phénomène observé dans le cas d'échantillons implantés, non recuits, de la seconde série (figure 4.1.a). Le profil de concentration des porteurs libres correspondant est donné sur la figure 5.1.A. La partie en traits pointillés est associée à la mesure C(V) corrigée en mesurant le déphasage entre la tension d'excitation et le courant analysé par le capacimètre. Il apparaît, sur cette courbe, que le matériau est fortement compensé jusqu'à 2 µm par les défauts dûs à l'implantation. Ceci est surprenant car, lorsqu'on se reporte au tableau III.1, la profondeur moyenne d'implantation ${}^{\rm L} R_{\rm p}$ est de 0,02 μm pour une énergie de 100 KeV. En outre les phénomènes de canalisation ont été éliminés, lors de l'implantation, en évitant que l'orientation du faisceau, par rapport au cristal, corresponde à une direction cristallographique de bas indice. On peut donc affirmer que la valeur mesurée de 2 µm ne correspond pas à la profondeur des pénétrations des ions implantés. La différence est due à l'inadaptation des mesures. C(V) dans le cas de zones fortement compensées [2]. Dans ce cas, la largeur de zone de déplétion est majorée tandis que la concentration de porteurs libres est différente de la concentration réelle : le dopage

- 60 -

B) couche de silicium implantée As[†] 100 Kev, irradiée laser libres dans des couches implantées (A) puis irradiées par faisceau laser (a à f) Figure 5.1 : Profils de concentration de porteurs (mu) × A) couche de silicium implantée As⁺ 100 Kev 0.4 s/cm² e) éch. 3 f) éch. 8 mω ¢ 2 L_D=0.37µm b) éch. c) éch. $0.45 \text{ s/cm}^2 \text{ d}$ éch. a) éch. 0.6s/cm² (γ) ∢ σ د م ر `` n(X)=4 10⁻¹⁴ at/cm⁻ ~ $L_{D}=0.3\mu m$ <u>6115</u> UUE 10¹⁴ 10¹⁵ 1018

initial est de 5 10^{14} at/cm³; le calcul nous donne 1.2 10^{14} at/cm³.

La caractérisation des défauts par technique DLTS a mis en évidence la présence des pièges E_1 , E_2 , E_4 , E'_4 , E_5 déjà observés dans les échantillons non recuits de la deuxième série (chapitre IV). Nous donnons, sur la figure 5.2, un spectre DLTS caractéristique des couches implantées non irradiées de la première série. Un nouveau piège E_a apparaît sur ce spectre.

La signature de ce piège est donnée sur la figure 5.3. Nous en déduisons une énergie d'activation $E_T = E_C - 0.32$ eV et une section de capture $\sigma_n = 2.5 \ 10^{-16} \ cm^2$. Ce défaut semble correspondre au niveau $E_C - 0.30$ eV observé par Evwaraye [3] lors d'études sur des couches de silicium dopées arsenic et irradiées aux électrons.

La comparaison entre les défauts présents dans les couches irradiées aux électrons et celles implantées à faible dose peut être justifiée par l'étude de Wang [4] concluant à la similitude des défauts créés par ces deux traitements.

Après l'étude de couches implantées, nous allons présenter, dans la partie suivante, les résultats obtenus dans le cas de couches implantées puis irradiées par faisceau laser de forte puissance.

5 - 2 ETUDE DE COUCHES DE SILICIUM IMPLANTEES ET IRRADIEES PAR FAISCEAU LASER.

Le recuit laser a été réalisé par un laser rubis pulsé, de longueur d'onde $\lambda = 0,69 \ \mu m$: la durée d'impulsion était de 15 ns. Les densités d'énergie étudiées sont 0.4, 0.45 et 0.6 J/cm². Sur le tableau 5.1, nous donnons la densité d'énergie du faisceau laser pour les échantillons étudiés. Pour homogénéiser le faisceau laser, un tube de quartz est généralement utilisé, son diamètre est choisi égal à celui du faisceau. La face d'entrée du tube est dépolie pour diffuser le faisceau incident qui se propage dans le tube par réflexions multiples [5]. Ce système n'a pas été utilisé lors de l'irradiation de nos échantillons ce qui explique la non reproductibilité pour des échantillons différents, irradiés avec la même énergie. D'autre part, la position de la diode par rapport à la zone traitée peut donner des résultats très différents pour une même énergie d'irradiation.

- 61 -





BUS

দ্র

N° échantillon	densité d'énergie J/cm ²
1.	0.6
2	0.45
3	0.4
6	0.6
7	0.6
8	0.4

<u>Tableau 5.1</u> : Densité d'énergie du faisceau laser pour les échantillons étudiés.

Nous nous attacherons, lors de l'étude de nos échantillons, à définir une tendance de l'effet laser en fonction de l'énergie incidente. A partir de cette première approche, nous tenterons de classer les échantillons en fonction de l'énergie effective du faisceau laser.

V.2.a) Profil de concentration des porteurs libres.

Les profils de concentration des porteurs libres des échantillons étudiés sont donnés sur la figure 5.1. Lorsqu'on compare ces profils à celui d'une couche implantée non irradiée laser (courbe A), nous remarquons une diminution de la compensation crééepar les défauts profonds. En effet, la concentration calculée en volume est identique au dopage initial et les zones explorées par la technique C(V) se rapprochent de la région implantée, repérée par une flèche sur la figure 5.1. Cependant, les profils de concentration calculés sont encore très différents de ceux obtenus, chapitre IV, dans le cas de recuits thermiques à des températures supérieures à 600°C (figure 4.10). La région implantée est encore fortement compensée après irradiation laser et ceci, quelle que soit l'énergie du faisceau.

La non-homogénéité du faisceau apparaît nettement sur cette figure : les courbes a, b, c correspondent à la même énergie du faisceau laser; elles devraient donc être identiques. Ceci se vérifie également pour les courbes 'e et f.

D'autre part, nous pouvons noter l'allure similaire des courbes e et b (échantillons 3 et 1) ce qui nous permet de supposer que l'effet laser est le même dans les deux cas.



Figure 5.3 (gauche et figure 5.4 (droite) : Signatures de pièges observés dans des couches implantées puis irradiées par faisceau laser. Comparaison avec les signatures des pièges observés lors du recuit thermique L'augmentation de la concentration de porteurs libres en volume, pour les courbes c et f, correspond à un courant inverse important. Ceci est caractéristique de diodes réalisées sur des couches de silicium irradiées laser pour des énergies supérieures à $1J/cm^2$ comme l'a reporté Kimerling [2]. Lorsqu'on se rapproche de la surface, la courbe f tend vers les courbes a et b. Nous pouvons supposer que l'échantillon 7 (courbe c, 0.6 J/cm^2) est celui où l'effet laser est maximum, dans la gamme d'énergies étudiées, tandis que l'échantillon 8 (courbe f, $0.4J/cm^2$) correspond à une diode réalisée sur une surface où le laser est très inhomogène.

Nous ne pouvons pas exploiter d'avantage ces courbes et nous allons approfondir la compréhension du recuit laser en étudiant, par technique DLTS, l'évolution des défauts en fonction de l'énergie d'irradiation.

V.2.b) <u>Caractérisation des défauts dans les couches implantées</u> et irradiées par faisceau laser.

Les spectres DLTS obtenus sur les échantillons implantés et recuits par irradiation laser sont composés de nombreux pièges dont la présence ne se manifeste généralement que par un épaulement sur un pic plus important. Nous avons reporté, sur les figures 5.3 et 5.4 les signatures des pièges caractérisés dans les échantillons recuits thermiquement : E_6 , E_5 , E_4 , E'_4 et E'_2 ont leur signature tracée sur la figure 5.3; celles de E_2 et E_1 sont données sur la figure 5.4. Nous avons reporté sur ces figures quelques points expérimentaux obtenus lors de l'étude de couches implantées et irradiées par faisceau laser.

Il apparaît que les pièges E_b , E_c , E_f , E_g , E_h et E_i correspondent respectivement aux pièges E_1 , E_2 , E_4 , E_4 , E_5 et E_6 du chapitre précédent.

Le point expérimental noté (1) est tiré d'une étude de Johnson [6] sur des couches implantées et guéries par laser continu pour un centre profond d'énergie d'activation $E_c = 0.56$ eV.

Le groupe de pièges, apparaissant, sur les figures 5.5 et 5.6 dans une gamme de températures comprises entre 140°K et 185°K a été difficile à caractériser à cause de la corrélation importante entre eux. A ces températures, la variation de capacité, après une impulsion de remplissage, n'est plus exponentielle et la technique DLTS perd de sa sensibilité (White [7]). Néanmoins, les signatures de la figure 5.3 ont été tracées, quand cela était possible, dans des conditions de polarisation telles

- 63 -

que le piège étudié était prédominant. La signature du piège E_a, présent avant irradiation, a été calculée à partir des mesures réalisées sur l'échantillon 3 (0.4 J/cm^2) car les spectres obtenus sur l'échantillon non irradié étaient trop bruités.Lorsqu'on étudie, sur la figure 5.3, 🔅 la position des points expérimentaux associés à E, on peut remarquer que les mesures réalisées sur l'échantillon 6 (0.6 J/cm²) ne coîncident pas avec la signature de Ea. Si nous traçons la signature de ce piège pour l'échantillon 6, nous trouvons la droite associée à E'_a sur la figure 5.3. L'énergie d'ionisation de E' est identique à celle de E mais la section de capture est différente ($E_T = E_c - 0.32 \text{ eV}$; $\sigma_n = 1.8 10^{-15} \text{ cm}^2$ au lieu de 2.5 10⁻¹⁶ cm². Les points notés ④ correspondent au piège E'₃ observé dans l'étude du recuit thermique pour une température de recuit égale à 500°C. Le même phénomène est observé pour le piège E_h qui, pour de faibles énergies d'irradiation, coincide avec le piège $E_1 (E_T : E_c - 0.19 \text{ eV}; \sigma_n = 3.5 10^{-14} \text{ cm}^2)$ tandis que pour l'énergie d'irradiation maximale (échantillon 7) nous observons un piège E'_b dont la signature est donnée figure 5.4. L'énergie d'ionisation est identique à celle de E₁ alors que sa section de capture est différente et égale à 1.10^{-14} cm².

La signature de E_e nous donne une énergie d'activation $E_T = E_c -0.34 eV$ et une section de capture $\sigma_n = 2.9 \ 10^{-16} \ cm^2$. Le point noté (2) correspond au centre profond d'énergie d'ionisation $E_c -0.36$ eV caractérisé par Kimerling [8]. Les points expérimentaux notés (3) sont associés au piège E_3 observé dans les mêmes conditions que les points notés (4).

La signature du piège $E_d (E_T = E_c - 0.28 \text{ eV}, \bar{\sigma}_n = 6.8 10^{-15} \text{ cm}^2)$ a été calculée à partir des spectres DLTS associés à l'échantillon 6. Les points associés aux autres échantillons sont assez dispersés. Ceci provient du recouvrement important de E_d avec E_a ou E'_a . Si on compare la signature de E_d avec celle de E'_2 , il apparaît que les deux pièges ne peuvent être associés. Il semblerait donc que E_d soit un défaut caractéristique de l'irradiation laser.

Enfin, considérons le comportement du piège E_c qui, pour de faibles énergies d'irradiation, correspond au niveau E_2 associé à la transition de l'état de charge de la dilacune de l'état (V-V)²⁻ à l'état (V-V)⁻. Si E_2 est présent dans un spectre, le niveau E_4 correspondant à la transition de l'état de charge de la dilacune de $(V-V)^-$ à $(V-V)^{\circ}$ doit apparaître. Cr, sur le spectre a de la figure 5.5, le niveau E_4 n'apparaît pas : nous avons donc deux types de piège apparaissant à la même température en technique DLTS; à faible énergie le pic E_c correspond à E_2 tandis qu'à des énergies plus élevées un nouveau piège E'_c apparaît. Ce défaut doit être probablement celui observé par F. Richou et G. Pelous [9] et par Bourgoin [10] dans des couches implantées guéries par recuit thermique à des températures supérieures à 600°C.

Nous avons récapitulé, dans le tableau 5.2, les différentes caractéristiques des pièges observés dans les couches implantées et irradiées par faisceau laser.

Après la détermination des caractéristiques électriques des défauts présents dans des couches implantées et irradiées par faisceau laser, nous allons nous intéresser à leur évolution en fonction de l'énergie incidente.

V - 3 EVOLUTION DES NIVEAUX PIEGES EN FONCTION DE L'INTENSITE DE FAISCEAU INCIDENT.

Les spectres DLTS reportés sur les figures 5.5 et 5.6 sont caractéristiques des différents échantillons étudiés.

L'inhomogénéité du faisceau observée lors de l'étude du profil de concentration apparaît aussi nettement sur la figure 5.5 où les échantillons étudiés sont irradiés avec une énergie identique. Les spectres a et b de la figure 5.6 devraient être semblables eux aussi puisqu'ils sont irradiés avec la même énergie. Nous pouvons donc conclure, en considérant également les résultats de l'étude du profil de concentration de porteurs libres, que le tableau 5.1 ne correspond pas à l'énergie effective du faisceau laser pour les régions où les diodes ont été réalisées.

Pour étudier l'évolution des défauts en fonction de l'énergie incidente nous devons, avant toute chose, établir une classification des échantillons en fonction de l'énergie effective d'irradiation. Nous avons vu qu'il était impossible, à partir des caractéristiques C(V), de déceler 'une variation de l'activité électrique des échantillons irradiés; ceci nous aurait permis de relier l'intensité du faisceau au taux d'activité électrique des ions implantés.

- 65 -





<u>Figure 5.7</u> : Evolution de l'amplitude des pics DLTS en fonction de l'énergie effective du faisceau incident



identité	pièges correspondants pour le recuit thermique	Energie d'activation (eV)	Section de capture cm ²	présence avant irradiation laser X = OUI
Ea		E _c -0.32	2.5 10 ⁻¹⁶	X
E'a	Е' <mark>3</mark>	E _c - 0.32	1.8 10 ⁻¹⁵	
Е _р	E ₁	E _c -0.19	3.5 10 ⁻¹⁴	X
E'b		E _c - 0.19	1 10 ⁻¹⁴	
Ec	E ₂	$\dot{E}_{c} = 0.22$	5 10 ⁻¹⁶	X
Ed		E _c -0.28	6.8 10 ⁻¹⁵	
Ее	E ₃	E _c -0.34	2.9 10 ⁻¹⁶	
Ef	E4	E _C -0.42	4 10 ⁻¹⁵	X
Eg	Е' <mark>4</mark>	E _c - 0.42	6 10 ⁻¹⁶	X
E _h	E ₅	E _c -0.45	2 10 ⁻¹⁶	x
E _i	E ₆	E _c - 0.58	4.2 10 ⁻¹⁴	

TABLEAU 5.II

Tableau récapitulatif des caractéristiques des pièges observés dans les couches implantées puis irradiées par faisceau laser.



- 66 -

Pour opérer cette classification, seuls les spectres DLTS sont utilisables. Nous aveces alors émis une hypothèse dont va dépendre l'interprétation de l'effet du recuit laser. Cette hypothèse ne peut être vérifiée qu'en moyennant les résultats obtenus sur un grand nombre d'échantillons irradiés par faisceau laser ou en utilisant un faisceau laser dont on est sûr de l'homogénéité.

Nous avons pris comme référence le niveau E_f (paire lacune-arsenic) et nous supposons que le taux de guérison de E_f est proportionnel à l'énergie du faisceau laser incident.

Nous supposons donc que les mécanismes de guérison de $E_{f'}$ dans le cas du recuit laser, sont identiques à ceux du recuit thermique.

Sur la figure 5.7, la diminution de l'amplitude des pics DLTS, associés à $E_{f'}$ impose une classification des échantillons à laquelle nous faisons correspondre une énergie laser croissante dans le sens positif des abscisses. Nous avons reporté également, sur la figure 5.7, la variation d'amplitude des pics les plus importants.

Nous allons interpréter et discuter, dans la prochaine partie, les résultats expérimentaux que nous venons de présenter.

V - 4 DISCUSSION

Le but de cette étude était d'étudier la nature des défauts présents dans des couches de silicium implantées et irradiées par un faisceau de grande puissance et de déterminer si leur origine était due à l'implantation ionique ou à l'irradiation laser. Pour répondre à cette question nous avons étudié les défauts présents dans des couches implantées guéries par recuit thermique. Nous les avons comparé à ceux présents dans les couches implantées puis irradiées par faisceau laser.

Il apparaît que tous les défauts présents dans les couches implantées guéries par recuit thermique sont présents dans les échantillons implantés puis irradiés par faisceau laser. Seul, le piège E'₂, caractéristique du recuit thermique, n'a pu être associé à un défaut observé par irradiation laser. D'autre part, le piège E_d , d'énergie d'ionisation E_c -0,28 eV, est le seul piège dont la concentration croît pour des énergies du faisceau les plus grandes (figure 5.7). E_d semble être un piège caractéristique du recuit laser.

- 67 -



Si nous nous reportons à la figure 5.7, l'évolution des amplitudes, proportionnelles à la concentration de chaque défaut, nous amène à définir un premier seuil d'énergie (E_{S1}) dont la valeur se situe dans l'intervalle défini par les échantillons 1 et 8. Ce premier seuil en énergie correspond à une variation rapide de la guérison de la dilacune et à un maximum de concentration des défauts associés au niveau E_i . De plus, c'est dans cet intervalle que le piège E_a disparaît et qu'apparaît E'_a . Ceci justifie l'expression "seuil d'énergie".

Nous ne pouvons définir d'avantage ce seuil en énergie, mais nous pouvons noter que l'existence de E_{S_1} n'implique pas une discontinuité dans l'évolution des défauts car les courbes associées à E_1 et E_f sont continues.

Sur cette figure, nous remarquons que tous les défauts, sauf E_{p} , guérissent pour l'énergie d'irradiation correspondant à l'échantillon 7. Les pièges E'_b et E'_c, non représentés sur cette figure, ne sont apparus que pour l'étude de cet échantillon. Nous avons vu cependant que E'_c ne pouvait être caractéristique du recuit laser puisqu'il est observé dans le cas du recuit thermique classique.

Nous pouvons donc définir un second seuil d'énergie E_{S_2} , correspondant à l'énergie d'irradiation effective de l'échantillon 7 pour lequel les défauts observés dans le cas du recuit thermique guérissent. Cependant, nous avons vu que les ions implantés ne sont pas encore actifs électriquement pour cette valeur d'énergie.

Nous avons montré, dans le chapitre IV, que la guérison de couches implantées par un recuit thermique s'opérait par la formation de défauts complexes résultant de l'agglomération des défauts primaires. La présence de ces défauts complexes dans des couches implantées puis irradiées laser nous amène à penser que les mécanismes de guérison sont identiques dans les deux cas. Nous devons préciser, à nouveau, que les résultats présentés ici ont été obtenus sur des couches non amorphisées pendant l'implantation. Les études menées jusqu'à ce jour sur le recuit laser ont été systématiquement réalisées sur des matériaux amorphisés lors de l'implantation. Les mécanismes de guérison des couches amorphes ou non amorphes dans le cas du recuit laser doivent présenter les mêmes différences que dans le cas du recuit thermique : épitaxie sous phase solide (ou liquide) dans le cas des couches amorphes ; agglomération de défauts de types lacunaires ou intersticiels pour des zones implantées faiblement perturbées.

- 68 -

BIBLIOGRAPHIE

1.	CORBETT, BOURGOIN, MOONEY
	Defects studies in silicon
	Radiation effects in semiconductors
	Dubrovnik (1976) série Nº 31.
2.	Conclusion analogue à celle de Kimerling dans Proc. Conf.
	"Lascr annealing" Boston Nov. (1979).
3.	EVWARAYE
	Applied Physics letter
	Vol. 29. N°8. Oct. 76.
4.	WANG
	Primary defects in low fluence ion implanted silicon
	Appl. Phys. Letters 36(1) 1980.
5.	J.F. PERAY
	Thèse 3° cycle Paris VI, Dec. (1980).
6.	JOHNSON
	Conference "Laser annealing" 1978
	AIP conference Proc. Nº 50 (1979). p. 550.
7.	WHITE
	J. Phys. C-12 4833 (1979).
8.	KIMERLING même référence que [6] p. 543
9.	RICHOU, PELOUS, LECROSNIER
	Appl. Physics Letters Vol. 31 N° 8 (1977).
10.	BOURGOIN, KRINIKY
,	Applied Physics Letter 18 (1979). p. 275.

- 69 -

.

CONCLUSION

Notre étude consistait à caractériser, par méthodes capacitives, les défauts présents dans des couches de silicium implantées pour des ions Arsenic puis irradiées par un laser pulsé de grande puissance. A la différence des autres recherches sur ce sujet, la dose d'atomes implantés était insuffisante pour rendre amorphe le cristal.

Pour identifier les défauts présents, après irradiation laser, dans des couches implantées, nous avons d'abord étudié la guérison des défauts dûs à l'implantation par recuit thermique classique. Nos résultats sont en accord avec les études de caractérisation des défauts dans des couches de silicium implantées avec d'autres impuretés du groupe V. La guérison, par recuit thermique, de couches implantées mais non amorphisées correspond, en technique DLTS, à la disparition des pics associés aux défauts simples telles que la dilacune ou les paires lacune-impureté et à l'apparition de pics associés à des défauts complexes composés d'amas de lacunes ou d'intersticiels pour des températures de recuit élevées.

L'étude des défauts présents dans des couches implantées puis irradiées par laser pulsé a montré que tous les pièges majoritaires observés après recuit thermique étaient présents également après irradiation laser de faible énergie.

Cette étude a révélé, d'autre part, l'inhomogénéité du faisceau laser incident. Pour suivre l'évolution des pièges en fonction de l'énergie du faisceau, nous avons dû classer les échantillons étudiés en fonction de l'énergie effectivement reçue par la région où la diode était réalisée. Pour effectuer ce classement, nous avons supposé que l'énergie effectivement reçue était corrélée au taux de guérison de la paire lacune-arsenic : plus l'énergie est élevée plus la guérison est importante. A partir de cette hypothèse, l'évolution des pièges en fonction de l'énergie effective du faisceau a été étudiée et a permis de mettre en évidence deux seuils en énergie. Le premier correspond à une variation rapide de la guérison du défaut associé à la paire lacune-Arsenic, à la disparition du piège E_a ($E_c = 0.32 \text{ eV}$) qui se transforme en E'_a de même énergie d'ionisation mais de section de capture différente et au maximum de concentration du piège E_i ou E_6 ($E_c = 0.58 \text{ eV}$) associé à un défaut complexe lacunaire. Le second seuil, plus élevé les énergie, correspond à une guérison complète des défauts observés lors du recuit thermique. Deux nouveaux pièges E'_b et E'_c ($E_c = 0.19 \text{ eV}$) apparaissent, leurs énergies d'activation sont semblables à celles des pièges E_b et E_c présent avant recuit mais dont les sections de capture sont différentes. Un troisième piège E_d , déjà présent pour de faibles énergies d'irrádiation devient prépondérant. Nous pensons que ce piège est caractéristique du recuit laser alors que E'_c semble correspondre à un piège déjà observé dans des couches implantées guéries à des températures supérieures à 700°C.

Il semble donc que les mécanismes de guérison, dans le cas d'un recuit laser, soient très proches de ceux du recuit thermique. Il faut noter cependant, que quelle que soit l'énergie du faisceau laser étudiée, l'activité électrique du matériau, après irradiation était très faible.

Dans ce cas, les méthodes de caractérisation capacitives sont moins sensibles. Elles permettent, cependant, d'obtenir des résultats qualitatifs très intéressants.

Les problèmes à résoudre consistent à donner une interprétation physique des seuils d'énergie observés. Cette étude peut être réalisée en élargissant le domaine d'énergie laser étudiée et particulièrement pour des énergies plus intenses.



- 71 -